

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

Daniela Gava Citadin

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
POLIESTIRENO EXPANSÍVEL A PARTIR DA
RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE
POLIESTIRENO EXTRUSADO PÓS- CONSUMO**

Florianópolis - SC

2007

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

Daniela Gava Citadin

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
POLIESTIRENO EXPANSÍVEL A PARTIR DA
RECICLAGEM DE EMBALAGENS 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. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Co-orientador: Prof^ª. Dr^ª. Mara Gabriela Novy Quadri

Florianópolis - SC

2007

**“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL A
PARTIR DA RECICLAGEM DE EMBALAGENS DE POLIESTIRENO EXTRUSADO
PÓS-CONSUMO”**

Por

Daniela Gava Citadin

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
Orientador

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Coordenador do CPGEA

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus

Prof. Dra. Alcilene Rodriguez Monteiro Fritz

Dr. Ariovaldo Bolzan

Dra. Mara Gabriela Novy Quadri

Florianópolis, 14 de novembro de 2007.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Durci e Salete pelo exemplo de luta, caráter e honestidade; além de todo apoio, amor, carinho e compreensão recebido; como também pelo crédito que sempre depositaram em mim.

Ao meu orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado, pela oportunidade, confiança e ajuda que fizeram deste trabalho realidade.

À minha co-orientadora Mara, pela ajuda e compreensão.

Ao Laboratório de Controle de Processos, pela infra-estrutura disponibilizada no desenvolvimento das atividades necessárias para a realização deste trabalho.

À Termotécnica Ltda., pelo fornecimento dos reagentes.

À Resume Reciclagem, pela captação e fragmentação do material reciclável utilizado.

Aos colegas do LCP e em especial à Patrícia, Thaís e Cristiane pela grande ajuda e dedicação nos experimentos, mesmo nas horas mais inoportunas. Ao Ronny, Rafael Arioli, Rodrigo e Letícia pela colaboração com seus conhecimentos.

Ao bolsista de iniciação científica Wagner, pela amizade e pela ajuda com os experimentos e análises, mesmo nos dias e horário mais inoportunos.

Às amigas da Melissa, Alessandra, Magda, Ledir, Rafael Dias, André, Alex e Júlio que tornavam o dia a dia no LCP melhor.

Às amigas Dilma, Ana, Déia, Cláudia, Carol, Aziza e Dani pela força nos momentos difíceis.

À todos meus familiares em especial aos meus irmãos Andrey e Murilo pelo amor e carinho e compreensão, aos meus tios Tito e Jurema pelo carinho e dedicação e a minha prima Elaine que disponibilizou do seu tempo a me ajudar e escutar. Muito obrigada!

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

RESUMO

A indústria de polímeros foi um dos setores que apresentaram as maiores taxas de crescimento no mundo nos últimos anos, principalmente na produção de materiais plásticos descartáveis destinados à embalagem de alimentos. A descartabilidade dessas embalagens 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 poliestireno extrusado (XPS) vem sendo muito utilizado como material de embalagem para alimentos e, devido ao seu não reaproveitamento, o volume desse polímero tem crescido nos locais de deposição de resíduos urbanos. Neste trabalho, foi realizado um estudo da viabilidade técnica e econômica da reciclagem do XPS pós-consumo, sendo este reintroduzido no processo de produção de poliestireno expansível (EPS) nas porcentagens de 0%, 5% e 10%. Dentro deste contexto, as partículas formadas foram caracterizadas através de análises microbiológicas e morfológicas. Os resultados obtidos mostraram que o polímero resultante do processo possui uma massa molar e uma distribuição do tamanho de partícula semelhante ao poliestireno expansível comercial, o que torna apto sua utilização.

ABSTRACT

The polymer industry was one of the sectors that presented the biggest rates of growth in the world in the last years, mainly in the production of dismissable plastic materials destined the food packing. The disposable of these packings, is one of the factors that have motivated researchers, governmental organizations and industries of the sector in the search for technologies that promote the adequate destination to the packings after consumption also, the emergent necessity of the environment conservation conservation. The extruded polystyrene (XPS) comes widely being used as material of packing for foods and, its not reused the volume of this polymer has grown as a urban residues. In this work a study of viable technique and economic of the recycling of the XPS after consumption, being this material reintroduced in the process of expandable polystyrene production (EPS) was carried out, in the percentages of 0%, 5% and 10%. Inside of this context the formed particles had been characterized through microbiological and morphologic analyses. The results had shown that the resultant polymer of the process have a molar mass and a particle size distribution is similar particle to commercial expandable polystyrene, that becomes apt its use.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição da receita líquida de vendas de embalagens por tipo de material, no Brasil, em 2006.	20
Figura 2.2 - Simbologia para a identificação dos principais polímeros recicláveis.	23
Figura 2.3 - Fluxograma do processo de polimerização em suspensão do estireno.	36
Figura 2.4 - Esquema genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão.	44
Figura 3.1 - Esquema da unidade experimental A.	65
Figura 3.2 - Detalhes do reator de vidro.	66
Figura 3.3 - Esquema da unidade experimental B.	68
Figura 3.4 - Detalhe do reator da Unidade experimental B.	69
Figura 3.5 - Viscosímetro Ubbelohde.	71
Figura 3.6 - Fluxograma das análises microbiológicas.....	73
Figura 4.1 - Distribuição do tamanho de partículas em função dos diferentes percentuais de XPS adicionados.....	79
Figura 4.2 - Diâmetro médio de Sauter das partículas com o aumento da porcentagem de XPS.	81
Figura 4.3 - Dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, para 0%, 5,0% e 10% de XPS.	81
Figura 4.4 - Micrografias das partículas de EPS com 0%, 5% e 10% de XPS, conseqüentemente, expandidas. Ampliação de 150.....	88

Figura 4.5 - Micrografias das partículas de EPS com 0%, 5% e 10% de XPS, conseqüentemente, não expandidas. Ampliação de 250x.....89

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Formulações aplicadas no estudo.	62
Tabela 3.2 – Série de peneiras utilizada nos experimentos.....	70
Tabela 3.3 – Testes realizados.....	73
Tabela 4.1– Reagentes e parâmetros reacionais da polimerização do estireno na presença de XPS.....	78
Tabela 4.2 – Massa molar média do EPS produzido com diferentes porcentagens de XPS.....	83
Tabela 4.3 – Comparativo do crescimento bacteriano nas amostras.....	84
Tabela 4.4 – Comparativo do crescimento fúngico nas amostras.	85
Tabela 4.5 – Resultados das análises de cromatografia gasosa dos polímeros produzidos com diferentes porcentagens de XPS.....	86

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)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APET	poli(tereftalato de etila) amorfo
BOPP	polipropileno biorientado
BPO	peróxido de benzofla
DTP	Distribuição do Tamanho de Partículas
EPS	poliestireno expansível/expandido
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
GPPS	poliestireno de propósito geral
HIPS	poliestireno de alto impacto
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , União internacional para a química pura e aplicada
LCH	<i>Long Chain Hypothesis</i> (hipótese da cadeia longa)
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
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)
PVP	poli(pirrolidona vinílica)
XPS	poliestireno extrusado
WEPS	<i>Water Expandable Polystyrene</i>

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	10
INTRODUÇÃO.....	10
CAPÍTULO II.....	14
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS	14
2.1.1 <i>Polímeros utilizados para embalagens</i>	16
2.1.2 <i>Mercado brasileiro das embalagens</i>	19
2.2 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	21
2.2.1 <i>Reciclagem do EPS e XPS</i>	24
2.2.2 <i>Legislação para o uso de embalagens recicladas</i>	26
2.3 PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO (PS)	28
2.3.1 <i>Histórico</i>	28
2.3.2 <i>Produção do Estireno</i>	30
2.3.3 <i>Polimerização do Estireno em Suspensão</i>	31
2.3.4 <i>Mecanismo Cinético da Polimerização em Suspensão do Estireno</i>	37
2.3.5 <i>Fenômenos Cinéticos Relacionados à Difusão</i>	40
2.4 PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL (EPS)	43
2.5 CARACTERIZAÇÃO DO EPS PRODUZIDO.....	46
2.5.1 <i>Distribuição do Tamanho de Partículas</i>	46
2.5.2 <i>Massa Molar Média Ponderal - Viscosimetria</i>	50
2.5.3 <i>Análise de Monômero Residual por Cromatografia Gasosa</i>	51
2.6 AGENTES DE EXPANSÃO UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DO EPS	52
CAPÍTULO III.....	61

MATERIAL E MÉTODOS	61
3.1 REAGENTES	61
3.2 MATERIAL PÓS-CONSUMO RECICLÁVEL	62
3.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS	63
3.3.1 <i>Unidade Experimental A</i>	63
3.3.2 <i>Unidade Experimental B</i>	66
3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE PARA A CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	69
3.4.1 <i>Distribuição do Tamanho de Partículas</i>	69
3.4.2 <i>Massa Molar Média Ponderal - Viscosimetria</i>	71
3.4.3 <i>Análise Microbiológica</i>	71
3.4.4 <i>Análise de Monômero Residual – Cromatografia Gasosa</i>	74
3.4.5 <i>Morfologia do Poliestireno Expansível Produzido - MEV</i>	74
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	76
4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NA MASSA MOLAR MÉDIA DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL	82
4.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DAS PARTÍCULAS FORMADAS	84
4.4 AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO.....	86
4.5 MORFOLOGIA DO EPS OBTIDO	87
4.6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR DO PROCESSO DE RECICLAGEM NA PRODUÇÃO DE EPS.....	90
CAPÍTULO V	92
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	92
REFERÊNCIAS.....	95

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O crescente consumo dos materiais plásticos traz consigo o aumento dos resíduos gerados devido ao aumento de produção, consumo e transporte. Em decorrência deste crescimento, surgem os problemas relacionados ao meio ambiente. Simultaneamente ao aumento do lixo produzido, estão cada vez mais caras, raras e distantes as alternativas para disposição do lixo em aterros. A incineração, cujos custos são muito elevados, apresenta os percalços de suas desagradáveis e nocivas emissões de gases poluentes. A poluição ambiental decorrente da disposição final dos resíduos provoca no planeta, a princípio, graves desequilíbrios e danos à saúde pública. Então, como tendência a médio e longo prazo, verifica-se a inviabilidade da vida.

A indústria de materiais plásticos tem um papel importante na economia moderna, ela está presente em diversos segmentos como, alimentício, cosmético, farmacêutico, limpeza e higiene, automobilístico, construção civil, entre outros. No ramo alimentício, os plásticos estão presentes principalmente nas embalagens. Essas por sua vez são formadas de diversos polímeros, entre eles, poliestireno (PS), polipropileno (PP), polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinila (PVC), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). As embalagens se constituem parte importante no processamento de alimentos. Além de atuarem como barreira entre o alimento e o meio externo, geralmente não interferindo nas características dos produtos, interagem e melhoram as condições do alimento embalado.

O poliestireno (PS) é um dos materiais plásticos mais utilizados na fabricação de utensílios domésticos rígidos como material isolante, no acondicionamento de equipamentos, embalagens de alimentos, entre outras. Isto se deve ao fato desse polímero ser inodoro, inerte, ter propriedades como barreira a vapor de água e umidade e, relativamente, baixo custo. O PS possui inúmeras aplicações no ramo das embalagens, podendo ser utilizado na forma de filmes, bandejas de carnes e frios, copos, pratos, caixas conservadoras para armazenamento, entre outras.

O problema do descarte das embalagens fabricadas a partir de polímeros tem preocupado os órgãos governamentais, bem como as indústrias e os pesquisadores, incentivando-os na busca de novas alternativas para o destino final dessas embalagens. Uma das alternativas é o desenvolvimento de processos de reciclagem desses materiais poliméricos. A reciclagem de poliestireno expandido pós-consumo, bem como as metodologias para o seu adequado tratamento estão disponíveis e vêm sendo praticadas (ABRAPEX, 2007). A reciclagem de embalagens produzidas com poliestireno extrusado (XPS), também conhecido como espuma de poliestireno, utilizado na produção de bandejas de alimentos, foram estudadas por Oliveira (2006). Com este estudo foi comprovada a eficácia do processo de reciclagem de embalagens de XPS pós-consumo na produção de poliestireno. Nos estudos de Oliveira (2006) não foi incluído a produção de o poliestireno expansível (EPS).

A partir da contextualização discorrida anteriormente, o presente trabalho tem como objetivo principal produzir e caracterizar o EPS a partir da reciclagem de embalagens de alimentos de XPS pós-consumo.

Além disso, os objetivos específicos do estudo compreendem:

- avaliar microbiologicamente as partículas de EPS formadas com o XPS pós-consumo;

- caracterizar morfologicamente o produto final e comparar com o EPS puro (sem XPS pós-consumo);
- avaliar preliminarmente os aspectos econômicos do uso de embalagens de XPS para a fabricação do EPS;
- avaliar com auxílio do microscópio eletrônico de varredura as células de EPS formadas (com e sem expansão).

A partir de tais objetivos destaca-se a importância desse estudo que se justifica pela necessidade de averiguar as possíveis incorreções das normas atuais. Verifica-se que a reciclagem de embalagens de alimentos extrusados pós-consumo fabricados com poliestireno, quando realizada *in situ*, ou seja, na própria reação, é possível, pois o estireno apresenta elevada capacidade de solubilizar seus polímeros. Entretanto, industrialmente isso não é uma prática comum, devido às restrições impostas pela legislação vigente para a reciclagem de materiais plásticos que irão entrar em contato direto com o alimento. Também existem barreiras tecnológicas apresentadas pelas características intrínsecas da reação de obtenção de poliestireno expansível.

Neste trabalho são discutidas as restrições impostas pela legislação e é mostrado que as condições de processo e as características dos reagentes utilizados favorecem a obtenção de embalagens isentas de contaminação mesmo quando o material destinado à reciclagem apresenta elevado grau de contaminação.

Em relação às barreiras tecnológicas, o domínio de todo o ciclo operacional e o adequado ajuste dos parâmetros de processo permite que a reciclagem *in situ* das embalagens pós-consumo seja realizada com segurança e sem comprometimento da qualidade do produto final. Adicionalmente, a reciclagem *in situ* apresenta vantagens econômicas, conforme ficou demonstrado através dos resultados alcançados, que podem ser um diferencial competitivo para as empresas que atuam no setor. Além disso, pode incrementar a economia pela geração

de uma nova cadeia de negócio e também promover a inclusão social, pois eleva o número de produtos possíveis de reciclagem que os catadores e cooperativas de recicladores possuem como alternativa para elevar suas rendas.

Outros benefícios sociais e econômicos diretos e indiretos também são obtidos, como a redução dos problemas nos aterros sanitários e dos volumes transportados pelas empresas que realizam a coleta de lixo doméstico, o que impacta diretamente na economia dos municípios e, conseqüentemente, dos seus cidadãos.

Para a facilidade de apresentação, este documento está dividido em 6 capítulos, sendo este o primeiro onde está apresentada uma introdução ao trabalho realizado. O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura, com ênfase no assunto da dissertação. No capítulo 3 estão detalhados os equipamentos, materiais e procedimentos utilizados para a realização deste trabalho. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos juntamente com uma discussão crítica e também uma avaliação econômica da viabilidade da reciclagem *in situ* de embalagens de alimentos produzidas com XPS para a produção de EPS, bem como os aspectos tecnológicos envolvidos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros. Por fim, no capítulo 6 a relação dos trabalhos disponíveis na literatura e que serviram de embasamento para o desenvolvimento desta dissertação.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em seis seções. A primeira apresenta aspectos relacionados as embalagens plásticas utilizadas para acondicionar alimentos. A segunda seção abrange informações sobre a reciclagem de materiais poliméricos. A terceira e quarta parte evidencia a produção de poliestireno e poliestireno expansível, respectivamente. A quinta seção apresenta algumas métodos de caracterização do poliestireno expansível e por fim, na sexta seção, uma breve explanação sobre alguns agentes de expansão utilizados na produção do EPS.

2.1 EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA ALIMENTOS

As primeiras "embalagens" surgiram há mais de 10.000 anos e serviam como simples recipientes para beber ou estocar. Esses primeiros recipientes, como cascas de coco ou conchas do mar, usados em estado natural, sem qualquer beneficiamento, passaram com o tempo a ser obtidos a partir da habilidade manual do homem (BENZI, 1993).

A primeira matéria-prima usada em maior escala para a produção de embalagens foi o vidro, por volta do primeiro século depois de Cristo. No início do Século XIX, apareceram as latas, logo depois, devido à alta do preço da folha-de-flandres surgiu o alumínio. Após a 2ª Guerra Mundial, embalagens de papel e papelão entraram no mercado pois estas permitiam que os produtos alimentares fossem transportados dos locais de produção para os centros consumidores, mantendo-se estáveis por longos períodos de estocagem. O desenvolvimento

do plástico, como material para embalagens, também surgiu no imediato pós-guerra. As resinas plásticas, como polietileno, poliéster, polipropileno, poliestireno, entre outros, ampliaram o uso dos invólucros transparentes, iniciado na década de 20 com o celofane, permitindo a oferta de embalagens numa infinidade de formatos e tamanhos.

A indústria de embalagens plásticas cresceu a partir dos anos 60. Dos anos 70 até os dias atuais, a indústria brasileira de embalagem vem acompanhando as tendências mundiais produzindo embalagens com características especiais como o uso em fornos de microondas, tampas removíveis manualmente, proteção contra luz e calor e evidência de violação (ABRE, 2004).

A embalagem tem mudado os hábitos dos consumidores em todo o mundo. Uma das maiores provas disso é a substituição de todo o arsenal de ferramentas especiais e sacolas, que as pessoas utilizavam em suas casas e levavam quando iam às compras, pelo simples ato de pegar um produto pré-embalado e levá-lo para casa (ABRE *apud* OLIVEIRA, 2006).

As principais funções das embalagens são conter, informar, vender e proteger o produto desde a sua fabricação até a utilização pelo consumidor. Além disso, elas devem preservar o alimento o qual acondiciona, atendendo então as necessidades do mercado consumidor (OLIVEIRA, 2006).

A indústria de embalagens plásticas atualmente classifica como rígidas ou flexíveis as embalagens quanto a sua estrutura. As rígidas são produzidas com os polímeros PEAD, PP, PVC, PET e podem ser encontradas sob a forma de garrafas, frascos, bandejas e caixas. As flexíveis são todas aquelas que não são rígidas. Segundo a Associação Brasileira de Embalagens Flexíveis – ABIEF, o balanço do setor divulgado pela entidade no início de fevereiro para o consumo de resinas termoplásticas, no ano de 2006 foi 4,68 milhões de toneladas, 12,63% a mais que em 2005.

Os principais polímeros utilizados na fabricação de filmes flexíveis são, por exemplo, celulose, polietileno, polipropileno, poliéster, entre outros. Os filmes monocamadas dominam o cenário de embalagens flexíveis para alimentos. Esses filmes são utilizados para embalar 40% em peso da produção das principais categorias de alimentos embaladas por flexíveis. Os filmes laminados embalam 25%, filmes coextrusados 5% e outros materiais 30% (OLIVEIRA *apud* 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 contra condições ambientais e contra a tensão proveniente do transporte e distribuição. Os requerimentos para proteção dos alimentos no Brasil são mais críticos em função do seu clima tropical com sua temperatura alta, umidade relativa e sua extensão continental que implica em períodos longos e estrutura pobre das estradas brasileiras que aplicam alta tensão mecânica durante o transporte.

2.1.1 POLÍMEROS UTILIZADOS PARA EMBALAGENS

Os principais polímeros utilizados para embalagem de alimentos são: poli (tereftalato de etila) (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (cloreto de vinila) (PVC), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) (MDIC, 2005).

O PET é um poliéster termoplástico, com o qual se produz o melhor e o mais resistente plástico para a fabricação de garrafas e embalagens de água, sucos, refrigerantes, óleos entre outras aplicações (ABPET, 2005). Entre as suas principais características destacam-se a baixa densidade, a transparência, o alto brilho, a sua boa *performance* em diferentes *designs*, a segurança, a facilidade de moldagem, além de proporcionar uma alta

resistência mecânica e química. Possui ainda uma excelente barreira a gases e odores (SILVA e MIRANDA, 2003). O consumo deste polímero é equivalente ao de uma *commodity* (MDIC, 2005).

O PP possui um grande número de aplicações, entre os quais se incluem as que utilizam os copolímeros e os compostos. É bastante utilizado na indústria alimentícia por sua capacidade em conservar o aroma, ser inquebrável, transparente, brilhante, rígido e resistente a mudanças de temperatura (PANORAMA SETORIAL, 2000). O mercado de PP sempre aponta novidades como o polipropileno biorientado (BOPP) transparente do tipo torção (*twist*) para balas de goma tipo americano, cujas alternativas são o celofane e o filme “blow” de PP. A aplicação do BOPP para embalagens individuais de cereais em barras e de doces ou sacos laminados de *pet food*, vem crescendo acentuadamente (PLÁSTICOS EM REVISTA, 2000c).

O PS, em função do seu baixo custo, é um dos materiais plásticos mais utilizados na fabricação de utensílios domésticos rígidos, como material isolante, no acondicionamento de equipamentos, embalagens de alimentos entre outras. Existem alguns tipos de PS, dentre estes se destacam, o poliestireno de propósito geral (GPPS), o poliestireno de alto impacto (HIPS), poliestireno expansível (EPS), poliestireno orientado (OPS) e o poliestireno extrusado (XPS). A seguir estão citadas características importantes segundo alguns autores:

- O GPPS é um homopolímero amorfo e incolor, comercializado sob a forma de grânulos transparentes. Entre suas características estão as excelentes propriedades ópticas, a rigidez e a boa resistência mecânica (OLIVEIRA, 2006) .
- O HIPS é um copolímero modificado com um elastômero para melhorar as propriedades mecânicas, entre as quais a resistência ao impacto e a boa estabilidade dimensional. Seus grânulos são opacos (OLIVEIRA, 2006) .

- O EPS é usado em isolamento de embalagens industriais e em aplicações que exigem resistência à compressão. Essa resina termoplástica tem grande uso no mercado de descartáveis, podendo também ser aplicada nos segmentos de eletrônica, automobilístico e alimentício (COSTA, 2006).
- O OPS é fabricado a partir do GPPS, sendo normalmente utilizado em bandejas termoformadas, tampas e caixas com aplicação para o acondicionamento de alimentos. Possui excelente transparência, pouco 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 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/m³. O XPS tem sua aplicação mais evidenciada em embalagens termoformadas, como as de ovos, carne bovina, frango, alimentos pré-prontos, embalagens para lanches, copos, etc. (WELSH, 2003).

Entre os produtos que são fabricados com PS estão os potes para iogurtes, sorvetes, doces, frascos, bandejas de supermercados, geladeiras (parte interna da porta), pratos, tampas, aparelhos de barbear descartáveis, brinquedos e outros (MDIC 2005).

O PVC é um termoplástico com propriedades de baixo custo, elevada resistência a chama pela presença do cloro e processamento que demanda cuidado. Seu monômero é um

potente cancerígeno, devendo haver controle do teor residual que permanece no polímero, particularmente em aplicações em que o polímero vai entrar em contato com alimentos. O plastificante (aditivo usado para tornar o polímero mais flexível) a base de ftalatos também são considerados cancerígenos. Os ecologistas vêm promovendo ampla campanha para banir o uso do PVC.

O PEAD é o termoplástico com maior número de produtores no Brasil (ABRE, 2007). Seu principal segmento de aplicação no Brasil é o de filmes destinados à produção de sacolas de supermercados e sacos picotados em rolos (MDCI, 2005).

O PEBD foi o primeiro termoplástico produzido no Brasil, em 1958. Sua principal aplicação do PEBD é em filmes flexíveis, utilizados por máquinas de empacotamento automático, com destaque para os filmes destinados ao empacotamento de alimentos. Possui propriedades como: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. É pouco solúvel em solventes polares como alcoóis, ésteres e cetonas. Sua permeabilidade a água é baixa quando comparada a de outros polímeros (COUTINHO *et al.*, 2003).

O PEBDL apresenta taxa de crescimento de demanda superior ao dos demais polietilenos. Ele é utilizado em mistura com o PEBD, tendo crescido recentemente, de forma significativa, o teor de PEBDL na mistura. As principais vantagens do PEBDL são suas características de impermeabilidade à água e soldabilidade, daí sua aplicação no empacotamento de alimentos (ABRE, 2007).

2.1.2 MERCADO BRASILEIRO DAS EMBALAGENS

Conforme estudo realizado pela FGV - RJ para a ABRE (2007), a indústria de embalagens, em 2006, teve um faturamento de R\$ 31,969 milhões, aumento de 2,13% em

relação ao ano anterior, valor que corresponde a 1,53% do PIB brasileiro no período. A estimativa para 2007, é que o faturamento seja superior ao registrado em 2006 e que a produção cresça entre 1% e 2%. A figura 2.1 mostra a distribuição da receita líquida de vendas de embalagens por tipo de material.

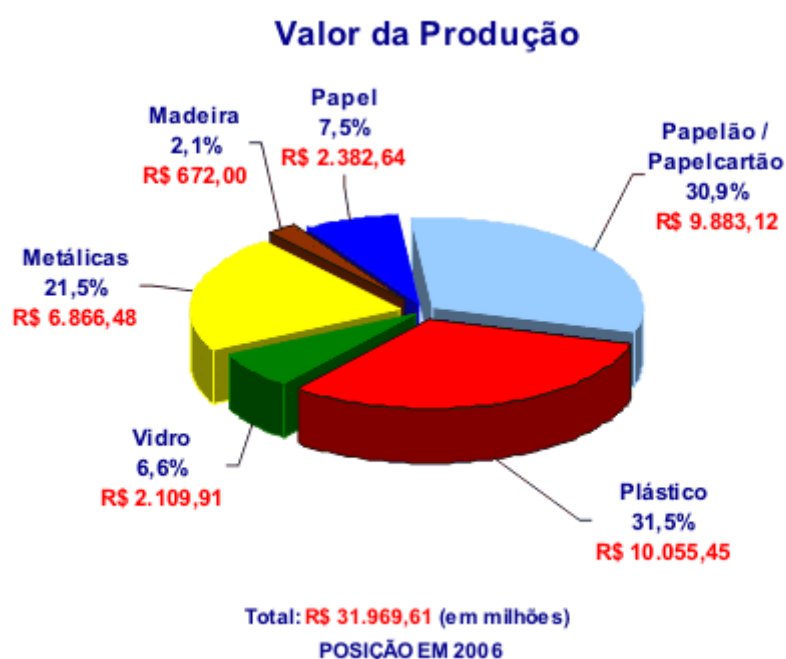


Figura 2.1 - Distribuição da receita líquida de vendas de embalagens por tipo de material, no Brasil, em 2006. Fonte: ABRE (2006).

As exportações diretas tiveram crescimento de 23,54% em comparação a 2005 com faturamento de US\$ 376,741 milhões. Já as importações de embalagens vazias tiveram um aumento de 31,31%, com desempenho de 66,4% para indústria de plásticos e 17,5% para os metais. A balança comercial do setor continua com superávit, sendo US\$ 376,741 milhões de exportação em 2006 contra US\$ 291.660 milhões de importação (ABRE, 2007).

2.2 RECICLAGEM DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

A reciclagem de materiais poliméricos é uma das grandes preocupações da sociedade mundial, devido ao crescente volume de utilização e as implicações ambientais inerentes ao seu descarte não racional pós-consumo. As embalagens poliméricas são consideradas grandes vilões pois levam séculos para se degradar e ocupam grande volume nos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica, causando grande impacto ambiental.

A conscientização aliada aos avanços tecnológicos, impulsiona a comunidade científica a desenvolver novos processos e métodos de reciclagem de resíduos, tratamento de efluentes, entre outros, com o intuito de minimizar a deposição desses rejeitos em aterros e também a quantidade de recursos naturais utilizáveis.

Segundo a ABRAPEX (2007), o Brasil perde aproximadamente US\$ 3 bilhões por ano em possibilidades não aproveitadas na reciclagem de seu lixo. Cerca de 35% do lixo que vai para os aterros é composto por materiais que poderiam ser reciclados ou reutilizados. Dados disponíveis sobre desperdícios no Brasil indicam índices em torno de 40 bilhões de dólares anuais.

A reciclagem no Brasil esbarra no suprimento incerto de matéria-prima, na ociosidade e na falta de logística. Por outro lado, apesar do sistema precário de coleta e disposição dos resíduos sólidos, a necessidade de aumentar a renda familiar associada à viabilidade econômica e à questão ambiental favorece as atividades de reciclagem (SANTOS *et al*, 2004).

No Brasil são gerados cerca de 250.000 toneladas de lixo por dia, aproximadamente 0,60 kg/dia/habitante. Destes, 76% são depositados a céu aberto em lixões, 13% em aterros controlados, 10% em aterros sanitários, 0,95% compostados em usinas e 0,1% incinerados. A

composição média desse resíduo é 65% de material orgânico, 25% de papel, 4% de metal, 3% de vidro, e 3% de plástico (ABRAPEX, 2007). A porcentagem de plástico reciclado gira em torno de 20%, o que corresponde a 460.000 toneladas/ano (ABIPLAST, 2007).

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).

Segundo levantamentos feitos em grandes cidades brasileiras, os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos 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. De modo geral, as indústrias que estão mais interessadas em reciclar seus resíduos poliméricos são dos segmentos de embalagens e automotivo (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

A simbologia utilizada para identificar e separar os materiais plásticos no processo de reciclagem está regulamentada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Na codificação é utilizado um símbolo que corresponde ao processo de reciclagem e no centro deste há um número que designa o polímero ou o principal polímero pelo qual o material é composto. Na Figura 2.2 é apresentado a simbologia juntamente com a sigla do polímero correspondente.



Figura 2.2 - Simbologia para a identificação dos principais polímeros recicláveis.

Fonte: NBR 13230.

Na Europa e EUA aproximadamente 70% dos resíduos sólidos estão em aterros sanitários. No Japão esta proporção está em torno de 40%, pois grande parte vai para a recuperação de energia. Este procedimento reduz o consumo de combustível e gás queimado para geração de energia e permite usar as quantidades economizadas de óleo para produção de plásticos virgens. Comparativamente, a Europa é o continente com maior índice de reciclagem de plásticos, tendo a Alemanha obtido os maiores níveis de reciclagem (32% do total reciclado na Europa). Em segundo lugar aparecem os EUA com destaque para a reciclagem de PET (SANTOS *et al*, 2004).

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias primária, secundária, terciária e quaternária. Alguns autores definem a reciclagem quaternária como recuperação de energia pela quebra das ligações moleculares. Porém, convém salientar que a recuperação de energia não é um método de reciclagem e, assim, não pode ser definida com um tipo quaternário de reciclagem (GONÇALVES, 2003). A seguir são detalhados os tipos de reciclagem:

a) Primária

A reciclagem é chamada de primária quando é realizada antes que o produto chegue às mãos do consumidor, ou seja, na própria indústria geradora. Neste caso, o material a ser

reciclado é proveniente de produtos fora das especificações, aparas, moldes, peças defeituosas, entre outros, portanto com características equivalentes àsquelas dos produtos originais.

b) Secundária

Neste tipo de reciclagem a conversão ocorre a partir de resíduos oriundos de lixões, aterros, coletas seletivas, entre outros. Estes materiais geralmente passam por processos de separação para facilitar a reciclagem dos mesmos, visto que estes resíduos muitas vezes vêm acompanhados de outros materiais. A reciclagem secundária é utilizada para produtos com exigência menor do que o produto obtido com polímero virgem, por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

c) Terciária

A reciclagem conhecida como terciária é um processo no qual resíduos poliméricos são transformados em insumos químicos ou combustíveis, através de processos termoquímicos. Por ser um processo com custo muito elevado, geralmente existem em escala piloto ou semi-industrial.

2.2.1 RECICLAGEM DO EPS E XPS

A reciclagem de poliestireno expansível vem sendo muito estudada ultimamente. Estes estudos são geralmente voltados para obtenção de compostos com alto valor agregado e para a recuperação do próprio monômero (GONÇALVES, 2003).

A ABRAPEX (2007) orienta os fabricantes de EPS que existem vários processos de reciclagem ou reutilização do EPS, dos quais se destacam: a geração de energia, matéria-prima, aeração do solo e concreto leve.

A adição de poliestireno expansível no processo de polimerização foi viabilizada a partir dos estudos realizados por Schlischtig (2003). Como um meio de reciclagem o EPS foi introduzido no processo de polimerização do estireno em suspensão. O autor avaliou a adição de percentuais de até 15% de EPS na reação, diminuindo a quantidade de monômero utilizada. Este estudo foi de suma importância para a indústria no que diz respeito à aplicação, visto que, as reações permitiram um melhor controle da distribuição do tamanho de partícula (DTP) e redução das quantidades de iniciadores e monômeros utilizadas, bem como o tempo de reação.

Estudos realizados por Oliveira (2006) demonstraram a viabilidade do uso de XPS pós-consumo na produção de PS. A metodologia empregada pelo autor permite reciclar embalagens, anteriormente ditas como não possíveis de tratamento, utilizando o próprio processo produtivo, em condições específicas. Neste estudo foi possível observar que a adição de XPS à reação de polimerização em suspensão provoca aumento da viscosidade da fase dispersa, reduzindo a taxa de quebraamento e aumentando a coalescência das gotas de monômeros/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.

A total solubilidade do PS no seu monômero viabiliza a reciclagem *in situ* de embalagens fabricadas a partir deste polímero. Em decorrência da origem do material a ser reciclado e a aplicação posterior na produção de embalagens de alimentos, faz-se necessária uma avaliação microbiológica do polímero antes e após processo. Entretanto, as características do meio reacional como elevada temperatura, presença de peróxidos e solvente orgânicos, formam uma atmosfera inerte assegurando a qualidade das embalagens de

alimentos produzidas a partir da reciclagem de embalagens pós-consumo, garantido assim a ausência de contaminação microbiana (OLIVEIRA, 2006).

A busca por novas tecnologias e metodologias que viabilizem a reciclagem de materiais poliméricos se faz necessário devido à grande aplicação de polímeros sintéticos no ramo das embalagens. O consumo exagerado de produtos armazenados nestes tipos de embalagens gera um número cada vez maior de resíduos em lixões e aterros, estimulando ainda mais o uso da reciclagem.

Entre os diversos fatores que favorecem a reciclagem estão: i) a exaustão de matérias-primas; ii) custos crescentes de obtenção de matérias-primas; iii) economia de energia; iv) indisponibilidade e custo crescente dos aterros sanitários; v) custos crescentes com transporte; vi) poluição e prejuízos a saúde pública; vii) geração de renda e emprego; viii) redução dos custos de produção (CALDERONI *apud* SCHLISCHTING, 2003).

2.2.2 LEGISLAÇÃO PARA O USO DE EMBALAGENS RECICLADAS

As embalagens plásticas ocupam hoje lugar de destaque no que diz respeito ao armazenamento de alimentos em função da sua praticidade, leveza, facilidade de processamento e de adequação às exigências impostas pelo mercado. Dessa forma, dificilmente outros materiais substituirão o papel dos materiais plásticos, ocasionando conseqüentemente redução na fonte. Associado a isto, surge a necessidade da reciclagem como forma de preservação ambiental.

A reciclagem de embalagens produzidas com poliestireno 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. *apud* OLIVEIRA, 2006).

Nos EUA existe um grande incentivo ao desenvolvimento de tecnologias que utilizam materiais plásticos reciclados para produção de novas embalagens de alimentos. O FDA elabora documentos com metodologias específicas para padronizar, controlar e avaliar processos de reciclagem quanto a capacidade de produzir reciclados, com pureza adequada às aplicações alimentícias.

A necessidade de regulamentações específicas para a aplicação do plástico reciclado em contato com alimentos advém da probabilidade de absorção de produtos químicos tóxicos (armazenamento de pesticidas, produtos automotivos, solventes, agentes desinfetantes, a ação microbiológica dos resquícios dos alimentos, entre outros) durante a reutilização das embalagens para outros fins. Essa preocupação é pertinente devido as características de sorção e difusão de produtos químicos orgânicos nos plásticos e as baixas temperaturas dos seus processos de reciclagem. Por outro lado, aspectos relacionados à contaminação microbiológica podem ser desprezados, pois estes estão aderidos apenas superficialmente no plástico e podem ser inativados durante o processo de reciclagem pelo pH do meio reacional, pela própria 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).

Nesse contexto o aspecto que permite o retorno do plástico reciclado para contato direto com alimentos está relacionado ao nível máximo aceitável de contaminantes químicos no plástico reciclado que ofereça risco mínimo à saúde pública e que não comprometa as propriedades organolépticas do produto envasado (SANTOS et al., 2004).

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. Entretanto, nada dispõe para a reciclagem *in situ*, ou seja na reação de obtenção do polímero.

O teor de monômero residual presente nos materiais plásticos, no caso do EPS o estireno, é outra preocupação, visto que a legislação brasileira vigente determina limites destes monômeros residuais 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.

2.3 PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO (PS)

2.3.1 HISTÓRICO

Os trabalhos de Bishop (1971) e Villalobos (1989) sumarizam os primeiros estudos sobre a polimerização do estireno, embora a tecnologia de produção de PS seja anterior. A primeira referência ao trabalho com o estireno pode ser atribuída ao *storax gum*, que era obtida de uma árvore. Se destilada em água, essa goma gerava um material oleoso de odor desagradável e que continha, em sua composição, a mesma razão entre carbono e hidrogênio apresentada pelo benzeno. É comum, no entanto, creditar a Bonastre o primeiro isolamento do monômero de estireno em 1831 (BISHOP, 1971).

O estudo da polimerização iniciou com E. Simon em 1839, que divulgou seus experimentos em que o monômero de estireno foi transformado em um material que

apresentava um maior ordenamento. Esse material foi interpretado por ele como sendo um *styrol oxide*. As reações eram conduzidas com contato de ar e por aquecimento.

Outros investigadores como: D´Arcet (1837), G.J. Mulder (1839), G.H. Gerhardt (1841) e A. Glenard e C.H. Boudault (1844) isolaram o estireno a partir de vários ingredientes como cânfora, *cassia oil* e de uma resina conhecida como “sangue de dragão”. Em 1845, dois químicos ingleses, Hoffman e Blyth, aqueceram estireno em tubos selados de vidro até 200°C e obtiveram um material sólido, o qual chamaram de metaestireno. F. E. Matthews, patenteou um método de polimerização do estireno por processos térmicos e catalíticos, que geravam uma substância útil na produção de artefatos feitos primeiramente em madeira, borracha e vidro. O trabalho de Stobbe e Posnjak, medindo viscosidades relativas num aparato de Ostwald, reporta os primeiros usos de peróxidos, em 1914.

Devido ao estireno ser altamente reativo, as operações de estocagem, refino e purificação eram, na época, muito difícil. Em 1922, Moureau e Dufraisse descobriram que derivados de aminas aromáticas e fenóis retardavam a polimerização do estireno. Essa descoberta possibilitou o aumento da quantidade do estireno disponível no mercado. O químico americano Staudinger contribuiu significativamente para a pesquisa fundamental sobre a polimerização em seus estudos de monômeros de estireno e das ligações das cadeias vinílicas. Atribui-se a ele o nome de poliestireno, aos produtos dessas reações em cadeia e a química básica de compostos vinílicos.

Do início dos anos 20, até meados do século passado, ainda não se conseguia produzir peças de poliestireno com a resistência mecânica desejada: após uma semana ou duas de uso, as peças apresentavam pequenas rachaduras e podiam ser quebradas com pouca pressão. Em 1937, a Dow Chemical Company, introduziu um poliestireno de uso doméstico chamado Styron. Era utilizado o mesmo processo de pirólise catalítica, mas, devido às inovações nos processos de destilação e à possibilidade de uso de inibidores, o produto obtido era passível

de ser comercializado. A Monsanto Chemical Company e a Bakelite Company seguiram o mesmo caminho suprindo o mercado de plásticos com poliestireno. Contudo, em 1938, apenas eram produzidos cerca de 90.000 kg de poliestireno/ano. O grande impulso para a produção aconteceu devido ao aumento de demanda durante a Segunda Guerra Mundial, atingindo a cifra de 23 mil toneladas/ano, um aumento de aproximadamente 250 vezes.

O poliestireno expansível tem origem relativamente recente e a detentora da tecnologia era a empresa alemã BASF. Foi primeiramente produzido na Grã-Bretanha em 1943 e introduzido na América pela Koppers Company Ltda. em 1954. Com efeito, todos os produtores nessa época, tinham sua tecnologia licenciada da empresa alemã *Badische Anilin und Soda Fabrik* – BASF. Desde então, o processo original de produção mudou muito pouco durante seus aproximadamente 60 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas.

2.3.2 PRODUÇÃO DO ESTIRENO

O estireno é um hidrocarboneto líquido com ponto de ebulição de 145°C e ponto de solidificação de -30,6°C. Quando puro, é incolor, com odor agradável e adocicado, ao contrário do que se observa, pois o odor irritante aparece devido à contaminação por aldeídos formados quando expostos ao ar livre.

Sua produção advém da desidrogenação do etil benzeno, que é obtido a partir da alquilação do etileno e do benzeno (provenientes do petróleo e da hulha respectivamente), na presença de um catalisador, como por exemplo o cloreto de alumínio.

A desidrogenação do etil benzeno ocorre pela ação do calor (600 – 800°C) na presença de óxidos metálicos, como o óxido de zinco, cálcio, magnésio, ferro ou cobre. A reação é endotérmica com aumento de volume utilizando-se pressão reduzida (CORAZZA, 1995).

2.3.3 POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO EM SUSPENSÃO

Polimerização é a reação pela qual, substâncias simples chamadas monômeros reagem entre si, formando moléculas maiores denominadas polímeros. Esses são caracterizados pela repetição de unidades de monômeros. O grau de polimerização varia dependendo do número de repetições da unidade monomérica. Entretanto, ao contrário do que ocorre com a grande maioria das substâncias, os polímeros se constituem de moléculas com massas molares variadas e distribuídas em torno de um valor médio. Assim, também o grau de polimerização é um valor médio. A massa molar dos polímeros depende das condições de polimerização e, em muitos casos, define a aplicação do produto obtido. Através do processo utilizado na obtenção do material polimérico e da variação de parâmetros reacionais é possível obter cadeias com massas molares diferentes. Isso se torna importante na medida em que existe uma faixa ótima de valores de massas molares na qual uma dada propriedade se comporta de maneira ótima, numa determinada aplicação.

A polimerização em suspensão consiste, basicamente, na formação de um sistema heterogêneo onde um ou mais monômeros, insolúveis em água, e o iniciador (organossolúvel) são dispersos numa fase contínua geralmente a água (MANO, 1985; KALFAS e RAY, 1993; DOWDING e VINCENT, 2000; HASHIM e BROOKS, 2002; CANCELIER, 2004). A suspensão é mantida a partir de mecanismos de agitação onde se formam gotículas de monômero, de forma que cada uma destas comporta-se como um mini reator sujeito às condições do meio contínuo (temperatura, pressão etc.). Portanto, a fase dispersa, geralmente

composta pelo(s) monômero(s), além do(s) iniciador(es) deve ser completamente insolúvel na fase contínua.

Para a manutenção da suspensão, além de vigorosa agitação, pode-se adicionar agentes de suspensão, também conhecidos como estabilizantes (MIKOS et al., 1986). Estes inicialmente previnem a coalescência das gotas de monômero/polímero, e posteriormente, quando o efeito gel torna-se pronunciado, estabilizam as partículas, evitando que ocorra uma coalizão catastrófica, formando-se então uma massa de polímero/monômero única (TADROS, 1993; VIVALDO LIMA et al., 1997; MACHADO, 2000; CANCELIER, 2004).

A solubilidade do poliestireno no estireno faz com que aumente a viscosidade da fase dispersa à medida que a conversão aumenta, até a solidificação das partículas. No decorrer desta etapa da reação ocorre um estágio crítico, no qual partículas de monômero-polímero tendem a se aglomerar.

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 (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).

A maior dificuldade encontrada neste tipo de sistema é o controle da distribuição do tamanho final das partículas de polímero. A faixa de interesse encontra-se entre 50 e 2000 μm . O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator. A morfologia da partícula é uma característica importante no produto polimérico final, particularmente nos casos de poliestireno expansível (EPS) e de propósito geral (GPPS) e nos copolímeros de estireno-divinilbenzeno.

Geralmente, as reações de polimerização em suspensão são classificadas em três diferentes processos (YUAN et al., 1991):

- I. **Polimerização em suspensão em pérola:** neste caso, o monômero é o solvente do polímero. As gotas de monômero passam por um estágio viscoso e finalmente transformam-se em pequenas esferas claras. Exemplos: poliestireno expansível e de uso geral e resinas de troca iônica baseadas em copolímeros de estireno-divinilbenzeno.
- II. **Polimerização em suspensão em leito de lama:** ao contrário do processo anterior, o monômero não dissolve o polímero. À medida que o polímero vai sendo formado, ele precipita dentro de cada uma das gotas de monômero, formando um pó caracterizado por grãos opacos, irregulares e porosos. Exemplo: poli(cloreto de vinila).
- III. **Polimerização em suspensão em massa (semi-suspensão):** trata-se de um processo em dois estágios. No primeiro, uma mistura de monômero e iniciador é carregada no reator, dando início à reação de polimerização em massa. Quando a conversão alcança entre 25 a 30%, o reator é carregado com água e estabilizante, formando uma suspensão, onde a reação prossegue até que a conversão desejada seja alcançada, MAHABADY e WRIGHT (1996). Exemplos: produção de poliestireno de alto impacto (HIPS) e resinas de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS).

Quando comparada aos processos: massa, solução e emulsão, a polimerização em suspensão apresenta como vantagens (YUAN et al., 1991; MACHADO, 2000): i) fácil remoção de calor e controle da temperatura; ii) baixa viscosidade da fase dispersa; iii) baixo nível

de impurezas no produto polimérico, se comparado com a polimerização em emulsão; iv) baixo custo de separação, se comparado com a polimerização em emulsão; v) produto final na forma de partículas.

Por outro lado, as principais desvantagens são: i) baixa produtividade para a capacidade do reator, se comparado com sistemas de polimerização em massa; ii) problemas de tratamento de efluentes (água da fase contínua); iii) o polímero adere na parede do reator, chicanas, agitador e outras superfícies em contato com a suspensão; iv) ainda não existem processos contínuos em operação, apesar de existirem diversas patentes registradas; v) dificuldade para produção de um copolímero de composição homogênea durante uma batelada.

As reações de polimerização em suspensão são, em sua grande maioria, realizadas em reatores do tipo batelada (ZERFA e BROOKS, 1996). Isto se deve, principalmente, às dificuldades hidrodinâmicas apresentadas pela suspensão, desde que as gotas sofrem alteração de viscosidade ao longo da reação, apresentando-se, ao final desta, em fase sólida, e por este motivo se tem grande dificuldade no controle da coalescência e da estabilidade da suspensão, dificultando bastante o emprego de reatores contínuos nestes processos, apesar de alguns trabalhos estarem sendo desenvolvidos neste sentido (HATATE et al., 1981a; BROOKS e RAMAN *apud* CANCELIER, 2004).

Tanto o Poliestireno Expansível (EPS) quanto o Poliestireno de Propósito Geral (GPPS), produtos das reações de polimerização do estireno, podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, sendo o tanque agitado com chicanas internas, operando em regime de batelada o mais utilizado industrialmente.

O processo original de produção de EPS mudou muito pouco desde o início da sua produção, durante seus aproximadamente 45 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de

controle mais efetivas. A representação esquemática do fluxograma do processo de produção de EPS, utilizados pelos produtores na década de 1960 é mostrado na Figura 2.3 (VILLALOBOS, 1989). Detalhes da produção industrial do estireno, além de uma descrição mais detalhada dos processos envolvidos podem ser encontrada em BISHOP (1971).

O reator deve ser encamisado, de modo a permitir o controle da temperatura de polimerização durante o curso da reação. Além de levar a massa reacional até a temperatura de polimerização, o sistema deve permitir um resfriamento eficiente, pois esta reação apresenta alta exotermicidade, o que é uma característica da grande maioria das reações de polimerização.

Quando o objetivo é a produção de EPS a reação é realizada em duas etapas. Na primeira a reação ocorre à pressão atmosférica e a baixa temperatura, geralmente entre 80 e 95 °C. Na segunda etapa, o reator é pressurizado, de 6 a 10 Bar, sendo adicionado o agente de expansão, geralmente isômeros de pentano ou butano, e aquecido entre 120 e 150 °C, permanecendo nesta temperatura até que a reação seja completa e ocorra a impregnação das pérolas pelo agente de expansão. As etapas posteriores seguem fluxograma da Figura 2.3.

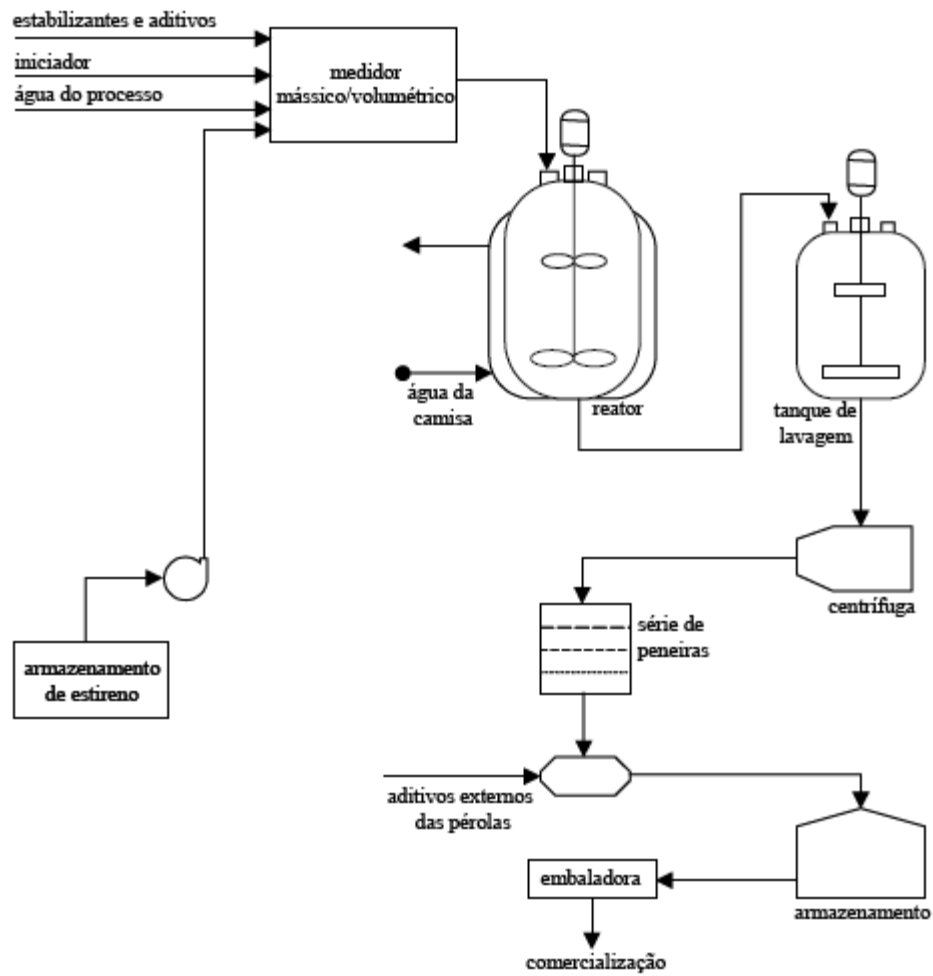


Figura 2.3 – Fluxograma do processo de polimerização em suspensão do estireno.

Fonte: Cancelier (2004, p.20).

A seguir são apresentados os mecanismos cinéticos da polimerização em suspensão do estireno.

2.3.4 MECANISMO CINÉTICO DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO DO ESTIRENO

A classificação dos polímeros quanto ao método de preparação, segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) classifica o poliestireno como um polímero de adição. As reações de polimerização de adição são reações em cadeia onde existem três etapas reacionais diferentes e bem definidas: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes. Nestas reações, uma vez iniciada a cadeia, o seu crescimento é muito rápido, com altos graus de polimerização sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com baixa conversão de monômero. As massas molares obtidas são da ordem de 10^5 (MACHADO et al., 2002).

Nas polimerizações por crescimento em cadeia, as espécies que reagem possuem centros ativos que podem ser íons ou radicais, os quais resultam em um crescimento rápido e diferenciado, gerando desde o princípio, cadeias com altos pesos moleculares misturadas às moléculas de monômero não reagidas.

Na etapa de iniciação, espécies químicas particularmente reativas são formadas a partir do monômero. Estas espécies são responsáveis por originar as moléculas de polímero. Existem diferentes tipos de iniciação, podendo ocorrer através de radiações eletromagnéticas, calor ou através de agentes químicos. Os dois primeiros tipos têm baixas aplicações industriais.

No sistema reacional de polimerização em suspensão do estireno admite-se que: todas as reações são elementares e irreversíveis, as constantes cinéticas independem do tamanho das cadeias e o mecanismo de iniciação térmica é desprezível para reações que ocorram abaixo de 100°C . Com base nisso, e sabendo que a iniciação química tem grande aplicação industrial e

fornece radicais livres, tem-se a seguir o esquema cinético básico de uma reação via radicais livres.

A etapa de Iniciação Química consiste em duas reações, onde a primeira envolve a dissociação homolítica de uma molécula de iniciador em um par de radicais ativos, conforme a Equação (2.1).



E a segunda etapa envolve a adição do radical ativo à molécula de monômero, levando à formação de um radical primário, como mostra a Equação (2.2).



Onde:

I : Molécula iniciador;

M : Molécula de monômero;

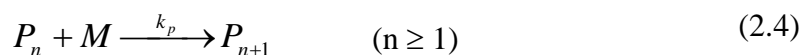
k_d : Constante da taxa de dissociação;

k_i : Constante da taxa de iniciação química;

$R \bullet$: Radical ativo;

$P_1 \bullet$: cadeia polimérica ativa de tamanho 1.

Na etapa de propagação, a cadeia polimérica ativa de tamanho 1 (P_1), formada na iniciação se adiciona a uma molécula de monômero, originando uma nova cadeia polimérica ativa de tamanho $n+1$, conforme a Equação (2.4). Esta é a fase de crescimento da macromolécula.



Onde:

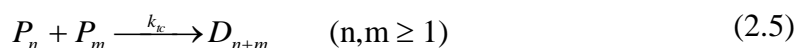
P_n e P_{n+1} : Cadeias poliméricas ativas com n ou $n+1$ unidades de repetição, respectivamente.

k_p : Constante da taxa de propagação;

Durante a etapa de propagação, para cada uma das reações que ocorrem simultaneamente, associa-se uma taxa de reação diferente, pois macromoléculas com diferentes comprimentos de cadeia apresentam diferentes reatividades. Porém, constata-se que todas convergem rapidamente a um mesmo valor k_p , à medida que o tamanho das cadeias cresce. 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, 1991).

A propagação da cadeia polimérica continua até que ocorra uma reação de terminação, que resulta na extinção do centro ativo desta macromolécula em crescimento.

Na etapa de terminação, a desativação de uma molécula em crescimento pode ocorrer por diferentes modos, sempre resultando na interrupção do crescimento da macromolécula (eliminação do centro ativo). Isso pode acontecer por combinação conforme a Equação (2.5) ou por desproporcionamento como mostra a Equação (2.6).



Onde:

P_n, P_m : Cadeias poliméricas ativas de tamanho n e m , respectivamente;

D_n, D_m e D_{m+n} : cadeia polimérica inativa de tamanho n , m e $n+m$, respectivamente;

k_{tc} : Constante da taxa de terminação por combinação;

k_{td} : Constante da taxa de terminação por desproporcionamento.

Nas reações de polimerização do estireno, a terminação ocorre preferencialmente por combinação, onde dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero.

As taxas de reação descritas anteriormente estão sujeitas, em algum momento, a limitações relacionadas à difusão das espécies químicas no meio e, portanto, estas devem ser consideradas no desenvolvimento de modelos cinéticos.

2.3.5 FENÔMENOS CINÉTICOS RELACIONADOS À DIFUSÃO

Os fenômenos cinéticos afetam principalmente as taxas de propagação e terminação, agindo de forma direta sobre a conversão de monômero, além de influenciar a curva de distribuição de massas moleculares, afetando a qualidade do produto final.

2.3.5.1 EFEITO GAIOLA (*CAGE EFFECT*)

O efeito gaiola está relacionado diretamente à eficiência do iniciador utilizado em uma reação de polimerização. Quando comparada a quantidade de iniciador que efetivamente deu início a formação das cadeias poliméricas frente à quantidade de iniciador que se decompõe ao longo de uma polimerização, verifica-se um desempenho ineficiente. Este desperdício

ocorre devido a reações paralelas no sistema, antes mesmo da formação da cadeia polimérica (ODIAN, 1991).

Ao se decompor, uma molécula de iniciador se transforma em dois radicais ativos (radicais primários). 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 primários podem se recombinar, formando novamente a molécula de iniciador que os originou, ou estes podem se decompor em radicais secundários capazes de reagir entre si, formando uma espécie estável incapaz de originar uma nova cadeia polimérica. Ainda dentro da gaiola, esses radicais primários podem reagir e iniciar uma nova molécula de polímero, reagindo com uma molécula de monômero, ou apenas se difundirem para fora da gaiola.

Uma vez fora da gaiola, os radicais podem reagir com moléculas de monômero, iniciando uma nova cadeia polimérica, ou ainda reagir com um radical secundário, desativando ambos.

Após ter difundido para fora da gaiola, a probabilidade do radical formar uma nova cadeia polimérica é maior que a probabilidade da ocorrência de reações laterais que o desativem, devido a enorme quantidade de moléculas de monômero frente a qualquer outra espécie (GONÇALVES *apud* COSTA, 2006).

2.3.5.2 EFEITO GEL (*GEL EFFECT*)

Nas reações de polimerizações observa-se um aumento da viscosidade da mistura reacional, o que provoca a redução da mobilidade das macromoléculas em crescimento e reduz a taxa de terminação dos radicais livres intermediários, tornando essa reação uma etapa controlada pela difusão molecular (HUANG & LEE, 1989).

Os autores Chui e Benson, para Oliveira (2006), demonstraram que 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 morto. 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.

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

Tais limitações difusionais resultam no aumento da concentração de radicais livres e conseqüentemente, no aumento da taxa de polimerização e de liberação de calor. Este fenômeno é então conhecido por efeito gel, ou efeito Trommsdorff, ou ainda efeito Norris-Smith. Para não incorrer em erros grosseiros, torna-se necessário incluir nos modelos matemáticos que descrevem os sistemas de polimerização do estireno, o decréscimo da taxa de terminação devido ao efeito gel. Atualmente, podem ser encontradas na literatura inúmeras correlações matemáticas para descrever este efeito (GONÇALVES, 2003).

2.3.5.3 EFEITO VÍTREO (*GLASS EFFECT*)

Em polimerizações cuja temperatura do meio esteja abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero, existe a probabilidade da ocorrência do chamado efeito vítreo (*Glass Effect*). Com o aumento da conversão observa-se um aumento da temperatura de

transição vítrea da mistura monômero-polímero e, dependendo do sistema, poderá existir uma conversão crítica na qual a T_g da mistura será igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo (*Glassy State*). Neste momento, devido ao fato das cadeias poliméricas estarem emaranhadas, a mobilidade das moléculas de monômero e de radicais poliméricos torna-se prejudicada e a taxa de propagação diminui acentuadamente (MARTEN e HAMIELEC, 1982 e TEFERA et al., 1996). Conseqüentemente, as cadeias ainda ativas passam a sofrer terminação por difusão reacional, também conhecida por terminação residual, sendo que neste caso os centros dos radicais se movem apenas pela adição de moléculas de monômero via propagação.

2.4 PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL (EPS)

A produção de poliestireno em suspensão é realizada com, duas finalidades principais: formação de poliestireno expansível (EPS) e poliestireno de propósito geral (GPPS).

Os produtos finais de EPS são inodoros, não contaminam o solo, água e ar, são 100% reaproveitáveis e recicláveis e podem voltar à condição de matéria-prima. O EPS tem inúmeras aplicações em embalagens industriais, artigos de consumo (caixas térmicas, pranchas, porta-gelo etc.) e até mesmo na agricultura. É na construção civil e na indústria de produtos das linhas branca e marron, porém, que sua utilização é mais difundida.

O GPPS encontra suas principais aplicações em embalagens e utensílios domésticos (copos e pratos descartáveis), em peças e acessórios de automóveis e na indústria eletroeletrônica.

Tanto o EPS quanto o GPPS podem ser fabricados no mesmo tipo de reator, um tanque agitado dotado ou não de chicanas internas e operando em regime de batelada. O esquema básico do processo é mostrado na Figura 2.4, (MACHADO, 2000).

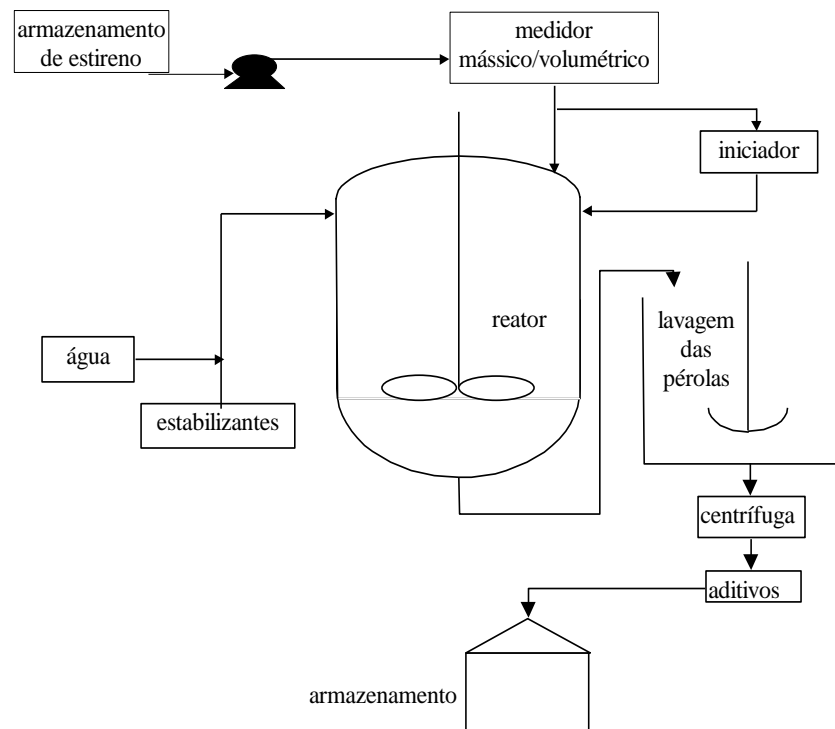


Figura 2.4 - Esquema genérico do processo de polimerização do estireno em suspensão. Fonte: Machado (2000).

Primeiramente, adiciona-se a água que constituirá o meio contínuo juntamente com a concentração de estabilizante correspondente. O estireno é carregado ao reator através de seu bombeamento do tanque de armazenamento, passando por um medidor volumétrico ou mássico. De acordo com as propriedades poliméricas finais desejadas, o iniciador é carregado juntamente com os aditivos, se necessários. A reação é conduzida de acordo com as condições estabelecidas e, quando a conversão requerida é atingida, o reator é resfriado a uma temperatura segura para descarga. A carga final segue para um tanque de lavagem e, em

seguida, para uma centrífuga, onde ocorre a separação da água das partículas poliméricas. Na etapa seguinte, as pérolas recebem uma aditivação superficial, de acordo com a aplicação a que se destina, e então são armazenadas.

Para a produção de poliestireno expansível (EPS), a reação é dividida em duas etapas. A primeira ocorre a pressão atmosférica e a baixa temperatura (entre 80 e 95°C), Na segunda etapa, o reator é pressurizado (entre 6 e 10 Bar) com o agente de expansão, geralmente pentano ou butano, e aquecido entre 120 e 150°C, permanecendo nesta temperatura até que a reação se complete e ocorra a impregnação dos agentes de expansão nas pérolas. As etapas posteriores seguem o mesmo processo descrito anteriormente e mostrado no esquema de polimerização acima. Uma completa descrição dos processos de obtenção de EPS e GPPS, incluindo detalhes da produção industrial, pode ser encontrada em (BISHOP, 1971).

O processo original de produção de EPS mudou muito pouco durante seus aproximadamente 60 anos de existência. As mudanças mais significativas resultaram da sofisticação de equipamentos e do surgimento de técnicas de controle mais efetivas (VILLALOBOS, 1989).

O EPS convencional contém entre 7% e 10% em massa de hidrocarbonetos orgânicos voláteis como agente de expansão, geralmente propano, butano, hexano, heptano ou isômeros de pentano (o agente mais utilizado). Devido à solubilidade desses hidrocarbonetos no poliestireno eles se distribuem de forma uniforme por toda a matriz polimérica. O aquecimento das pérolas de EPS aumenta a pressão do agente expensor, forçando a expansão da matriz de poliestireno. A matriz polimérica encontra-se em uma forma altamente viscosa, pois a Tg do poliestireno se situa aproximadamente em 100° C (BILLMEYER, 1984).

A expansão tem como resultado a formação de uma estrutura celular poliédrica fechada e irregular; a distribuição de tamanhos é regulada entre 50 e 750 micrômetros pelo tempo de expansão e pelo uso de agentes de nucleação, geralmente oligômeros olefínicos

dissolvidos na matriz de poliestireno. Industrialmente, utiliza-se exclusivamente vapor saturado como meio de aquecimento para a expansão do EPS, que fornece uma grande quantidade de calor latente à temperatura constante (COSTA, 2006).

2.5 CARACTERIZAÇÃO DO EPS PRODUZIDO

Existem várias análises para a caracterização do EPS, dentre estas encontram-se a distribuição do tamanho de partícula, massa molar média ponderal e análise de monômero residual.

2.5.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

A distribuição do tamanho de partícula do poliestireno, bem como seu diâmetro médio é obtido por meio de análise granulométrica. Como produto final do processo de polimerização do estireno, obtém-se formas esféricas com larga faixa de distribuição de tamanhos, diâmetros variando entre 50 e 2000 μm . Estas partículas são classificadas em frações com distribuições granulométricas específicas, conforme sua aplicação final. O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator (MACHADO, 2000). No caso do poliestireno, as partículas com diâmetro abaixo de 400 μm não possuem aplicação direta, necessitando de reprocessamento para que possam ser utilizadas (MASCIOLI *apud* OLIVEIRA, 2006).

Para a determinação do tamanho e da distribuição do tamanho de partículas de um sólido, existem vários métodos de análise. Dentre estes os métodos de diâmetro linear médio

(d_{10}), média superficial dos diâmetros (d_{32}) e média volumétrica dos diâmetros (d_{43}) (COULSON e RICHARDSON, 1968; RAWLE, 2003).

- **Diâmetro Linear Médio (d_{10})**

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 3.1.

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \cdot D_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (3.1)$$

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 3.2:

$$\sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n \frac{M \cdot \Delta\varphi_i}{\rho_i \cdot b_i \cdot \overline{D}_i^3} \quad (3.2)$$

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 ;

ρ = densidade do polímero.

Substituindo-se a Equação 3.2 na Equação 3.1 tem-se a Equação 3.3:

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{M}{b \cdot \rho} \cdot \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^3} \cdot D_i}{\frac{M}{b \cdot \rho} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^3}} \quad (3.3)$$

Essa expressão, em termos da fração mássica, resulta na Equação 3.4.

$$d_{10} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^2}}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i^3}} \quad (3.4)$$

- **Média Superficial dos Diâmetros (d_{32})**

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 3.5.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \quad (3.5)$$

Onde:

S_i = área da partícula i , definida como:

(3.6)

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

Expressando d_{32} em termos de fração mássica retida em cada peneira, obtém-se a Equação 3.7.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta \varphi_i}{D_i}} \quad (3.7)$$

- **Média Volumétrica dos Diâmetros (d_{43})**

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 3.8.

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D_i \Delta \varphi_i}}{\sum_{i=1}^n \Delta \varphi_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{D_i \Delta \varphi_i}}{1} \quad (3.8)$$

A partir da substituição da Equação 3.2 na expressão anterior, tem-se a média volumétrica dos diâmetros em função da distribuição do número de partículas, conforme a Equação 3.9.

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n N_i D_i^3} \quad (3.9)$$

2.5.2 MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL - VISCOSIMETRIA

Desde os trabalhos de Staudinger na década de 1930, tem sido reconhecido o uso da viscosidade de soluções poliméricas para a determinação do massa molar. Com este método avalia-se a massa molar média do polímero, utilizando-se a viscosidade da solução. Esta pode ser empiricamente relacionada com a massa molar. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros (CANCELIER, 2004).

As medidas de viscosidade das soluções são obtidas geralmente pela determinação do tempo requerido para que uma certa quantidade da solução polimérica escoe através de um tubo capilar e pela 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 é determinada a 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 (Bishop, 1971), Equação **Error! Reference source not found.**), relaciona a viscosidade intrínseca com a massa molar do polímero.

$$[\eta] = K \cdot (PM_w)^a \quad (3.10)$$

Onde,

η : viscosidade intrínseca;

PM_w : massa molar média ponderal.

Os valores das constantes K e a podem ser encontrados na literatura. Bishop (1971) traz os valores das constantes para o poliestireno. (CANCELIER, 2004).

2.5.3 ANÁLISE DE MONÔMERO RESIDUAL POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa consiste em um método de separação onde 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 retidas 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).

A análise de monômero de estireno residual é de grande importância 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.

2.6 AGENTES DE EXPANSÃO UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DO EPS

Um processo para produção de EPS contendo de 0,3% a 1,5% em massa de água dispersa na matriz polimérica e de 1% a 5% em massa da tradicional mistura de hidrocarbonetos voláteis como agente de expansão, foi desenvolvido por Wittenberg *et al.* em 1992. Além destes agentes, o EPS continha ainda entre 0,05 e 0,2% em massa de um polímero com capacidade de absorção de água entre 20 e 80 gramas de água/grama de polímero seco. O modo para se adicionar o polímero absorvente à matriz de poliestireno consistiu em incorporá-lo na forma de pó, com granulometria entre 1 e 50 μm , uniformemente por toda a matriz. Dessa maneira a água incorporada era absorvida e impedida de difundir-se para fora. O EPS descrito neste processo é composto de poliestireno e 80% ou mais de copolímeros de estireno, sendo que a polimerização ocorre em presença de um agente reticulador como o divinilbenzeno ou butadieno. Este polímero tem como principais aplicações o uso como

isolante acústico e térmico, em embalagens para absorção de impacto e material para acolchoamento.

Crevecoeur (1997) realizou um estudo das características de expansão do poliestireno expansível que utiliza apenas água como agente de expansão. Segundo o autor, a expansão do WEPS (water expandable polystyrene) dá origem a uma estrutura celular semelhante à observada para o EPS.

O elevado ponto de ebulição da água a pressão atmosférica faz como que o processo de expansão do WEPS necessite de temperaturas mais altas que no caso do EPS convencional. Outro ponto quanto ao uso da água como agente de expansão para o poliestireno é a proximidade entre o ponto de ebulição da água e a T_g do poliestireno. Isto aumenta o risco de colapso das células e, conseqüentemente, da peça expandida como um todo durante o seu resfriamento. O autor descreve alguns fatores e características físico-químicas que interferem diretamente o comportamento da expansão, porém dois fenômenos são apontados como sendo os principais responsáveis pela restrição na máxima expansão conseguida. Um deles é a elevada difusão da água pelo interior da matriz polimérica, o outro é a formação de canais em seu interior durante a expansão, originados pela ruptura e interconexão das células formadas. Os dois fenômenos têm a mesma conseqüência, pois em ambos os casos a água ou seu vapor escapam para fora das partículas poliméricas, reduzindo a máxima expansão atingida.

Crevecoeur (2000) propôs um processo para produção do EPS utilizando apenas água como agente de expansão, chamado por ele de WEPS, eliminando o uso de hidrocarbonetos voláteis. Foram obtidas boas características de expansão e moldagem com as partículas poliméricas contendo entre 3 e 15% em massa de água distribuída homogeneamente por todo o interior, na forma de pequenas gotículas. Com o objetivo de alcançar estas características, o autor promoveu uma emulsão da água (agente de expansão) na matriz polimérica durante uma fase de polimerização em massa. Essa massa viscosa pré-polimerizada foi então suspensa em

meio aquoso contendo os estabilizantes adequados e a reação prosseguiu até a conversão final. O emulsificante utilizado é do tipo que promove preferencialmente emulsão de água em óleo e bons resultados foram obtidos com o sal metálico do ácido bis(2-etilhexil)-sulfosuccínico. A massa pré-polimerizada, contendo a água-agente de expansão emulsificada, foi preparada de diversas formas. Uma delas consistiu em agitar uma mistura da água, de emulsificante, monômero e iniciador, formando uma emulsão que é então aquecida e pré-polimerizada em massa. Outra forma foi a pré-polimerização do monômero, adicionando-se a água e o surfactante na matriz polimérica viscosa. A terceira maneira consistiu em pré-polimerizar a mistura de monômero, iniciador e surfactante, adicionando-se somente a água à massa viscosa. Em uma quarta maneira, o emulsificante ou surfactante foi preparado *in situ* na presença de água; o monômero de estireno e o iniciador foram adicionados a eles e a mistura foi, então, pré-polimerizada. Em todos os casos a pré-polimerização foi conduzida até uma conversão entre 20% e 70% do monômero de estireno. Acima de 70% de conversão na pré-polimerização a massa viscosa mostrou-se difícil de suspender no meio aquoso.

Berghmans (2000) desenvolveu um processo para obtenção de EPS contendo entre 4% e 16% de água e menos de 0,5% de hidrocarbonetos, em relação à massa de polímero, como agentes de expansão. Para auxiliar a dispersão e fixação da água no interior das partículas de EPS, de forma homogênea e finamente distribuída, foi utilizado entre 3,0 e 7,5% em massa, de um polímero polar com elevada capacidade de absorção de água como poli(ácido acrílico), polietileno glicol, poli(álcool vinílico), poli(acetato de vinila) ou poli(vinil pirrolidona). O polímero absorvente, finamente dividido, foi misturado ao monômero de estireno e ao iniciador, formando uma dispersão. Em seguida a mistura foi aquecida e a polimerização conduzida até uma conversão entre 25% e 40%. Dessa forma as partículas de polímero absorvente perdem sua mobilidade devido à alta viscosidade da mistura pré-polimerizada, fixando-se de forma bem distribuída e homogênea por toda a massa. Após a conversão

desejada, a massa pré-polimerizada foi suspensa em um meio aquoso contendo surfactantes adequados. Daí em diante o processo de polimerização prossegue em suspensão até a conversão desejada e durante esta fase a água do meio contínuo acaba difundindo para o interior da matriz de poliestireno e sendo absorvida pelo polímero absorvente. O resultado foi a formação de pequenas gotículas de água homogeneamente dispersas no interior das pérolas de poliestireno obtidas. O material obtido, contudo, além de ainda fazer uso de hidrocarbonetos voláteis para promover a expansão, necessita de uma série de aditivos que podem aumentar o custo do processo e interferir nas propriedades finais das peças moldadas.

Gluck et al. (2001) desenvolveram uma metodologia de expansão das partículas de poliestireno expansível que utilizam apenas água como agente de expansão, objetivando a produção das mesmas com massas específicas ainda menores, economizando assim em matéria-prima. O processo desenvolvido utiliza partículas de poliestireno contendo de 2 a 20% em peso de água, as quais são produzidas utilizando a metodologia de polimerização em suspensão do estireno proposta por Crevecoeur.

A metodologia de expansão proposta consiste em três estágios. No primeiro, ocorre o aquecimento das partículas de poliestireno em temperaturas de 100 a 150°C. O calor é fornecido por uma corrente de vapor quente, a uma temperatura aproximada de 130°C, em um pré-expansor convencional de EPS. Este tratamento possui duração média de dois minutos. Como resultado, as partículas de poliestireno são pré-expandidas por evaporação e expansão das gotas de água. Em um segundo estágio, as partículas pré-expandidas são secas a temperaturas de 20 a 95°C, preferencialmente com nitrogênio ou CO₂. A duração da secagem leva em média de 1 a 10 horas e as partículas ficam parcialmente livres de água residual. No terceiro estágio, as partículas secas e expandidas são novamente expandidas com vapor ou uma mistura gasosa contendo no mínimo 50% do volume de vapor. A temperatura do vapor utilizado é de 100 a 140°C. Esse procedimento pode substituir pré-expansores convencionais

pressurizados e normalmente leva de 10 segundos a 5 minutos. Como resultado, a massa específica das partículas é reduzida ainda mais, de 20 a 80%, variando de 8 a 25 g/L.

Os segundo e terceiro estágios são repetidos na frequência necessária para atingir a massa específica desejada, o que significa que baixas densidades podem ser obtidas através da metodologia desenvolvida.

Neves (2002) utilizou a técnica de polimerização em semi-suspensão para obter partículas de poliestireno expansível que continham apenas água como agente de expansão. A reação de polimerização foi dividida em duas etapas: a primeira foi realizada em massa na presença de um surfactante e de uma fase aquosa emulsificada. Com o andamento da conversão, a massa reacional teve sua viscosidade aumentada e as gotas de água foram aprisionadas. Quando a conversão atingiu o nível desejado, a segunda etapa da reação teve início: água destilada foi adicionada e uma suspensão da massa pré-polimerizada em água foi obtida com o auxílio de agentes estabilizantes e de agitação. A polimerização foi conduzida até o ponto em que as partículas estivessem identificadas. As características de interesse do polímero produzido foram a distribuição do tamanho das partículas, DTP, e a forma com que a água se mantinha incorporada nas pérolas formadas. Para o estudo da morfologia, imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas, através das quais foram avaliadas as gotículas do agente de expansão incorporado. A DTP foi determinada por peneiramento sendo determinados o diâmetro médio e a dispersão dos valores de diâmetros. O autor avaliou a influência de parâmetros como a agitação, uso de impelidores de diferentes geometrias, tipo de surfactante, o tempo em que a suspensão é formada e o tempo em que o agente estabilizante foi adicionado à suspensão. Os impelidores testados foram do tipo hélice tripla e tipo turbina. Os surfactantes utilizados foram o dodecil sulfato de sódio, o dodecil sulfonato de sódio e o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio. O uso do impelidor tipo turbina levou à obtenção de gotas de agente de expansão menores que no caso do impelidor tipo hélice tripla,

porém obtiveram-se partículas do polímero com diâmetros abaixo do valor desejado. Os surfactantes usados se mostraram eficientes na formação da emulsão inversa sendo o de melhor desempenho o bis(2-etilexil) sulfosuccinato de sódio.

Gonçalves (2003) desenvolveu uma metodologia para a obtenção de EPS utilizando apenas água como agente de expansão. O autor realizou técnicas de caracterização para elucidar as relações entre as propriedades deste material e seu comportamento frente ao processo de expansão. A água foi pulverizada, ou aspergida, sobre o monômero e, pela adição do surfactante, um sistema em emulsão foi formado. O produto final foi produzido em suspensão e a reação prosseguiu até que as gotas do monômero fossem convertidas em pérolas sólidas contendo o agente de expansão espalhadas no seu interior. O material foi obtido em ampliação de escala e em reatores sem semelhança geométrica. Os resultados foram reproduzidos quanto à incorporação de água e estrutura celular bem como para a massa molar e grau de conversão. As características relevantes do material foram determinadas: os valores de massa molar média ponderal situaram-se em torno de 165.000 g/gmol, grau de conversão em torno de 3% acima do valor máximo determinado pela legislação, temperatura de transição vítrea do material foi de 78,95°C, o que pode ter favorecido, segundo o autor, a ocorrência de defeitos na estrutura celular formada na pré-expansão. Pela técnica de aspensão proposta foi possível a incorporação de 10,98% de água na matriz polimérica, o que resultou na expansão de aproximadamente 15 vezes do volume original das pérolas do polímero.

Lausberg et al. (2003) desenvolveram uma metodologia para a produção de polímeros estirênicos contendo água como o agente de expansão, através do processo de polimerização em suspensão do estireno na presença de um emulsificante auxiliar. O agente de suspensão utilizado foi uma mistura da água e de um líquido orgânico miscível em água, não solvente do poliestireno e com ponto de ebulição abaixo de 100° C. O líquido orgânico utilizado tem como função abaixar o ponto de ebulição do agente de expansão, fazendo assim com que as

partículas do poliestireno expansível possam ser expandidas com vapor a uma temperatura de 100 a 110° C. Este líquido, miscível no poliestireno, reduz também o ponto de ebulição do polímero produzido, o que ajuda na diminuição da temperatura de expansão. A polimerização em suspensão foi realizada em um único estágio sem polimerização em massa precedente. Os emulsificantes auxiliares utilizados fazem com que a água seja emulsificada em uma fina distribuição nas gotas do estireno. Outra alternativa proposta foi um processo em dois estágios na qual o monômero é pré-polimerizado até atingir uma conversão entre 15 a 70% onde a suspensão é levantada com o auxílio de um agente de suspensão e permanece até a completa polimerização. O emulsificante auxiliar pode ser adicionado durante a pré-polimerização ou após.

A pré-polimerização é realizada sob condições convencionais da polimerização em massa, de preferência de 80 a 120° C na presença de iniciadores via radical livre. A água que age como o agente de expansão é adicionada durante a pré-polimerização. Em ambos os casos (um e dois estágios), a polimerização é terminada em suspensão, o agente de suspensão (mistura de água e um líquido orgânico), preferivelmente em uma relação, pelo peso, 99:1 a 50:50. O líquido orgânico (miscível em água e não solvente do poliestireno), apropriados à metodologia são: álcoois com C₁ a C₃, cetonas com C₃ a C₅ e aldeídos com C₁ a C₅. A preferência particular é dada ao etanol. Além disso, o agente de suspensão pode conter alcanos com C₄ a C₇, particularmente o pentano e preferivelmente nas quantidades de até 3% em peso, baseado no monômero. O tamanho de partícula obtida é de 0,2 a 5 milímetros. Podem ser expandidas com vapor em pré expansores convencionais. As partículas expandidas possuem densidades de 10 a 100 g/L e podem ser utilizadas nas mesmas aplicações do EPS convencional (LAUSBERG et al., 2003).

Datko et al. (2003) propuseram um processo de polimerização em suspensão do estireno na presença de um emulsificante orgânico que possui grupos hidrofílicos e

hidrofóbicos ou grupos polares miscíveis em água, a fim de obter poliestireno expansível que contenha apenas água como agente de expansão. O emulsificante utilizado, do tipo água-em-óleo, é adicionado nas quantidades de 0,1 a 5% em peso baseado no monômero. A polimerização em suspensão é realizada em dois níveis de temperatura, devido ao uso de dois iniciadores do tipo peróxidos, os quais decompõem em temperaturas diferentes. A suspensão é primeiramente aquecida entre 80 e 90 °C, temperatura na qual há a decomposição do peróxido de benzoíla (BPO) e a polimerização inicia. Após essa etapa, eleva-se a temperatura lentamente de 100 a 140 °C. Durante esta operação, o segundo peróxido, por exemplo, o de terc-butílica (PTB), se decompõe. Devido à agitação vigorosa e o auxílio de um emulsificante, a água é finamente emulsificada nas gotas de estireno suspendidas. As partículas produzidas contêm de 2 a 20% em peso de água. O tamanho de partícula obtido é de 0,2 a 5 milímetros. O polímero pode ser expandido com ar a uma temperatura de 110 a 140 °C. As partículas expandidas podem ser utilizadas nas mesmas aplicações do EPS convencional.

Costa (2006) apresentou uma metodologia para a obtenção de EPS utilizando em conjunto água e pentano como agentes de expansão. Resumidamente, promoveu-se a incorporação da água e do pentano nas pérolas de poliestireno para então, dotá-lo da capacidade de expandir. A água foi pulverizada, ou aspergida, sobre o monômero e, pela ação do surfactante, um sistema em emulsão foi formado. O produto final foi produzido em suspensão e a reação seguiu até que as gotas do monômero fossem convertidas em pérolas sólidas contendo 13,86% do agente de expansão (água) espalhado no seu interior, onde foi então realizada a injeção de pentano na suspensão, obtendo-se incorporação efetiva de 2,45%, 2,62% e 5,94%. O comportamento do material e as propriedades determinadas mostraram que a técnica de produção implementada foi eficaz e sugerem como uma alternativa viável o uso do conjunto de água e pentano como agentes de expansão.

Conforme a revisão apresentada neste capítulo a reciclagem de embalagens de PS pós-consumo para a fabricação de EPS é possível pela elevada solubilidade do PS no estireno e pelas condições de processo altamente agressivas na presença de materiais celulares.

CAPÍTULO III

MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em quatro seções com o objetivo de facilitar a compreensão da metodologia, equipamentos, reagentes e técnicas de análises utilizadas neste trabalho.

A primeira seção apresenta uma descrição dos reagentes e materiais utilizados. Na segunda, o tratamento dado ao material reciclável pós-consumo. Na terceira seção estão descritas as unidades experimentais utilizadas no desenvolvimento deste trabalho e finalmente, na quarta seção são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização do material resultante.

3.1 REAGENTES

O monômero utilizado foi o estireno, o qual foi fornecido pela empresa Termotécnica Ltda. e adquirido da Innova S.A., com grau de pureza superior a 99,5%, e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 15 ppm. Os iniciadores utilizados foram o peróxido de benzoíla, BPO, e o peróxido de terc-butila, PTB, ambos de grau técnico e fornecidos pela empresa Atofina. Como agente estabilizante da suspensão foi utilizado o poli(pirrolidona vinílica), PVP K-90, de grau técnico e com massa molar média ponderal de 360.000 g/gmol, fornecido pela empresa Sul Polímeros Ltda. A água destilada foi utilizada como meio contínuo para a suspensão, com pH de 5,8 e condutividade média de 7,6 μ S. Como agente de expansão foi utilizado pentano fornecido pela empresa Ipiranga S.A. Para a inertização do

meio, foi utilizado nitrogênio gasoso, fornecido pela AGA. Cabe salientar também, que todos os reagentes acima descritos foram utilizados como recebidos.

As quantidades de reagentes utilizadas para as unidades experimentais, seguem a formulação de Oliveira (2006). Esta formulação encontra-se na Tabela 3.1. Salienta-se que, para cada percentual de XPS utilizado, as quantidades de monômero, iniciadores e PVP foram ajustadas. Dessa forma, a proporção entre os reagentes foi mantida.

Tabela 3.1 – Formulações aplicadas no estudo.

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

^a Em relação à massa de estireno.

3.2 MATERIAL PÓS-CONSUMO RECICLÁVEL

Como material pós-consumo reciclável foi utilizado o poliestireno extrusado, XPS, obtido da coleta de resíduos de Florianópolis, SC. O material foi pré selecionado e lavado na empresa recicladora.

Para facilitar a reciclagem, o XPS foi selecionado novamente no laboratório, em seguida triturado em moedor de martelos, marca TRF, com motor de 25cv e 1700rpm, logo

após lavado com água e detergente e posteriormente disposto em estufa com circulação de ar a 50°C por 48h, para secagem.

3.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS

As unidades utilizadas para a realização dos experimentos de reciclagem de poliestireno extrusado e produção de poliestireno expansível, estão alocadas no Laboratório de Controle de Processos - LCP, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, e serão detalhadas a seguir.

3.3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL A

A unidade experimental utilizada para a realização dos experimentos iniciais é constituída de um reator piloto do tipo batelada encamisado e agitado, construído em vidro de borossilicato (FGG Equipamentos Científicos), com ausência de chicanas internas e volume total de um litro.

Este reator possui uma tampa com orifícios para entrada da haste do agitador, do condensador, do tubo de vidro de injeção do nitrogênio, do termopar do tipo J da marca EroEletronic, que mostra a temperatura do meio reacional em tempo integral e um orifício que permite acesso ao meio reacional para realização de amostragem e carga dos reagentes.

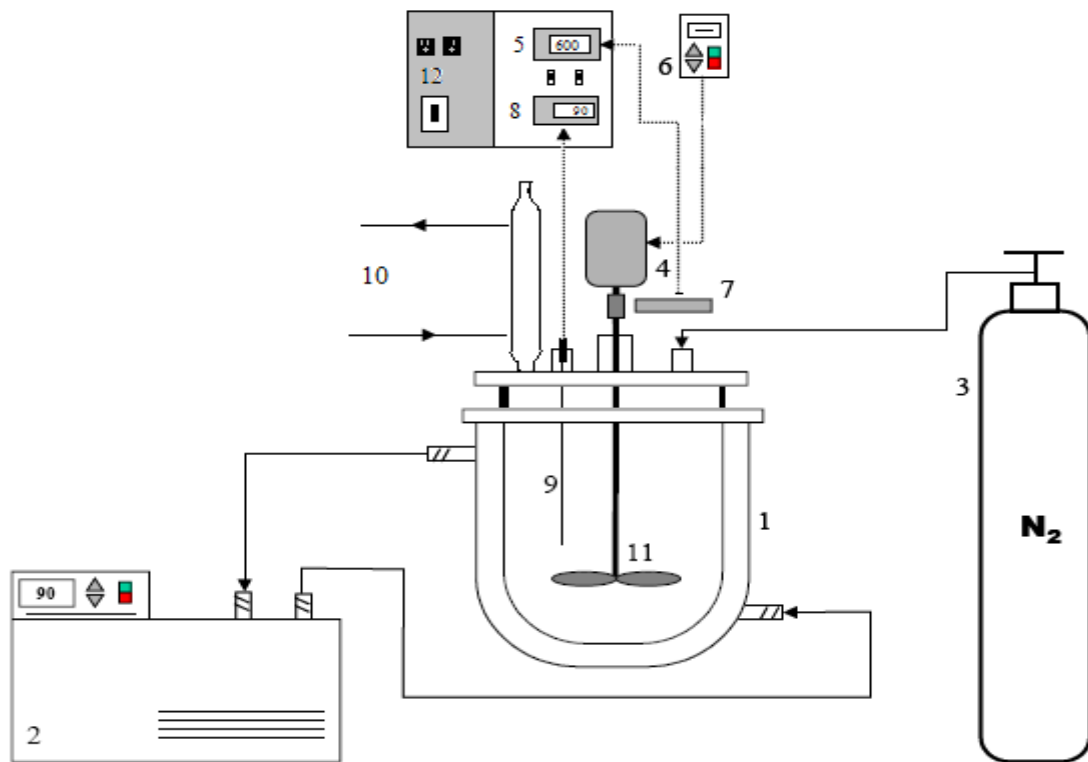
O meio reacional é agitado com o auxílio de um impelidor tipo hélice tripla, com diâmetro total de giro de 60 mm. A distância entre o impelidor e o fundo e a lateral do reator é de 20 mm e sua haste possui inclinação de 20° em relação à vertical. Esta inclinação descentraliza o impelidor, minimizando o efeito de vórtice que é gerado pela ausência de

chincanas no reator e aumentando a turbulência no meio reacional, necessária à manutenção da dispersão na fase de polimerização em suspensão. A agitação é controlada por meio de um variador de frequência da marca μ line-WEG, com precisão de ± 5 rpm, conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv, marca Eberle que possibilita taxas de agitação até 4.000 rpm. A manipulação da velocidade angular do agitador é feita através de um tacômetro digital da marca TakoTron modelo TD2004-C com sensor óptico.

A temperatura do meio reacional é controlada por meio de um banho termostático modelo MQBTCA-100, da marca MicroQuímica, o qual possui conexão à entrada e saída da camisa do reator por meio de mangueiras.

Um reservatório de nitrogênio pressurizado é conectado ao reator, sendo sua alimentação realizada por um dos bocais do reator e controlada através de uma válvula manual. Utiliza-se um condensador conectado a um dos bocais de alimentação do reator a fim de evitar o arraste de vapores do monômero pela injeção de nitrogênio no meio reacional.

O reator e os equipamentos auxiliares na produção do material estão esquematizados nas figuras 3.1 e 3.2.



1-Reator encamisado. 2-Banho termostático. 3-Cilindro de N_2 . 4- Motor trifásico.
 5- Tacômetro digital. 6-Controlador de frequência. 7-Sensor óptico. 8-Indicador de
 temperatura. 9-Termopar. 10-Condensador. 11-Impelidor. 12-Chave geral.

Figura 3.1 - Esquema da unidade experimental A.

Fonte: Cancelier (2004, p. 121).

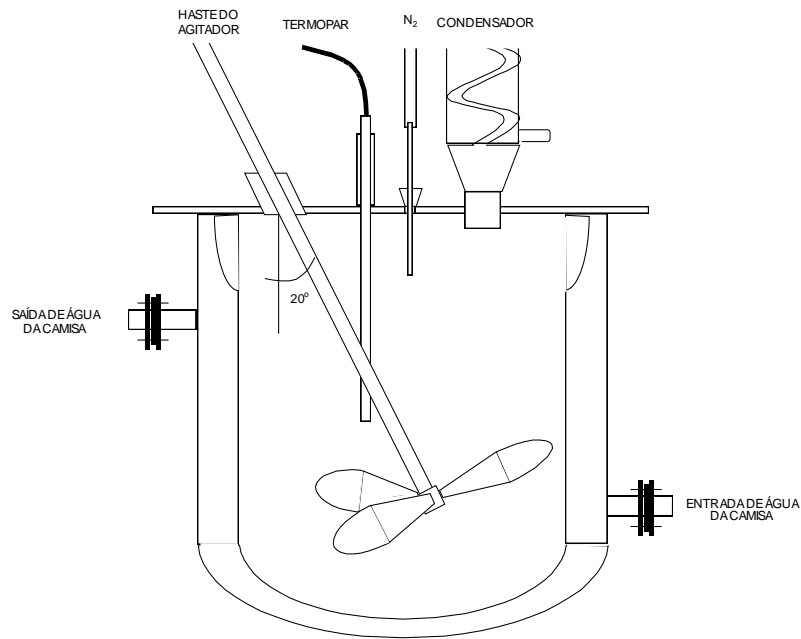


Figura 3.2 - Detalhes do reator de vidro.

Fonte: Gonçalves (2003, p.53).

3.3.2 UNIDADE EXPERIMENTAL B

Os experimentos posteriores foram realizados na unidade experimental B (Figura 3.3), a qual é maior que a unidade experimental A. Esta parte dos experimentos foi realizada objetivando a incorporação do agente de expansão, pentano. Oliveira (2006) validou o processo de reciclagem do poliestireno extrusado nesta unidade, aumentando a escala de produção e, com isso obteve condições operacionais mais próximas das aplicadas na indústria.

A unidade B possibilita ao operador 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, 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.

Esta unidade conta com um reator de aço inoxidável AISI 316L, com capacidade de 5L. O sistema de aquecimento e resfriamento é realizado através de um trocador de calor a placas, da série M, 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/cm² e alimentado na linha a 4 kgf/cm². O resfriamento de água é feito à 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.

Para a incorporação do agente de expansão foram colocadas, na unidade B, a água e as amostras de poliestireno obtidas na unidade A. Logo após o reator foi aquecido a 90° C e pressurizado, a pressão variou entre 8-10kgf/cm². Para a injeção do pentano foi elevada a temperatura a 105° C. Após esta etapa o reator foi mantido a 120°C por aproximadamente três horas. A frequência de agitação do sistema foi de 300rpm. Ao final da pentanização o reator foi resfriado à ± 25°C e as amostras retiradas, lavadas e secas. As pérolas de poliestireno expansível foram submetidas a algumas análises como: distribuição do tamanho de partícula, massa molar média ponderal - viscosimetria e quantidade de monômero de estireno residual.

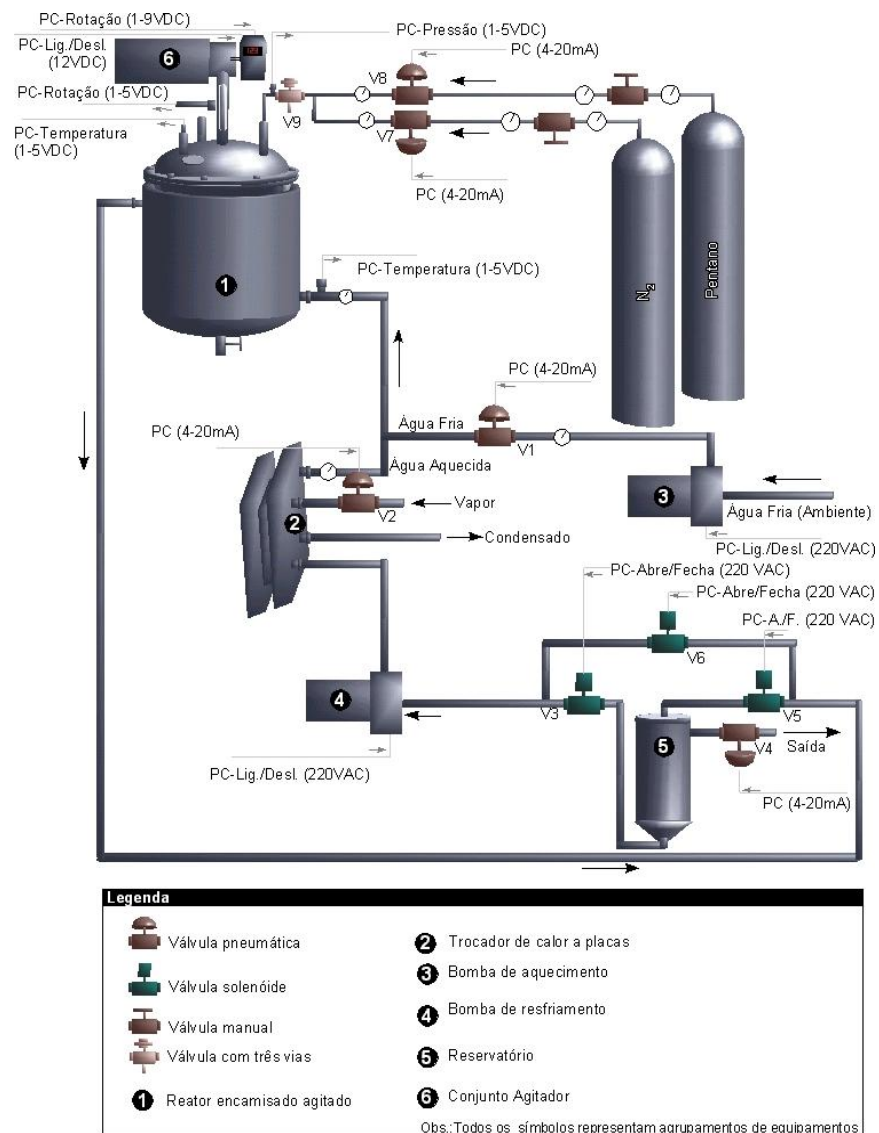


Figura 3.3 – Esquema da unidade experimental B.

Fonte: Mazzucco (2003, p. 77).

Na Figura 3.4 observa-se o reator da unidade experimental B, descrita acima, com mais detalhes.

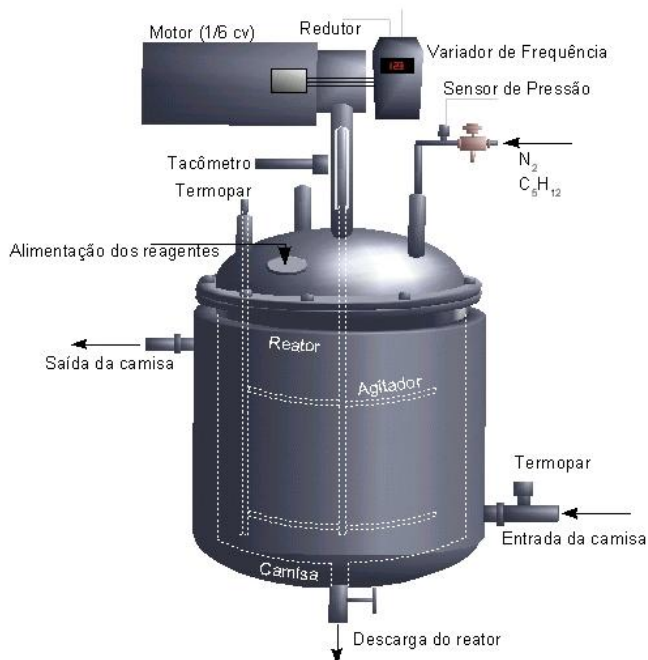


Figura 3.4 - Detalhe do reator da Unidade experimental B.

Fonte: Mazzucco (2003, p. 78).

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE PARA A CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.4.1 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS

Para a realização desta análise foi utilizado um conjunto de peneiras da série padrão Tyler, marca Bertel, com doze peças. Embora o tamanho e a distribuição de tamanhos não alterem em nada as propriedades físico-químicas do polímero, estes fatores são considerados os mais relevantes numa polimerização em suspensão.

A série de peneiras utilizada é 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 utilizadas nos experimentos.

Malha Tyler	Abertura (mm)
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
325	0,044

3.4.2 MASSA MOLAR MÉDIA PONDERAL - VISCOSIMETRIA

O equipamento utilizado na medida de viscosidades deste estudo foi um viscosímetro capilar Ubbelohde n° 1 (diâmetro do capilar de 0,58 mm), esquematizado na figura 3.5. As medidas foram realizadas com o viscosímetro imerso em um banho termostático, com temperatura controlada em $30 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Para as condições das análises foram utilizados os valores das constantes $K = 0,0092$ e $a = 0,72$. 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.

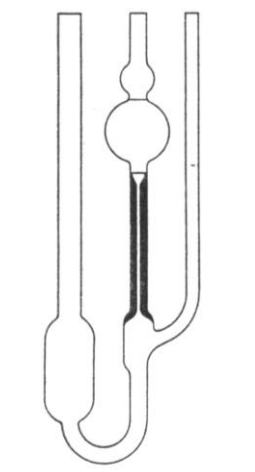


Figura 3.5 - Viscosímetro Ubbelohde. Fonte: Billmeyer (1984).

3.4.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA

De maneira a comprovar a ausência de contaminação microbiológica no poliestireno após o processo de reciclagem na reação de polimerização em suspensão, foram conduzidas análises em amostras do material antes e após o processo.

A coleta das amostras foi realizada de forma a não agregar contaminação ao material, ou seja, de maneira asséptica.

A amostra 1 corresponde ao XPS pós-consumo, submetido à análise da mesma forma em que é disposto na reação, ou seja, em pequenos pedaços. A amostra 2 é o EPS acrescido de 5,0 % de XPS no processo de polimerização em suspensão.

As amostras foram semeadas em ICC (Caldo Infusão Cérebro Coração, ou BHI) para crescimento de bactérias e CSD (Caldo Sabouraud Dextrose) para o desenvolvimento de fungos, incubadas a 35 e 25 °C, respectivamente, durante 8h. Após, foram realizadas diluições em solução salina (NaCl 0,9% em água) para cada amostra e em cada meio de cultivo. A seguir, foi feito o plaqueamento em ASD (Ágar Sabouraud Dextrose) e em AMH (Ágar Müller Hinton) para posterior contagem. Transcorridas 22h, novas diluições foram realizadas (10^{-2} , 10^{-3} e 10^{-4}) e, também, o plaqueamento para contagem. A Figura 3.6 representa o fluxograma da análise.

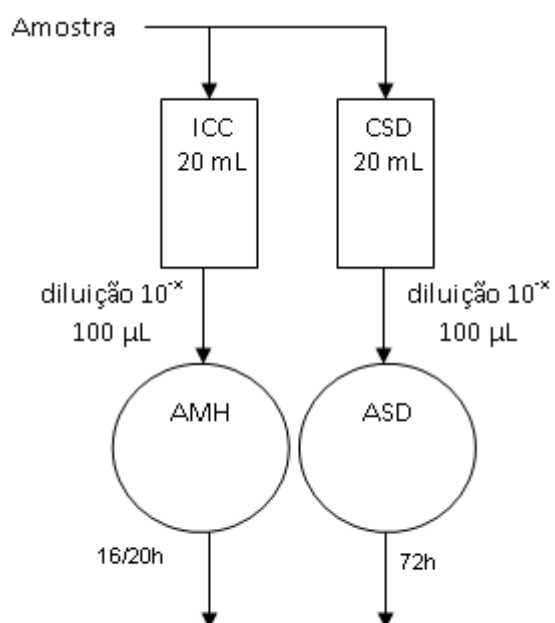


Figura 3.6 – Fluxograma das análises microbiológicas.

Foram realizados dois testes com tempos diferentes de contagem, de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Testes realizados.

	Meio de Cultivo	Tempo de Leitura do Plaqueamento (h)
Teste 1	AMH	16
	ASD	72
Teste 2	AMH	20
	ASD	72

3.4.4 ANÁLISE DE MONÔMERO RESIDUAL – CROMATOGRAFIA GASOSA

Para a 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.

3.4.5 MORFOLOGIA DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL PRODUZIDO - MEV

A forma com que o agente de expansão está distribuído pela matriz polimérica, determina a qualidade e o comportamento da expansão do poliestireno expansível produzido. Parte do polímero obtido foi expandido com água à 100° C por aproximadamente 10 minutos e a outra parte mantida sem expansão. As imagens foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que consiste de um equipamento da marca PHILIPS, modelo XL-30, operando a 20kV com filamento de tungstênio, alocado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais – LabMat, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Para expor o interior das pérolas de polímero sem expansão, foi necessário fraturá-las após resfriamento em nitrogênio líquido saturado à pressão atmosférica. As partículas expandidas foram cortadas com auxílio de um estilete. Após a fratura e corte, foi realizada a seleção dos fragmentos com maior área plana exposta. Em seguida as amostras foram

recobertas com uma camada de ouro de aproximadamente 370Å, para compensar a natureza não condutora do poliestireno, e analisadas no microscópio eletrônico.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em seções onde estão reunidos os resultados e comentários a respeito da produção do poliestireno expansível a partir da reciclagem de embalagens de alimentos de poliestireno extrusado pós-consumo.

A primeira seção apresenta uma discussão a respeito da influência da adição de XPS na distribuição do tamanho de partículas de poliestireno expansível. A segunda mostra os resultados das análises da massa molar média ponderal – viscosimetria, a terceira seção os resultados da análise microbiológica, a quarta apresenta a conversão de estireno ao final da reação de polimerização para o cumprimento da legislação vigente sobre materiais plásticos para contato com alimentos, a quinta mostra a morfologia do polímero obtido através do MEV e a sexta e última seção uma breve avaliação econômica do processo de reciclagem na produção de EPS.

4.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

Na polimerização do estireno em suspensão, um dos importantes parâmetros a serem avaliados é a distribuição de tamanho de partículas (DTP). O diâmetro das partículas varia de 50 e 2000 μm dependendo da aplicação final de produto, no caso do EPS. Partículas com

diâmetro entre 400 e 1.000 μm são utilizadas na produção de peças de menor dimensão, como embalagens para equipamentos eletro-eletrônicos e acondicionamento de alimentos, também chamados de conservadoras. Partículas com diâmetro superior a 1.000 μm são utilizadas na confecção de blocos com volume entre 4 e 5 m^3 , que posteriormente são recortados em chapas para usos diversos, como na construção civil. As partículas com diâmetro inferior a 400 μm , conhecidas industrialmente como “finos”, não apresentam aplicação direta, necessitando de reprocessamento para agregação de valor. Já as com diâmetro superior a 2000 μm , por demandarem mais tempo de processamento e, conseqüentemente, maior consumo energético para a conformação das peças também não apresentam aplicação direta, tornando-se indesejáveis. (MASCIOLI, 2001).

Fatores geométricos, parâmetros operacionais, as características físicas do meio reacional, concentração de estabilizante e agitação do sistema influenciam muito no tamanho e distribuição das partículas, durante uma reação de polimerização (YUAN et al., 1991).

Neste contexto, objetivando a produção de EPS, a partir da reciclagem de XPS, foram adicionados diferentes percentuais do reciclado na reação de polimerização e avaliado a sua influência na DTP do polímero produzido.

Nos experimentos do estudo, foi utilizado uma frequência de agitação constante de 600 rpm, e uma concentração do agente estabilizante (PVP) de 1,0 g/L. A massa de estireno e iniciadores variou conforme a quantidade de reciclado de XPS adicionado. As demais condições experimentais foram mantidas. Estas condições utilizadas, tais como concentração de estabilizante, agitação, tempo, temperatura e etc., para diferentes percentuais de XPS reciclado foram determinadas através de ensaios preliminares baseados nos trabalhos de Oliveira (2006). Na Tabela 4.1 estão apresentados os reagentes e parâmetros reacionais aplicados.

Tabela 4.1– Reagentes e parâmetros reacionais da polimerização do estireno na presença de XPS.

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

^a Em relação à massa de estireno.

As condições experimentais utilizadas, tais como tipo e concentração de estabilizante, agitação e diferentes percentuais de poliestireno reciclado foram baseadas nos estudos proposto por Oliveira (2006). O presente trabalho segue a mesma linha de estudo do autor citado.

É importante salientar que o limite de 10% de material reciclado, utilizado nesse trabalho, foi estabelecido por Oliveira (2006), em função de uma restrição de mercado, onde foi considerada a produção de EPS no Brasil, que foge à realidade existente para a disponibilidade desses resíduos, como também uma restrição física imposta pelo sistema reacional. Isso porque percentuais muito 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.

A Figura 4.1 mostra a distribuição do tamanho de partículas em função da quantidade de XPS utilizada, para 1,0 g/L de PVP. Neste histograma 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. Esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da viscosidade da fase orgânica, levando a uma redução da taxa de quebra e a um favorecimento da coalescência.

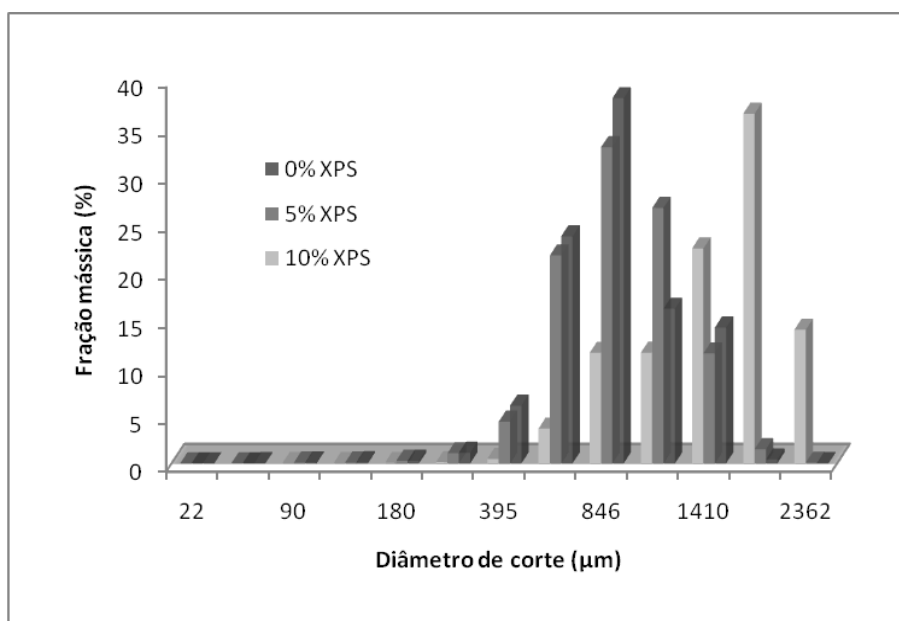


Figura 4.1 - Distribuição do tamanho de partículas em função dos diferentes percentuais de XPS adicionados.

Oliveira (2006), em seus estudos de DTP em partículas de PS verificou que à medida que a fração de XPS adicionada a reação é aumentada, há um aumento do tamanho das

partículas formadas e, também, um menor espalhamento das curvas de distribuição de tamanho.

Costa (2006) e Schlischtig (2003) observaram comportamentos semelhantes com o aumento da porcentagem de EPS adicionada à reação de polimerização do estireno. Ambos verificaram um deslocamento do tamanho das partículas para a região de diâmetros maiores com a utilização de porcentagens de EPS de 15,8%, 20% e 23,5% para Costa (2006) e 5% e 15% para Schlischtig (2003), 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) avaliaram os tamanhos das gotas formadas em reações de polimerização em suspensão de estireno, adicionado a essa suspensão diferentes frações de poliestireno. Os autores afirmaram que uma maior adição de poliestireno ao sistema reacional aumenta a viscosidade da fase dispersa, fazendo as forças viscosas se oporem as forças de quebraamento turbulento desde os instantes iniciais de formação da suspensão.

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 de Sauter e da sua dispersão, com o aumento da porcentagem de XPS adicionada a reação, são mostradas nas Figuras 4.2 e 4.3. Avaliou-se apenas o diâmetro médio de Sauter e a sua dispersão por serem mais representativos, fornecendo uma média ponderal do diâmetro das partículas.

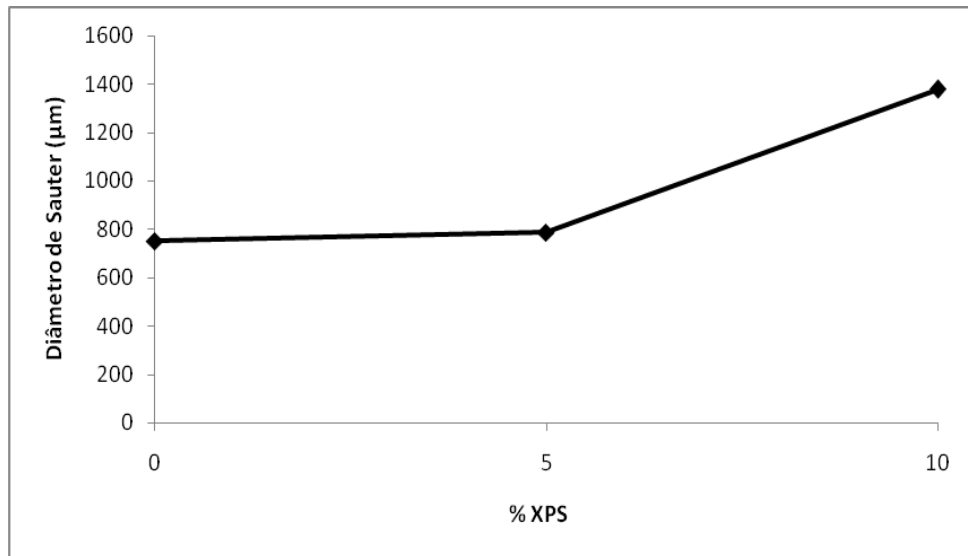


Figura 4.2 - Diâmetro médio de Sauter das partículas com o aumento da porcentagem de XPS.

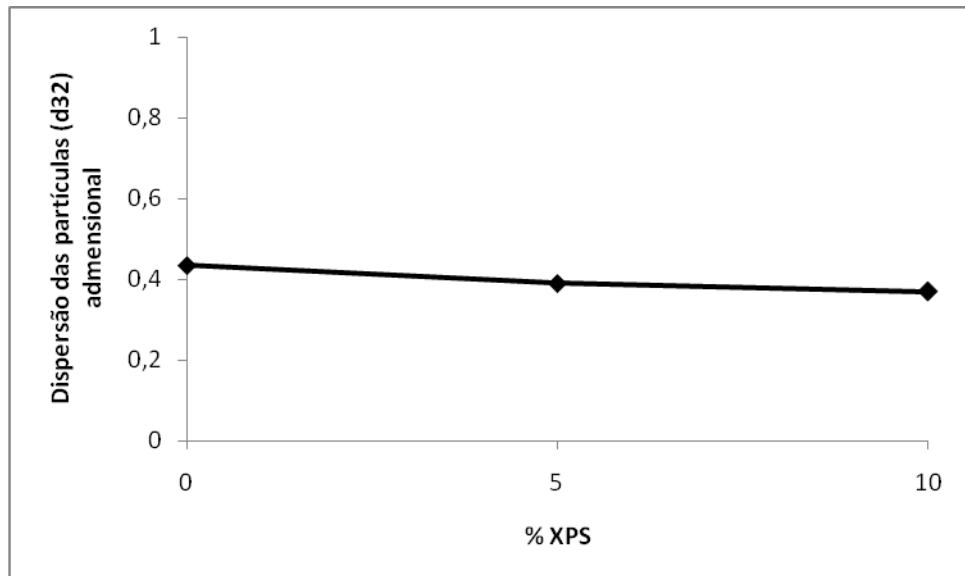


Figura 4.3 - Dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, para 0%, 5,0% e 10% de XPS.

Observando-se as Figuras 4.2 e 4.3, verifica-se que com o aumento da fração de material reciclado na fase orgânica, e conseqüente aumento das forças viscosas, resulta numa redução da dispersão de tamanho das partículas.

Oliveira (2006), observou que com o aumento da fração de XPS na reação, os diâmetros das partículas também aumentaram. Já para a dispersão do tamanho das partículas, segundo o diâmetro médio de Sauter, a relação com a porcentagem de reciclado variou de forma inversa.

Costa (2006), Schlischtig (2003), Cancelier et al. (2002) e Neves (1999), verificaram a existência de uma relação direta entre o diâmetro médio das partículas e a porcentagem em massa de EPS adicionado a reação de polimerização do estireno em suspensão.

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.

4.2 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XPS NA MASSA MOLAR MÉDIA DO POLIESTIRENO EXPANSÍVEL

O valor da massa molar média do polímero pode ser determinada através da viscosidade da solução. A extensa faixa de aplicação das correlações e a facilidade de obterem-se os resultados fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímero. Esta propriedade juntamente com a DTP define a aplicação final do polímero. Devido a estas características, a correta avaliação do valor da massa molar torna-se de suma importância. Segundo Billmeyer (1984), o valor da massa molar média viscosimétrica aproxima-se, com desvios bastante aceitáveis, da massa molar média ponderal (\bar{M}_w) do

polímero. Para a determinação do \overline{M}_w é comum o uso de análises de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Oliveira (1997) realizou um estudo para a determinação do erro incorrido em análises de GPC, concluindo que estes estão na faixa de ± 1800 Daltons, sendo as análises viscosimétricas válidas por apresentarem desvios semelhantes.

Na tabela 4.2 encontram-se os valores da massa molar média do EPS produzido com diferentes porcentagens de XPS, determinados por análise viscosimétrica.

Tabela 4.2 – Massa molar média do EPS produzido com diferentes porcentagens de XPS.

Reação com XPS (%)	\overline{M}_w (Dalton)
0,0	190.000
5,0	200.000
10,0	207.000

Oliveira (2006) determinou a massa molar média do XPS antes de ser submetido ao processo de reciclagem, o qual é foi de aproximadamente 300.000 Daltons.

Para aplicação industrial a massa molar do EPS sem a adição de reciclado deve ser superior a 140.000 Daltons. Na tabela 4.2, observa-se que as massas molares dos EPS produzidos com diferentes porcentagens de XPS são muito próximas, demonstrando que a adição de XPS na reação não influencia na massa molar média do polímero obtido. Isso ocorre devido ao pequeno número de cadeias poliméricas adicionadas como material reciclado, se comparado com o elevado número de macrocadeias formadas durante a reação de polimerização.

Portanto, os resultados experimentais do estudo estão dentro da faixa desejada industrialmente, o que demonstra a adequação do processo de reciclagem na obtenção de EPS.

Oliveira (2006) verificou a que o PS produzido com frações de XPS variou pouco em relação ao PS puro. Demonstrando que o processo de produção de EPS a partir de reciclado de XPS está de acordo com estudos realizados anteriormente.

4.3 ANÁLISE MICROBIOLÓGICA DAS PARTÍCULAS FORMADAS

Para a aplicação do polímero obtido na produção de embalagens de alimentos é necessário uma avaliação microbiológica, a fim de garantir a ausência de contaminação microbiana em decorrência da origem do material a ser reciclado. A análise microbiológica é estritamente necessária, visto que estes polímeros formados serão utilizados para embalagens em contato direto com os alimentos.

Na tabela 4.3 estão apresentados os resultados comparativos do crescimento bacteriano das amostras 1 (XPS pós-consumo) e 2 (EPS acrescido de 5,0% de XPS) em Ágar Müller Hinton.

Tabela 4.3 – Comparativo do crescimento bacteriano nas amostras.

Amostras	Diluição	UFC/placa	UFC/g	UFC/placa	UFC/g
		Teste 1	Teste 1	Teste 2	Teste 2
amostra 1	10 ⁻²	148	2,9E+07	^a dnpc	-
amostra 1	10 ⁻³	25	4,9E+07	^a dnpc	-
amostra 1	10 ⁻⁴	4	7,8E+07	69	1,3E+09
amostra 2	10 ⁻²	0	-	0	-
amostra 2	10 ⁻³	0	-	0	-
amostra 2	10 ⁻⁴	0	-	0	-
branco (controle)	10 ⁻¹	0	-	0	-

^adnpc – demasiado numeroso para contar.

Da mesma forma, na tabela 4.4 estão apresentados os resultados comparativos do crescimento fúngico das amostras 1 e 2 em Ágar Sabouraud Dextrose.

Tabela 4.4 – Comparativo do crescimento fúngico nas amostras.

Amostra	Diluição	UFC/placa	UFC/g	UFC/placa	UFC/g
		Teste 1	Teste 1	Teste 2	Teste 2
amostra 1	10 ⁻²	18	3,5E+06	^a dnpc	-
amostra 1	10 ⁻³	5	9,8E+06	^a dnpc	-
amostra 1	10 ⁻⁴	0	-	68	1,3E+09
amostra 2	10 ⁻²	0	-	0	-
amostra 2	10 ⁻³	0	-	0	-
amostra 2	10 ⁻⁴	0	-	0	-
branco (controle)	10 ⁻¹	0	-	0	-

^adnpc – demasiado numeroso para contar.

Analisando as tabelas é possível observar a presença de microrganismos na amostra 1 em decorrência da origem do material. Após o processo de polimerização em suspensão a amostra 2, EPS acrescido de 5,0 % de XPS, não apresenta contaminação microbiana. Foi realizado uma conversão da unidade do teste 1 e 2, para crescimento bacteriano e fúngico, de UFC/placa para UFC/g de poliestireno expansível, para melhor compreensão da quantidade utilizada na realização das análises.

Convém ressaltar que o estireno é um forte solvente orgânico. Portanto, a presença das bactérias e fungos no material pós-consumo utilizado como carga, sofrerá ataque pelo monômero. Adicionalmente, a presença de peróxidos com caráter fortemente oxidante, como o peróxido de benzoíla, associada a temperaturas elevadas da reação, garante um produto final inerte em relação a contaminantes orgânicos.

A partir dos resultados apresentados pode-se comprovar a viabilidade do processo de reciclagem do XPS pós-consumo, na produção de EPS.

4.4 AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DE MONÔMERO

Conforme citado no item 2.2.2, 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. No caso da reciclagem *in situ*, ou seja na reação de obtenção do polímero não há nada explicitado. Uma das preocupações que os materiais plásticos em contato ou não com os alimentos causam é a presença do teor de monômero residual. No caso do estireno, a legislação brasileira vigente determina o limite de 0,25% de composição residual, não fazendo distinção para os reciclados ou não.

O processo de produção do EPS a partir da reciclagem de XPS pós-consumo é o mesmo que para a transformação do PS. Isto comprova a validade do método perante a legislação. Para a determinação do monômero residual as amostras de EPS foram analisadas através da cromatografia gasosa. Como citado anteriormente a reação para a produção do EPS é conduzida em duas etapas. Na primeira a temperatura varia de (80 - 95°C) e a segunda de (120 - 150°C). O esgotamento do monômero ocorre na segunda etapa onde o estireno residual é consumido pelo peróxido de terc-butila.

Os resultados da cromatografia gasosa estão apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados das análises de cromatografia gasosa dos polímeros produzidos com diferentes porcentagens de XPS.

Reação com XPS (%)	Estireno Residual (%)
0,0	1,35
5,0	1,95
10,0	1,75

A tabela 4.5 mostra as análises de cromatografia a gás obtidas a partir de análises do EPS produzido com material reciclado (XPS). Pode ser observado que o teor de monômero encontra-se acima do permitido pela legislação. Cabe ressaltar que o processo de produção do EPS é realizado em duas etapas: a primeira a temperatura de 90°C, onde a conversão atingida é em torno de 90% e são definidas a DTP e a Mw; na segunda etapa, chamada de fase de esgotamento de monômero, a temperatura da reação é superior a 120°C.

Este trabalho considerou apenas a primeira etapa devido a limitações de equipamentos mas isso não inviabiliza os resultados obtidos, já que a redução de monômero residual pode ser realizada pela introdução da segunda etapa do processo sem prejuízo da qualidade do produto final. Adicionalmente, uma temperatura mais elevada (superior a 120°C) é uma garantia a mais de que não haverá contaminantes na forma de bactérias ou outros agentes patogênicos presentes no produto final.

4.5 MORFOLOGIA DO EPS OBTIDO

As partículas de EPS produzidas foram analisadas por MEV. Para a avaliação as amostras foram fraturadas o que expôs a suas matrizes poliméricas.

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam as microestruturas do EPS expandido e não expandido, com diferentes porcentagens de reciclados nas ampliações de 150 e 250 vezes respectivamente. Pode-se observar que o produto obtido possui uma estrutura da forma hexagonal, característica do EPS.

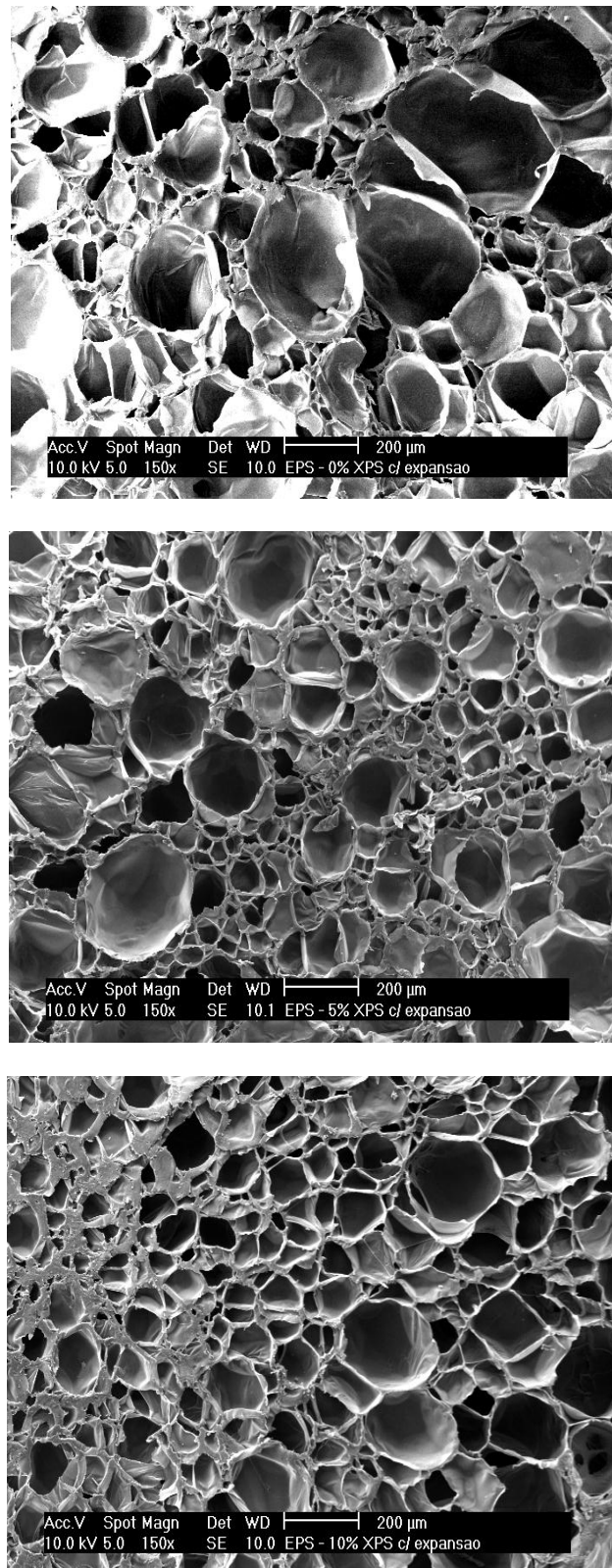


Figura 4.4 – Micrografias das partículas de EPS com 0%, 5% e 10% de XPS, respectivamente, expandidas. Ampliação de 150.

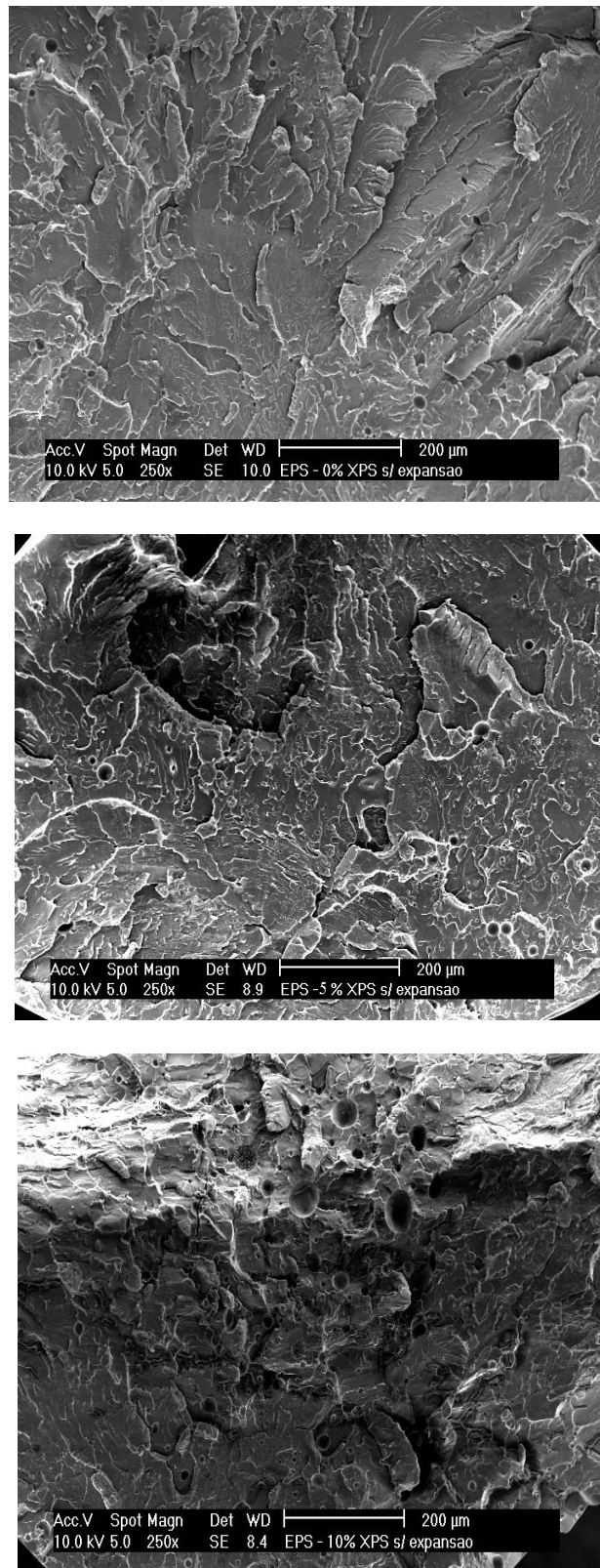


Figura 4.5 – Micrografias das partículas de EPS com 0%, 5% e 10% de XPS, respectivamente, não expandidas. Ampliação de 250x.

Analisando-se morfologicamente as figuras 4.4 e 4.5, não se observa grandes diferenças entre os polímeros. Essa afirmação pode, também, ser baseada nos valores da massa molar média encontrada, os quais estão dentro daqueles desejados para o poliestireno com aplicação industrial (acima de 140.000 Daltons).

4.6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR DO PROCESSO DE RECICLAGEM NA PRODUÇÃO DE EPS

A realização de uma avaliação econômica do processo de reciclagem do XPS na produção do EPS se faz necessária visto que no Brasil a produção se situa em torno de 50.000ton/ano. Como não se tem informações disponíveis na literatura acerca da quantidade produzida de XPS assume-se que os dados a respeito deste material estejam inseridos na produção de EPS.

Segundo a ABRAPEX (2006), os resíduos de EPS representam cerca de 15.000ton/ano. Assim como a produção de XPS a geração dos seus resíduos também não está disponível, portanto admite-se que seus valores estejam inseridos na quantidade total de resíduos de EPS.

Oliveira (2006) observou uma restrição física imposta pelo sistema reacional. Esta consiste na impossibilidade da utilização de percentuais superiores a 10% de XPS na reação, pois a viscosidade da fase dispersa do meio aumenta de forma significativa, havendo, portanto, o risco eminente da perda de estabilidade do sistema.

De acordo com os dados anteriores da produção de EPS no Brasil, e levando-se em conta a utilização de 10% do material reciclado, ou seja, 5.000ton/ano observa-se uma fuga da realidade existente no Brasil quanto a disponibilidade destes resíduos.

Considerando o valor de mercado do estireno, matéria-prima para a fabricação de EPS, de R\$3.000,00/tonelada, segundo base de dados de outubro de 2007, 5 mil toneladas representam cerca de R\$15 milhões ao ano. A partir desta contextualização é notável a economia que se pode ter com a adoção da reciclagem de XPS na obtenção do poliestireno expansível.

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.

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 expansível.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Em decorrência do crescente consumo de materiais plásticos e conseqüentemente, dos seus resíduos gerados, surgem os problemas relacionados ao meio ambiente. As alternativas para a disposição do lixo em aterros estão cada vez mais caras, raras e distantes. Para amenizar este problema, uma das alternativas é o desenvolvimento de processos de reciclagem de materiais poliméricos.

A proposta deste trabalho esteve concentrada em produzir e caracterizar o EPS a partir da reciclagem de embalagens de XPS pós-consumo para posterior utilização em embalagens em contato com alimento. Apesar das restrições impostas pela legislação foi possível mostrar com este trabalho a viabilidade do processo de reciclagem bem como o seu impacto econômico e sua influência na morfologia das partículas de EPS produzidas.

A viscosidade da fase dispersa aumentou com a presença do XPS, o que reduziu a taxa de quebraamento e aumentou a coalescência das gotas de monômero/polímero com isso houve uma tendência à obtenção de partículas de maior tamanho, levando a um deslocamento da curva de distribuição do tamanho de partículas (DTP) 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.

A adição de XPS na reação de polimerização não influenciou na massa molar média do polímero obtido, esta se situou dentro da faixa desejada, ou seja, próxima àquela sem a adição do polímero, o que comprova a adequação do processo.

Os resultados obtidos com a análise microbiológica do polímero antes e após processamento mostrou a eficácia do processo perante a ausência de contaminantes microbiológicos. A legislação vigente para materiais e equipamentos em contato com alimentos não exige tal comprovação, entretanto a qualidade do polímero utilizado na fabricação de embalagem para alimentos precisa ser comprovada. Portanto, com os resultados obtidos pode-se concluir que a qualidade microbiológica está assegurada.

O teor de monômero residual encontra-se acima do permitido pela legislação. Neste trabalho foi considerado apenas uma etapa da reação devido limitações de equipamentos. Como citado anteriormente o processo de produção do EPS ocorre em duas etapas, uma conduzida à temperatura de 90°C, onde a conversão atingida é em torno de 90% e outra chamada de fase de esgotamento de monômero, a temperatura superior a 120°C. Como a análise foi realizada após a primeira etapa, o resultado não representa a quantidade de monômero residual real, sendo assim não inviabiliza o processo.

A análise morfológica do polímero obtido, através das micrografias realizadas no MEV, provou que a adição de XPS à reação polimerização em suspensão do estireno não causa interferência na microestrutura do material, ou seja, o EPS obtido manteve as mesmas características morfológicas do EPS sem incorporação de XPS.

A avaliação econômica preliminar do EPS produzido com resíduos de XPS pós-consumo, mostrou uma expressiva economia. Com base nos valores de mercado do estireno e levando-se em conta a utilização de 10% do material reciclado, a economia gira em torno de R\$15 milhões ao ano. Nesta estimativa, não foi considerado os custos referentes ao processo, tampouco à logística de pós-consumo necessária para a captação do material.

Todas as características avaliadas apresentaram valores dentro do esperado, portanto o processo de produção de EPS a partir da reciclagem de XPS, 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.

Como sugestões para trabalhos futuros fica a necessidade de uma melhor caracterização do polímero formado, avaliando as características físicas do material. Avaliar também a influência da variação da frequência de agitação e da concentração de estabilizante sobre o comportamento do sistema reacional.

REFERÊNCIAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11934**: método para determinação do monômero de estireno residual por cromatografia. Rio de Janeiro, 1977. 1p.

ABRAPEX - Associação Brasileira de Poliestireno Expandido. **Mercado de EPS**. Disponível em: <<http://www.abrapex.com.br>>. Acesso em: 20 jun. 2007.

ABRE - Associação Brasileira de Embalagem. **Dados de Mercado**. Disponível em: <<http://www.abre.org.br>>. Acesso em: 20 jun. 2007.

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, 1994, pp. 3617-3630.

ANVISA - 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: 11 jun 2007.

APONTE, M.L.T. **Agentes de suspensão e sua Influência na morfologia de polímeros macroporosos**. In: Seminário de doutorado. Rio de Janeiro: IMA/UFRJ, 1997. (Mimeo)

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.

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., 3rd Ed., 1984.

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

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Aspectos gerais do poliestireno**. BNDES Setorial. Rio de Janeiro, n.16, p.123-136, set. 2002.

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^a 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.

CORAZZA FILHO, E. C. **Termoplásticos: os materiais e suas transformações**. 4ªed. São Paulo, s.n.,1995.

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

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, L.C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003

FELLOWS, P.J. Food processing technology: Principles and practice. England: Woodhead Publishing Ltd., 2nd 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: 16 maio 2007.

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 2007.

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. **Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física – Controle da granulometria e morfologia do polímero**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

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

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.

OLIVEIRA, P.F **Reciclagem de Embalagens de Alimentos Produzidas a partir de Poliestireno Extrusado Pós-Consumo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

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 >. Acesso em: Dezembro de 2006.

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.

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.