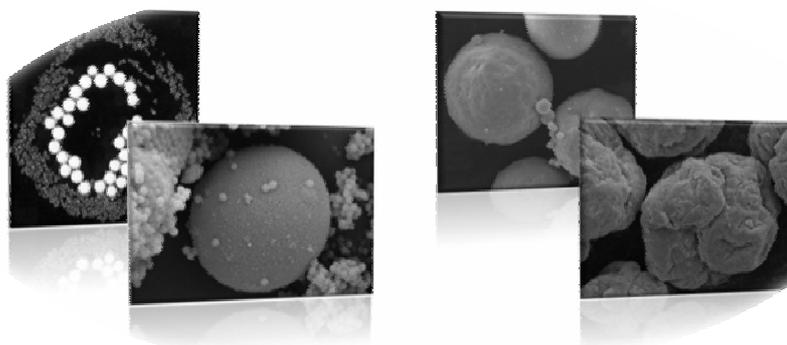




**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA**



**POLIMERIZAÇÃO DE
CLORETO DE VINILO EM FASE DISPERSA:
DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE
NOVOS PRODUTOS E OPTIMIZAÇÃO DO PROCESSO**

Arnaldo José Carvalho Tomás

Coimbra 2009

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra, para a obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Química, na especialidade de Sistemas e Processos Químicos.

Orientadora:
Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil

Co-Orientador:
Professor Doutor João Carlos Moura Bordado

Trabalho parcialmente financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia ao abrigo da
Bolsa de Doutoramento em Empresa, referência SFRH/BDE/15534/2005.

Aos meus Pais, à Ana e ao Pedro

Agradecimentos

Na apresentação deste trabalho, cabe aqui um especial agradecimento a todos os que, de uma forma mais directa, contribuíram para a sua realização.

À **Administração da CIRES, S.A.**, na pessoa do Sr. Eng.º Luís Montelobo, pelo desafio lançado e pelas excepcionais condições que tornaram possível este trabalho dentro do prazo previsto.

À **Professora Doutora Helena Gil**, pela orientação e ensinamentos ao longo deste trabalho. A disponibilidade sempre demonstrada, assim como um conhecimento profundo da área de polímeros, foram uma peça essencial que procurei apreender o mais possível.

Ao **Professor Doutor João Bordado**, pela orientação e disponibilidade. O conhecimento transversal de várias áreas, aliado a um espírito de grande criatividade foram, indubitavelmente, uma valia imensa a que tive acesso.

Ao **Sr. Eng.º Pedro Gonçalves**, pela confiança demonstrada e pelas palavras de estímulo em períodos mais difíceis.

À equipa do Reactor Piloto, **Sr. Fernando Saramago, Srs. Eng.ºs Pedro Rodrigues, Pedro Correia e Joel Ginga** pela intensa e muito útil colaboração nos trabalhos experimentais, assim como na formatação e sistematização de inúmeros resultados. Obrigado também pela paciência demonstrada, sobretudo quando nem tudo corria bem...

A todos os elementos do **Laboratório da CIRES, S.A.**, muito especialmente ao **Sr. Dionísio Miranda** e ao **Dr. Luís Alves**, pela pronta disponibilidade sempre demonstrada.

A toda a **Chefia de Produção da CIRES, S.A.** e todos os **Operadores de Fabrico (S+E)**, muito obrigado pelo conhecimento transmitido, pela grande disponibilidade, simpatia e paciência com que sempre fui recebido, sobretudo quando os resultados não eram os melhores...

Ao **Sr. Eng.º Rogério Marques**, pela constante colaboração na avaliação dos produtos e respectivo acompanhamento junto dos clientes.

À **Professora Doutora Graça Rasteiro**, pela colaboração no projecto RHEOEM, que em muito contribuiu para o um maior domínio da reologia dos plásticos. Obrigado também pela preciosa colaboração em vários artigos.

À **Sr.ª Eng.ª Sofia Figueiredo**, por todo o trabalho desenvolvido nas Instalações Piloto da CIRES, S.A., assim como por todo o trabalho no âmbito do projecto RHEOEM.

À **Doutora Ana Cristina Costa**, por toda a colaboração neste trabalho, pela simpatia e amizade prontamente demonstradas e, obviamente, por toda a experiência transmitida.

À **Fundação para a Ciência e Tecnologia** por todo o apoio prestado.

Ao **Departamento de Engenharia Química da F.C.T.UC.** por toda a colaboração e disponibilização de meios e equipamentos.

Aos **meus Pais e Irmão**, pelo apoio incondicional sempre demonstrado durante os anos de Licenciatura e, agora de outra forma, na presença constante em toda esta caminhada.

Por fim, à **Ana**, ao **Pedro** e ao **Zé Miguel** pela compreensão e paciência nas minhas maiores ausências. Sem o vosso sorriso de nada valeria este esforço...

Resumo

O presente trabalho teve como objecto o estudo e desenvolvimento de novos produtos com a estrutura base de Poli(cloreto de vinilo) produzidos através dos processos de polimerização em emulsão e suspensão.

Na polimerização em emulsão, partindo do conhecimento base da tecnologia de produção detida pela empresa CIRES, S.A., foram realizados diversos estudos tendo em vista um maior domínio e desenvolvimento sobre as condições reaccionais correlacionadas com factores para a redução da viscosidade das denominadas pastas ou plastisóis, constituídas por partículas de polímero impregnadas e dispersas num plastificante líquido. Numa primeira fase dos trabalhos, foram estudadas formas de controlo da distribuição final de tamanhos de partícula. Inicialmente, com uma técnica clássica de polimerização em emulsão, a utilização de diferentes emulsionantes aniónicos permitiu obter um maior conhecimento sobre a respectiva incidência no tamanho médio de partícula. Numa segunda fase, foi aplicada e desenvolvida uma técnica não convencional de polimerização em emulsão. Assim, dando continuidade ao conhecimento publicado, a aplicação de uma mistura de emulsionantes aniónico/não-iónico, tornou possível aceder a um novo método de manipulação e controlo das distribuições de tamanhos de partícula de polímero em emulsão.

Com o novo conhecimento obtido na área da polimerização em emulsão do cloreto de vinilo, numa segunda parte dos trabalhos procedeu-se à caracterização reológica dos polímeros de emulsão sob a forma final de plastisóis. Mediante alterações na etapa de polimerização, foi possível sistematizar e, assim, produzir conhecimento sobre os efeitos no comportamento reológico dos plastisóis, nomeadamente na influência do tipo de emulsionante aniónico utilizado.

Paralelamente, a optimização do processo industrial foi levada a cabo com o estudo de integração energética de correntes no processo de secagem e, conseqüentemente, a análise económico-financeira do respectivo projecto. Também, com a análise prévia de várias alterações propostas em diversos itens do processo industrial, foi possível alcançar uma redução substancial nos custos variáveis de produção.

Na polimerização em suspensão, foi lançado o objectivo de obtenção de um copolímero do tipo reticulado para a aplicação em produtos especiais, designadamente em superfícies sem brilho (“mate”). Assim, após selecção e estudo comparativo de vários agentes reticulantes na reacção de polimerização, foi investigado o comportamento do polímero aquando da transformação no produto final, designadamente no efeito “mate” pretendido e na qualidade global do acabamento.

Este trabalho, tendo por base uma forte componente tecnológica, tenta contribuir para a melhoria da performance do processo industrial de produção do poli(cloreto de vinilo). De uma forma mais ampla, procurou-se aumentar o conhecimento na área da polimerização em emulsão, proporcionando um avanço à tecnologia disponível para a obtenção de novos produtos procurados por um mercado com crescente grau de exigência.

Na polimerização em suspensão, o desenvolvimento de produtos para aplicações especiais, visa, sobretudo, dotar o polímero de novas valências técnicas que, escapando às aplicações genéricas, proporcionarão uma maior versatilidade e um maior potencial de crescimento na cadeia de valor.

Assente nos objectivos definidos, o presente trabalho tratou as diferentes etapas para a obtenção de produtos finais com a estrutura de poli(cloreto de vinilo); da reacção de polimerização por radicais livres, à caracterização reológica de plastisóis, passando pela formulação e transformação dos (co)polímeros. Consequentemente, embora segmentado nos diferentes temas, o presente trabalho acaba por abranger e integrar vários aspectos de toda a cadeia produtiva, designadamente da unidade industrial onde o mesmo foi realizado.

Abstract

The aim of this work was to study and develop new poly(vinyl chloride) grades produced by the emulsion and suspension processes.

In the emulsion polymerization, considering the basic production technology of the company CIRES S.A., several studies were conducted to reduce the viscosity of the so called Pastes or Plastisols, consisting of fine particles of polymer dispersed in a liquid plasticizer. Thus, controlling the particle size and size distribution of the polymer particles from the emulsion polymerization of vinyl chloride. Initially, using a standard technique, the effect of several anionic emulsifiers, allowed a greater knowledge about the obtained average size. Moreover, continuing the published work, the application of a mixture of anionic/non-ionic emulsifiers, made possible to access a new method of manipulation and control of the particles size and size distribution.

In a second part of the work, it was possible to study and correlate different rheological properties of the plastisols, giving rise to further optimizations and new products for the market activity.

Moreover, the optimization of industrial process, carried out by the energy integration of streams from the spray drying process and, after prior review, several modifications on various items of the industrial process, allowed a substantial decrease in the variable production cost.

In the area of the suspension polymerization, the objective of obtaining a vinyl copolymer, particularly a chemically crosslinked type for special end uses. Besides other properties, this technique was studied to obtain matte surfaces in top coated finished products. Thus, after testing several crosslinking chemicals in the free radical copolymerization, the study of the processing parameters and quality behaviour of the final product, particularly the intended effect in the finishing quality.

This work, having a significant technological basis, tries to contribute to the development and a continuous increase performance of poly(vinyl chloride). On a wide though, to

increase the knowledge in the area of the emulsion polymerization, providing a new technology to obtain and develop new products required by emerging markets.

In the suspension polymerization issue, the development of products for special applications that, above all, can provide new technical values for the polymer that, escaping the general purposes applications, will provide a greater versatility and a growth potential within the market chain value.

Based upon the defined objectives, this work dealt with the different steps to obtain the final products based on poly(vinyl chloride); from the conditions during the polymerization reaction, passing through the rheology of plastisols and, finally, through the formulation and processing conditions of the (co)polymers. Therefore, although targeted in different themes, this work covers and integrates several issues that, ultimately, are important parts of the present industrial chain process where, specifically, this work was developed.

Lista de Abreviaturas e Acrónimos

AL	Laurato de amónio
CA	Álcool Cetílico
CIRES	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas
DAM	Maleato de dialilo
DAP	Ftalato de dialilo
DEHP	Ftalato de di-2-etilo(hexilo)
DIDP	Ftalato de di-isododecilo
DOP	Ftalato de di-2-etilo-hexilo
DSC	Calorimetria diferencial
DTP	Distribuição Tamanho de Partícula
DVB	Divinilbenzeno
DW	Água Desionizada
EDC	Dicloroetano
EGDMA	Dimetacrilato de etilenoglicol
EUA	Estados Unidos da América
GN	Gás natural
GP	Grau de polimerização
HCl	Ácido clorídrico
HLB	Balanço hidrofílico-lipofílico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDS	Espectroscopia por Difraccção Laser
LRP	Polimerização radical viva
PEG	poli(etilenoglicol) dimetacrilato
PID	Controlador Integral Proporcional Derivativo
PVA	Poli(acetato de vinilo) parcialmente hidrolisado
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
SABS	n-Alquil-Benzeno-Sulfonato de Sódio
SAS	Alquil-Sulfonato de Sódio
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
SLS	Lauril-sulfato de sódio
SOS	Octil-sulfato de sódio

TEM	Microscopia de transmissão electrónica
THF	Tetrahidrofurano
TIR	Taxa interna de rentabilidade
TR	Período de recuperação do capital
VA	Acetato de vinilo
VAL	Valor actualizado líquido
VAM	Copolímeros com Acetato de Vinilo
VCM	Cloreto de Vinilo
VCMp	Quantidade de cloreto de vinilo no passo reaccional
VCMt	Quantidade de cloreto de vinilo total
VR	Valor residual

Lista de Símbolos e Nomenclatura

A_s	Área superficial específica
B1~B16	Referência do ensaio de polimerização
C_M	Constante de transferência para o monómero
cmc	Concentração Micelar Crítica
d_{50}	Diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 50% (nm).
d_{90}	Diâmetro tal que 90% do material tem uma dimensão inferior (nm).
d_{10}	Diâmetro tal que 10% do material tem uma dimensão inferior (nm).
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	“Largura” da distribuição (span)
$d_{3,2}$	Diâmetro médio baseado na área de superfície (nm).
E-PVC 1~5	Amostras de poli(cloreto de vinilo)
F_x	Concentração inicial de comonómero (ppm)
HLB	Balanço hidrofílico-lipofílico
i	Taxa de actualização (%)
M_c	Massa molecular do polímero no gel ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
M_n	Peso molecular médio em número
M_w	Peso molecular médio em massa
n	Número de anos do projecto
phr	Quantidade de um componente, numa formulação, por 100g de polímero
P1~P5	Amostras de plastisóis
r_1 e r_2	Reactividades relativas dos pares VC/Comonómeros bifuncionais
T_{poly}	Temperatura durante a reacção de polimerização
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
T_g	Temperatura de transição vítrea
V_2	Fracção de volume do copolímero no gel
V_{THF}	Volume molar do THF ($\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
w_0	Massa de amostra de polímero (g)
w_g	Fracção de gel (%)
w_s	Massa de gel (g)

Caracteres Gregos

ρ_p	Densidade do poli(cloreto de vinilo)
ρ_{PVC}	Massa volúmica do poli(cloreto de vinilo) (kg.m^{-3})
ρ_{THF}	Massa volúmica do tetrahidrofurano (kg.m^{-3})
γ	Velocidade de corte (s^{-1})
η	Viscosidade do plastisol (Pa.s)
χ	Parâmetro de interacção polímero-solvente
ν	Massa específica molar da fase gel (mol.dm^{-3})
δ	Parâmetro de Solubilidade ($\text{MPa}^{1/2}$)

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação genérica da reacção de polimerização de cloreto de vinilo.	4
Figura 1.2: Patente US 1,929,453 (1933).	5
Figura 1.3: Evolução do mercado de PVC nos EUA e Mundial.	8
Figura 1.4: Crescimento do mercado mundial de PVC.	9
Figura 1.5: Crescimento e partição da capacidade de produção mundial de PVC em 1992 e previsão para 2012.	10
Figura 2.1: Representação do cloreto de vinilo.	18
Figura 2.2: Representação esquemática dos processos industriais de produção de VCM.	21
Figura 2.3: Mecanismo reaccional de polimerização de VCM por radicais livres – processo de suspensão.	26
Figura 2.4: Representação esquemática (indicação da energia de dissociação de várias ligações).	27
Figura 2.5: Representação genérica da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo).	28
Figura 2.6: Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão.	31
Figura 2.7: Representação esquemática do reactor de produção de PVC em suspensão.	32
Figura 2.8: Representação genérica da evolução de variáveis ao longo da produção por polimerização em suspensão.	33
Figura 2.9: Morfologia da partícula de PVC.	37
Figura 2.10: Micrografia de grãos de PVC.	38
Figura 2.11: Representação esquemática do processo de produção de PVC em emulsão.	40
Figura 2.12: Representação esquemática da secagem <i>flash</i>	41
Figura 2.13: Micrografia de látex de PVC de emulsão.	43
Figura 2.14: Evolução típica da condutividade e tensão superficial de uma solução aquosa com a concentração de um emulsionante.	44
Figura 2.15: Representação genérica da formulação de PVC e tipos de processamento final.	45
Figura 2.16: Curva típica de processamento de poli(cloreto de vinilo).	47
Figura 2.17: Distribuição mundial das aplicações genéricas de PVC.	48
Figura 2.18: Representação esquemática de extrusora industrial de poli(cloreto de vinilo).	49
Figura 2.19: Exemplos de aplicações finais de PVC.	49
Figura 2.20: Representação esquemática da aplicação industrial de um plastisol.	50
Figura 2.21: Exemplos de aplicações finais de plastisois de PVC.	51
Figura 3.1: Representação esquemática da Teoria de Harkins.	64
Figura 3.2: Representação esquemática dos mecanismos possíveis de nucleação.	67
Figura 3.3: Reacções e fenómenos de transferencia possíveis numa partícula.	69
Figura 3.4: Diâmetro médio das partículas de polímero obtidas por Rangnes e Palmgren.	72
Figura 3.5: Fotos obtidas por microscópio electrónico de transmissão de gotas de látex de poli(estireno) preparadas com diferentes emulsionantes.	74
Figura 3.6: Representação esquemática do procedimento para o método de polimerização em mini-emulsão.	75
Figura 3.7: Representação esquemática do procedimento para o método de polimerização em emulsão com difusão prévia do monómero.	77
Figura 4.1: Representação esquemática de emulsionantes aniónicos.	97
Figura 4.2: Representação esquemática da Instalação Piloto de Polimerização.	100
Figura 4.3: Tamanho médio das partículas de polímero e cmc do emulsionante utilizado na polimerização.	105
Figura 4.4: Tamanho médio das partículas de polímero com a variação da concentração dos emulsionantes.	106
Figura 4.5: Tamanho médio das partículas de polímero e área superficial, com a variação da concentração dos emulsionantes.	107

Figura 4.6: Tamanho médio das partículas de polímero com a variação da concentração do emulsionante	108
Figura 4.7: Tamanho médio das partículas de polímero, com a variação da concentração dos emulsionantes	109
Figura 5.1: Representações esquemáticas de procedimentos prévios ao processo de polimerização em emulsão	116
Figura 5.2: DTP dos ensaios iniciais com diferentes dosagens de co-emulsionante.....	120
Figura 5.3: DTP dos ensaios iniciais com diferentes dosagens de co-emulsionante.....	121
Figura 5.4: Micrografias de látex obtidas por TEM dos ensaios iniciais com diferentes dosagens de co-emulsionante.....	121
Figura 5.5: DTP dos ensaios iniciais com diferentes dosagens de co-emulsionante.....	123
Figura 5.6: Micrografias representativas de amostras de látex dos ensaios iniciais com diferentes dosagens de co-emulsionante.....	123
Figura 5.7: DTP dos ensaios com novos emulsionantes aniónicos.....	125
Figura 5.8: Micrografias representativas de amostras de látex dos ensaios com novos emulsionantes aniónicos.....	125
Figura 6.1: Imagens de látex, com distribuição de tamanhos de partícula bimodal.....	133
Figura 6.2: Misturador planetário para mistura e preparação de pastas de PVC.....	139
Figura 6.3: Figuras ilustrativas da aplicação do plastisol no suporte de papel de silicone	140
Figura 6.4: Imagem do forno “Werner-Mathis”	141
Figura 6.5: Representação esquemática das coordenadas de medição de cor.....	141
Figura 6.6: Curvas viscosidade vs velocidade num viscosímetro <i>Brookfield</i> dos Plastisóis.....	143
Figura 6.7: Fotografias em perfil das amostras de espumas.....	146
Figura 7.1: Representação esquemática das várias secções do processo industrial de produção de PVC.	156
Figura 7.2: Representação da evolução percentual nos preços da Energia Eléctrica e Gás Natural entre 2003 e 2008.....	158
Figura 7.3: Representação esquemática da instalação de secagem industrial de PVC produzido através do processo de emulsão.....	159
Figura 7.4: Representação esquemática da secagem industrial de PVC com instalação de circuito de recuperação de energia da corrente de exaustão.....	161
Figura 7.5: Evolução do valor anual líquido acumulado ao longo do tempo de vida do projecto de optimização da secagem industrial de PVC de emulsão.....	166
Figura 9.1: Representação das fórmulas moleculares dos monómeros bifuncionais utilizados.....	177
Figura 9.2: Efeito da concentração inicial dos diferentes comonómeros bifuncionais na fracção de gel obtida.....	181
Figura 9.3: Efeito concentração inicial de comonómero na massa específica molar da fase gel...	183
Figura 9.4: Efeito da concentração inicial de comonómero no valor K da solução:.....	184
Figura 10.1: Representação esquemática de extrusora industrial de poli(cloreto de vinilo).....	189
Figura 10.2: Misturadora planetária para produção dos compostos.....	192
Figura 10.3: Máquina de rolos	192
Figura 10.4: Fotografia do equipamento de Extrusão	193
Figura 10.5: Representação esquemática da incidência e reflexão da luz sobre uma superfície....	194
Figura 10.6: Representação esquemática do procedimento adoptado para a determinação do módulo de elasticidade.....	196
Figura 10.7: Fotografia do equipamento de Tracção e dimensões dos provetes utilizados.....	197
Figura 10.8: Gráfico com os valores do brilho (“gloss units”- GU), referentes às amostras de (co)polímero com DAM.....	201
Figura 10.9: Fotografias dos diversos filmes produzidos por extrusão.....	203
Figura 10.10: Evolução da cor dos provetes para avaliação da Estabilidade térmica do composto	203

Figura 11.1: Representação esquemática de um emulsionante tipo “Gemini” .	213
Figura A.1: Representação esquemática da deformação de um elemento de fluido submetido a uma força tangencial.....	221
Figura A.2: Representação esquemática do comportamento típico da viscosidade de plastisóis com a velocidade de corte	222
Figura A.3: Curvas da distribuição de tamanhos de partícula (em volume) das amostras de E-PVC 1~3	228
Figura A.4: Imagens obtidas por SEM das amostras de E-PVC 1~3	230
Figura A.5: Evolução da distribuição de tamanhos de partícula nos Plastisóis a 1, 24 e 168h.....	232
Figura A.6: Evolução da viscosidade dos Plastisóis com a velocidade de corte a 1, 24 e 168h	234
Figura A.7: Ensaio de reologia oscilatória a 1 e 24h após a preparação dos plastisóis	236
Figura B.1: Representação genérica da degradação térmica de poli(cloreto de vinilo) .	242
Figura B.2: Representação genérica da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo) na presença de defeitos estruturais	243
Figura B.3: Representação esquemática das reacções de terminação da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo).....	244

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Marcos principais e desenvolvimentos na tecnologia de produção de VCM e PVC	7
Tabela 1.2: Evolução do número de produtores de PVC (Emura e Saeki, 2002).	9
Tabela 2.1: Propriedades Físicas do Cloreto de Vinilo	19
Tabela 2.2: Limites de Emissão de VCM pela ECVM.	23
Tabela 2.3: Mecanismo reaccional genérico da polimerização por radicais livres.	24
Tabela 2.4: Constante de transferência para o monómero	27
Tabela 2.5: <i>Receita</i> típica de polimerização em suspensão de VCM.....	30
Tabela 2.6: Etapas na formação de grãos de PVC (suspensão).....	36
Tabela 2.7: <i>Receita</i> típica de polimerização em Emulsão de VCM.....	39
Tabela 2.8: Exemplos de processos de transformação de plastisois e dos respectivos artigos finais	51
Tabela 3.1: Parâmetros de Solubilidade de alguns monómeros e respectivos polímeros	65
Tabela 3.2: Solubilidade de alguns monómeros na água	65
Tabela 3.3: Evolução cronológica e descrição sumária de patentes mais representativas de produção de polímeros pelo processo de emulsão.....	78
Tabela 3.4: Rácios de reactividade de vários monómeros com o VCM (r_1)	82
Tabela 3.5: Evolução cronológica e descrição sumária de patentes mais representativas de produção de polímeros de VC reticulados pelo processo de suspensão.....	85
Tabela 4.1: <i>Receita</i> de polimerização.	101
Tabela 4.2: Lista e propriedades dos emulsionantes aniónicos testados.....	103
Tabela 4.3: Distribuição granulométrica e A_s dos emulsionantes testados.	104
Tabela 5.1: <i>Receita</i> de Polimerização (3 passos).	118
Tabela 5.2: Ensaio iniciais com diferentes dosagens de co-emulsionante.....	119
Tabela 5.3: Ensaio com diferentes rácios de CA:AL.....	122
Tabela 5.4: Ensaio com diferentes rácios de CA:SLS e CA:SOS.	124
Tabela 6.1: Influência qualitativa de algumas propriedades do polímero nas características do plastisol e do produto final.	136
Tabela 6.2: <i>Receita</i> de Polimerização (4 passos).	138
Tabela 6.3: Formulações utilizadas na preparação dos plastisóis.	139
Tabela 6.4: Algumas propriedades dos polímeros produzidos.....	142
Tabela 6.5: Sistematização das propriedades dos polímeros, cmc dos emulsionantes e viscosidade <i>Brookfield</i> (10 rpm) às 24h.....	144
Tabela 6.6: Condições de Ensaio e Parâmetros de Qualidade das Espumas.....	145
Tabela 7.1: Consumo específico de Energia Eléctrica e Térmica no Processo Industrial.....	157
Tabela 7.2: Evolução no preço de Energia Eléctrica e GN de 2003 a 2008.....	157
Tabela 7.3: Dados médios das correntes do processo de secagem <i>flash</i> de látex.....	160
Tabela 7.4: Balanço Energético e Cálculo do consumo de GN.	162
Tabela 7.5: Dados médios das correntes do processo de secagem <i>flash</i> de látex após circuito de optimização energética	162
Tabela 7.6: Estimativa da redução efectiva no custo de produção de PVC.	163
Tabela 7.7: Estimativa do Investimento do projecto	164
Tabela 7.8: Cálculo do <i>cash-flow</i> do projecto de optimização.....	165
Tabela 8.1: Descrição genérica das alterações levadas a cabo no processo industrial e quantificação no respectivo custo variável unitário.	170

Tabela 9.1: <i>Receita</i> base usada na copolimerização em suspensão de VCM com monómeros bifuncionais.....	179
Tabela 9.2: Reactividades relativas dos pares VC/Comonómeros bifuncionais a 45°C	182
Tabela 10.1: Formulação usada para a produção de compostos de PVC.....	191
Tabela 10.2: Condições de processamento na misturadora e máquina de rolos.....	193
Tabela 10.3: Condições de processamento no equipamento de extrusão.....	194
Tabela 10.4: Formulação usada para a avaliação da estabilidade térmica de compostos de PVC.	195
Tabela 10.5: DTP, AP e w_g de cada uma das amostras de (co)polímeros.....	198
Tabela 10.6: Valores de brilho (“gloss units”- GU) para cada uma das amostras.	200
Tabela 10.7: Resultados obtidos com a extrusão das amostras de (co)polímeros.....	202
Tabela 10.8: Resultados obtidos com os ensaios de tracção das amostras de (co)polímeros.....	204
Tabela A.1: Parâmetros da distribuição granulométrica do pó das amostras.....	226
Tabela A.2: Parâmetros da distribuição de tamanhos de partícula dos plastisóis durante o “envelhecimento”	231
Tabela C.1: Tipos de plastificantes e respectivas propriedades gerais conferidas ao polímero.....	250

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	vi
Abstract	viii
Lista de Abreviaturas e Acrónimos	x
Lista de Símbolos e Nomenclatura	xii
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xvii
Secção I. Introdução e Revisão Bibliográfica	1
Capítulo 1. Introdução	3
1.1 História	3
1.2 Motivações e Objectivos	12
1.3 Estratégia e Organização da Tese	14
Bibliografia	16
Capítulo 2. Polimerização do Cloreto de Vinilo	17
2.1 Cloreto de Vinilo	18
2.1.1 Propriedades Físicas	18
2.1.2 Produção de Cloreto de Vinilo	19
2.1.3 Aspectos de Saúde, Segurança e Ambientais	22
2.2 Polimerização por Radicais Livres	23
2.3 Polimerização de Cloreto de Vinilo em Suspensão	29
2.3.1 Processo Industrial de Produção.....	30
2.3.2 Componentes da <i>Receita</i> de Polimerização.....	34
2.3.3 Mecanismo de Formação de Partículas	35
2.4 Polimerização de Cloreto de Vinilo em Emulsão.....	38
2.4.1 Processo Industrial de Produção.....	39
2.4.2 Componentes da <i>Receita</i> de Polimerização.....	42
2.4.3 Mecanismo de Formação de Partículas	43
2.5 Processamento e Aplicações do Poli(cloreto de vinilo)	44
2.5.1 Processamento e Aplicações do Poli(cloreto de vinilo) de Suspensão.....	48
2.5.2 Processamento e Aplicações do Poli(cloreto de vinilo) de Emulsão.....	49
2.6 Produtos “Especiais” de Poli(cloreto de vinilo)	51
Bibliografia	54
Capítulo 3. Revisão Bibliográfica e Estado da Técnica	61
3.1 Teorias da Polimerização em Emulsão.....	62
3.1.1 Teorias Qualitativas da Polimerização em Emulsão	62
3.1.2 Teorias Quantitativas da Polimerização em Emulsão	67
3.1.3 Polimerização em Emulsão de Cloreto de Vinilo – Estado da Técnica	69
3.2 Teoria da Polimerização em Suspensão	79
3.2.1 Copolimerização de Cloreto de Vinilo em Suspensão – Estado da Técnica	81
Bibliografia	87

Secção II. Polimerização Em Emulsão: Estudo da Distribuição Tamanhos de Partícula..... 93

Capítulo 4. Estudo da Distribuição de Tamanhos de Partícula: Efeito da Utilização de Diferentes Emulsionantes..... 95

4.1 Âmbito.....	96
4.2 Trabalho Experimental	98
4.3 Resultados e Discussão.....	103
4.3.1 Efeito do Tipo de Emulsionante na Distribuição de Tamanhos	103
4.3.2 Efeito da Concentração Inicial de Emulsionante na Distribuição de Tamanhos.....	105
4.4 Conclusão	109
Bibliografia	111

Capítulo 5. Distribuição de Tamanhos de Partícula: Aplicação de um Sistema Dual de Emulsionantes 113

5.1 Âmbito.....	114
5.2 Trabalho Experimental	117
5.3 Resultados e Discussão.....	118
5.3.1 Efeito do Co-emulsionante e do procedimento de <i>pré-mix</i>	118
5.3.2 Efeito do Rácio Emulsionante: Co-emulsionante.....	122
5.3.3 Efeito do Tipo de Emulsionante Aniónico	124
5.4 Conclusão	126
Bibliografia	127

Secção III. Polimerização Em Emulsão: Efeito do Tipo de Emulsionante na Viscosidade dos Plastisóis e na Qualidade de Espumas Vinílicas 129

Capítulo 6. Efeito do Tipo de Emulsionante na Viscosidade dos Plastisóis e na Qualidade de Espumas Vinílicas..... 131

6.1 Âmbito.....	132
6.2 Trabalho Experimental	136
6.3 Resultados e Discussão.....	142
6.3.1 Propriedades dos Polímeros	142
6.3.2 Distribuição Análise da Viscosidade (<i>Brookfield</i>) dos Plastisóis.....	143
6.3.3 Caracterização das Espumas Vinílicas	145
6.3.4 Considerações de Indole Económica e Ambiental	146
6.4 Conclusão	147
Bibliografia	149

Secção IV. Polimerização em Emulsão: Optimização do Processo Industrial..... 153

Capítulo 7. Optimização Energética do Processo Industrial de Secagem 155

7.1 Avaliação Energética do Processo de Produção de E-PVC.....	156
7.2 Optimização Energética da Secagem <i>Flash</i> – Aproveitamento Parcial da Energia da Corrente de Exaustão	159
7.2.1 Avaliação Económica do Projecto de Optimização	164
Bibliografia	167

Capítulo 8. Redução de Custos Variáveis do Processo Industrial de Produção	169
8.1 Âmbito.....	170
8.2 Plano de Redução de Custos Variáveis de Produção.....	170
8.3 Conclusão	171

Secção V. Polimerização em Suspensão: Desenvolvimento e Caracterização de Poli(cloreto de vinilo) Reticulado 173

Capítulo 9. Copolimerização de Cloreto de Vinilo em Suspensão com Monómeros Bifuncionais	175
9.1 Âmbito.....	176
9.2 Trabalho Experimental	177
9.3 Resultados e Discussão.....	180
9.3.1 Eficiência dos Diferentes Comonómeros Bifuncionais.....	181
9.3.2 Massa específica da Fase Gel para os Diferentes Copolímeros	182
9.3.3 Valor K da Solução para os Diferentes Copolímeros.....	183
9.4 Conclusão	184
Bibliografia	186

Capítulo 10. Processamento e Caracterização de Poli(cloreto de vinilo) Reticulado	187
10.1 Âmbito.....	188
10.2 Trabalho Experimental	190
10.3 Resultados e Discussão.....	198
10.3.1 Propriedades dos Copolímeros.....	198
10.3.2 Processamento na “máquina de rolos” – Selecção de amostras	200
10.3.3 Processamento no Equipamento de Extrusão.....	202
10.3.4 Estabilidade Térmica.....	203
10.3.5 Propriedades Mecânicas	204
10.3.6 Considerações de Índole Económica e Ambiental	204
10.4 Conclusão	205
Bibliografia	207

Secção VI. Conclusão

Capítulo 11. Conclusões Gerais e Perspectivas de Trabalho Futuro.....	211
11.1 Desenvolvimentos na Tecnologia de Polimerização em Emulsão	211
11.2 Trabalho Futuro na Tecnologia de Polimerização em Emulsão	213
11.3 Desenvolvimentos de Produtos na Copolimerização em Suspensão.....	215
11.4 Trabalho Futuro na Tecnologia de Copolimerização em Suspensão.....	215
Bibliografia	216

Secção VII. Apêndices.....

Apêndice A. Estudo Reológico e Viscoelástico de Plásticos: Efeito do Tipo de Emulsionante.....	219
A.1 Noções Básicas de Reologia de Plásticos.....	220
A.1.1 Propriedades Viscoelásticas de Plásticos.....	223
A.2 Trabalho Experimental	225
A.3 Resultados e Discussão.....	226
A.3.1 Parâmetros da Distribuição de Tamanhos de Partícula de Polímero (pó)	226
A.3.2 Evolução da Distribuição de Tamanhos de Partícula Durante o “Envelhecimento”	231

A.3.3 Evolução da Viscosidade do Plastisol Durante o “Envelhecimento”	233
A.3.4 Comportamento Viscoelástico dos Plásticos Durante o “Envelhecimento”	235
Bibliografia	238
Apêndice B. Degradação e Estabilização Térmica do Poli(cloreto de vinilo).....	241
B.1 Mecanismo de Degradação Térmica do Poli(cloreto de vinilo)	242
B.2 Mecanismo de Estabilização Térmica do Poli(cloreto de vinilo)	244
Bibliografia	247
Apêndice C. Plastificantes e Mecanismos de Plastificação do Poli(cloreto de vinilo)....	249
C.1 Tipos de Plastificantes	250
C.2 Mecanismos de Plastificação	251
Bibliografia	253

Secção I. Introdução e Revisão Bibliográfica

CAPÍTULO 1

Introdução

O Poli(cloreto de vinilo) [CAS Ref. No. 9002-86-2], vulgo PVC, apesar de contar com mais de um século de existência desde a data da sua descoberta em laboratório e com mais de 75 anos de produção industrial, continua a representar o segundo polímero em termos de consumo mundial¹. Apesar de inúmeras tentativas de substituição completa do seu campo de aplicação, o poli(cloreto de vinilo), pelas suas propriedades e custo relativo, tem continuado na sua caminhada de desenvolvimento, ajustando-se e adaptando-se, optando cada vez mais por aplicações diferenciadas na senda de um maior valor técnico, nunca menosprezando as enormes pressões do mercado cada vez mais globalizado.

1.1 História

O cloreto de vinilo [CAS Ref. No. 75-01-04], utilizado como monómero, é designado pelas iniciais da linguagem anglo-saxónica – VCM – tendo sido obtido, pela primeira vez em 1835,

¹ Considerando a partição dos diferentes tipos de poli(etileno), o poli(propileno) detém a primeira posição mundial de consumo.

por Victor Regnault (Endo, 2002). Alguns autores atribuem a Justus von Liebig, professor de Regnault, a primeira produção laboratorial (Summers, 2005).

Em 1872, Baumann conseguiu produzir, em laboratório, um pó branco a partir da exposição solar do cloreto de vinilo, tendo assim reportado pela primeira vez o PVC. No entanto, apenas em 1912, foi apresentada uma tecnologia para a produção industrial de VCM a partir do acetileno e cloreto de hidrogénio. Seguiu-se em 1915 a utilização de peróxidos orgânicos para iniciar a polimerização radicalar do cloreto de vinilo. Na fig. 1.1 encontra-se representada, de forma genérica, a reacção polimerização do cloreto de vinilo.

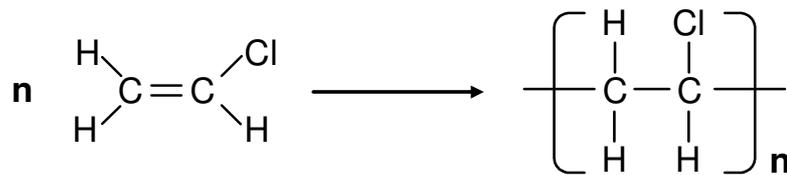


Figura 1.1: Representação genérica da reacção de polimerização do cloreto de vinilo.

Em 1926 deu-se uma das descobertas fundamentais no laboratório da empresa BF Goodrich dirigido pelo Dr. Waldo Semon. Foram então adicionados ftalatos (plastificantes) ao PVC, tendo-se este comportado como um material bastante flexível semelhante à borracha natural. Num desenvolvimento posterior, para a indústria automóvel, a utilização de PVC flexível (plastificado) em alguns vedantes, acabou por demonstrar grande sucesso comercial com a marca Koroseal[®]. A publicação da respectiva técnica foi realizada na patente US 1,929,453 (1933), cuja primeira página é apresentada na fig. 1.2 (Smith E.M., *in Biography of Dr. Waldo Semon*, 1993).

A importância marcante desta patente acaba por se traduzir no desenvolvimento de uma indústria, pois cedo se verificou que as misturas de PVC e plastificantes poderiam ser usadas nas mais diversas aplicações, tais como; revestimento de cabos eléctricos, vestuário impermeável e vedantes (Burgess, 1982).

Patented Oct. 10, 1933

1.929,453

UNITED STATES PATENT OFFICE

1,929,453

SYNTHETIC RUBBER-LIKE COMPOSITION AND METHOD OF MAKING SAME

Waldo L. Semon, Silver Lake Village, Ohio, assignor to The E. F. Goodrich Company, New York, N. Y., a corporation of New York

No Drawing. Continuation of application Serial No. 320,003, November 16, 1928. This application September 17, 1932. Serial No. 633,686

18 Claims. (Cl. 260-6)

This invention relates to the art of preparing synthetic rubber-like compositions, and especially to the art of preparing such compositions from raw materials which themselves are not endowed with the resilience of rubber.

Rubber, because of its extraordinarily great resilience, high tensile strength, and resistance to many of the common corrosive materials, has found a very extensive employment in the construction of articles of many different kinds. However, natural rubber is comparatively expensive and possesses certain inherent disadvantages. Among the most important of these are its solubility in the common solvents, such as gasoline, benzene, and even vegetable or mineral oils; its perishability, rubber losing most of its strength and resiliency within a comparatively short time, especially if exposed to direct sunlight; and its sensitiveness to the presence of oxidizing substances, rubber being rapidly attacked and destroyed by chlorine, bromine, nitric acid, concentrated sulphuric acid, chromic acid, etc. The synthetic rubbers heretofore prepared have exhibited to an even greater degree the above-named disadvantages of natural rubber without possessing its great strength and lively resilience.

The chief object of this invention is to provide resilient compositions duplicating the more important physical properties of rubber, but without its chemical instability. Another object is to provide resilient, rubber-like materials which may readily be manufactured from inexpensive raw materials. Other objects will appear from the following description of the invention.

This invention, in brief, consists in dissolving a polymerized vinyl halide, at an elevated temperature, in a substantially non-volatile organic solvent, and allowing the solution to cool, whereupon it sets to a stiff rubbery gel.

From the points of view of chemical inertness, cheapness, and ease of manufacture, the polymerized vinyl halides are almost ideal raw materials. The vinyl halides are readily and very cheaply prepared from acetylene and the hydrogen halides, or even from calcium carbide and the hydrogen halides. They may be polymerized to soluble plastics, but may also be polymerized rapidly and completely in strong sunlight or ultra-violet light, or under the influence of heat and pressure, especially in the presence of a catalyst, with the formation of a tough horny white material which is chemically saturated, substantially insoluble at room temperatures in practically every solvent, and which is practically un-

affected by oxidizing acids, even when hot or concentrated, or by atmospheric oxidation or sunlight. However, these completely polymerized vinyl halides, because of their horny consistency, their insolubility in the common volatile solvents such as alcohol, gasoline, acetone, etc., and their high melting points, are very difficult to form into useful articles.

Although they are insoluble in practically everything at normal temperatures, the completely polymerized vinyl halides are soluble in a large number of solvents at a sufficiently high temperature. It is accordingly to be understood that the term "insoluble polymerized vinyl halide", or other like terms which are hereinafter employed, refer to and define products such as those described in the preceding paragraph, which are insoluble in all ordinary solvents at room temperatures, although they may be soluble in many such solvents at elevated temperatures. Thus, if one part by weight of polymerized vinyl chloride is heated and mixed with two parts of o-nitro-diphenylether at a temperature of about 180° C. a homogeneous solution is obtained, which upon cooling to room temperatures, set to a resilient rubbery solid of high tensile strength, but with a somewhat lower extensibility than ordinary soft rubber. It is unaffected by dilute sulphuric or nitric acids or sodium hydroxide solution, or by exposure to the weather.

The insoluble polymerized vinyl halides dissolve at high temperatures in a large number of solvents, forming stiff rubbery gels when cooled. For example, chloronaphthalene, o-nitro-diphenylether, dibutyl phthalate, tricresyl phosphate, and benzyl benzoate are excellent solvents for the purpose. Such substances as chlorobenzene, acetophenone, xylidene, anisole, pyridine, chlorophenol, nitrobenzene or nitrotoluene also form gels with good physical properties, but are too volatile for ordinary purposes, gradually evaporating and leaving behind the hard vinyl halide polymer. Certain others such as p-dichlorobenzene, dichloroacetone, m-dinitrobenzene, naphthalene, or nitronaphthalene are good solvents for the vinyl halides, but are solids at room temperatures, so that the gel tends to harden and lose its resiliency. However, mixtures of these solid materials with each other, or with non-volatile liquid solvents such as those first mentioned above, may be liquid at room temperatures, and therefore be more useful than the pure solid material. In general aromatic hydrocarbons, chlorinated or nitrated aromatic hydrocarbons, aromatic ethers, ketones, or esters, aromatic amines,

Figura 1.2: Patente US 1,929,453 (1933) – Marco histórico no desenvolvimento de produtos flexíveis de PVC.

Simultaneamente, muitos fabricantes interessados em produzir hidróxido de sódio a partir da electrólise do sal-gema (salmoura) viram, no desenvolvimento industrial daquele novo polímero, uma maneira de consumir o cloro que, assim, tornava o novo processo muito mais equilibrado. Simultaneamente, em 1934, surgiram os primeiros sistemas estabilizantes térmicos

do PVC baseados em misturas de metais alcalinos e, em 1936, foi revelado o bom comportamento do ftalato de di-2-etilo-hexilo, vulgo DOP, quando misturado com o PVC (Summers, 2005). Foram sendo demonstradas as boas propriedades e a versatilidade do novo polímero que, aliadas a um forte interesse de produção do respectivo monómero, conduziram à primeira produção industrial de PVC pela empresa I.G. Farbenindustrie na Alemanha em 1937. Em 1940, seguiram-se os E.U.A. pela empresa BFGoodrich e, apenas em 1942, no Reino Unido pela empresa I.C.I (Burgess, 1982).

Durante a II Guerra Mundial, a indústria militar esteve sujeita a grandes pressões sobre a capacidade de produção, sobretudo de barcos e viaturas de guerra. A borracha natural, proveniente da América do Sul e Malásia, era o material normalmente usado para revestimento de cabos eléctricos. No entanto, a forte procura mundial e os constantes ataques à marinha mercante levaram à aplicação do PVC como material substituto (Summers, 2005). Como consequência desta nova utilização, registaram-se alguns avanços significativos nos processos de produção, nomeadamente no desenvolvimento do novo processo de produção em suspensão aquosa nos E.U.A. e Reino Unido, em desfavor do processo de emulsão até então largamente predominante (Burgess, 1982).

Na década de 50, registam-se novos desenvolvimentos no processamento e aplicações do PVC. Em 1952, nos E.U.A., a pedido da Marinha de Guerra, foi desenvolvida uma tubagem de PVC como modificador de impacto, de base flexível, para navios draga-minas. Também, o aparecimento de novos estabilizantes térmicos (tioglicolato de di-2-etilo-hexilo), assim como a melhoria dos processos de extrusão, levaram à produção de tubagem e acessórios em PVC, cuja utilização rapidamente se estendeu às aplicações civis (Summers, 2005).

Com o forte crescimento económico registado, sobretudo após a 2ª metade da década de 50, os desenvolvimentos nas técnicas de processamento e aditivação tiveram um papel fundamental como garante da utilização do PVC na construção civil (Emura e Saeki, 2002; Summers, 2005). Como bons exemplos temos, em 1960, o desenvolvimento e comercialização de perfis de PVC para revestimento externo da madeira e fabrico de janelas. De salientar, o enorme esforço realizado na melhoria da durabilidade dos produtos finais face às condições climáticas exteriores, nomeadamente na manutenção da cor, dureza e estabilidade térmica (Summers, 2005). Para além das aplicações na construção civil, o PVC continuará maioritariamente a ser usado no revestimento de cabos eléctricos. No entanto, foram também desenvolvidos novos produtos, tais como: mangueiras de jardim, cortinas de chuveiro, tapetes, brinquedos, garrafas, espumas, telas de revestimento, etc..

Na tabela 1.1 encontram-se sistematizados alguns marcos na evolução das tecnologias de produção industrial de VCM e PVC entre 1950 e 2000, assim como de algumas condicionantes histórico-sociais mais relevantes.

Tabela 1.1: Marcos principais e desenvolvimentos na tecnologia de produção de VCM e PVC (Emura e Saeki, 2002).

	1950	1960	1970	1980	1990	2000
Situação social	Reconstrução pós-Guerra	Crescimento económico rápido	1ª crise do petróleo	Depressão na indústria do PVC	Reorganização dos produtores de PVC	
VCM	Indústria do carvão →	Petroquímica	Problemas ambientais			Aumento do crescimento económico na Ásia
Cloro	Electrólise com células de mercúrio		Processo de permuta iónica			
VCM	Acetileno + HCl	→ Processo Petroquímico		→ Processo de oxidação		
Tecnologia do PVC	Pólimerização em emulsão		Problemas saúde ocupacional relacionados com o VCM			
	↳ Mudança para a Polimerização em Suspensão					
		↳ Aumento capacidade do reactor		→ Reactor de elevada produtividade		
						Necessidade de elevada qualidade e especificidade de "grades"
Volume do reactor (m³)	4 - 20	20 - 50	50 - 130	50 - 160		
Produtividade (ton./m³.mês)			10 - 12	18 - 20	25 ~ 38	

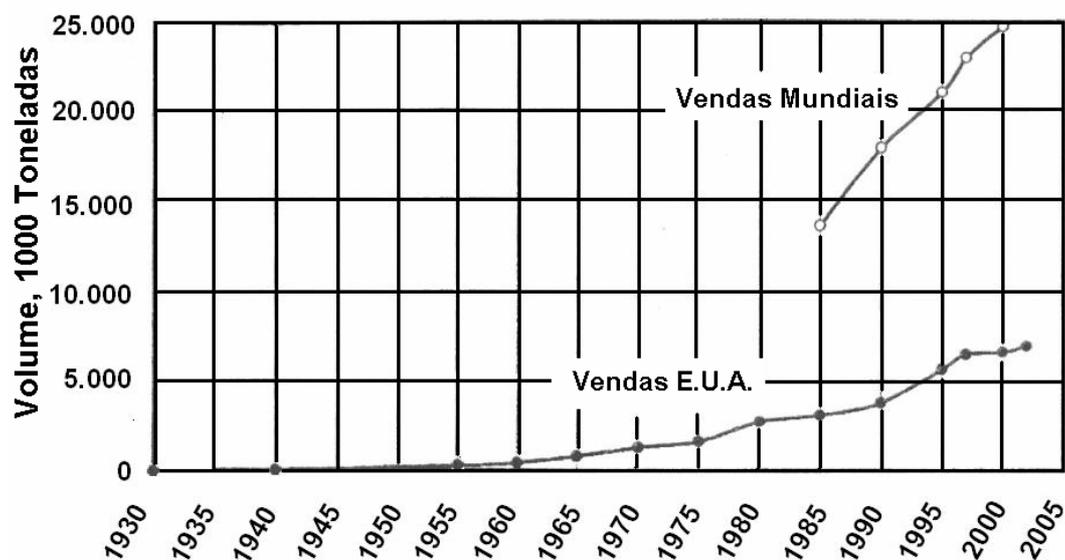


Figura 1.3: Evolução do mercado de PVC nos EUA e no Mundo (Summers, 2005).

Como está patente na fig. 1.3, o crescimento médio do mercado de PVC nos E.U.A. no período de 1961-1965 foi de 16% por ano. Para além do imenso campo de aplicações entretanto desenvolvido, não é possível descurar o facto do baixo custo de fabrico do monómero servir, também, como grande impulsionador do crescimento registado (Sarvetnick, 1969).

No ano de 1974, começa a ser detectada, nos E.U.A., uma incidência anormal de um tipo particular de cancro do fígado (angiosarcoma) em operadores de fábricas de PVC, normalmente ligados a tarefas nas quais estavam expostos a elevadas concentrações de monómero, designadamente a limpeza interior dos reactores. Quase simultaneamente, num estudo publicado pelo Dr. C. Maltoni, foi correlacionado pela primeira vez o aparecimento do cancro do fígado com a inalação de cloreto de vinilo. Entretanto, foram reportados novos casos em todo o mundo, obrigando toda a indústria do PVC a reagir no sentido de garantir a própria sobrevivência. Por exemplo, na empresa americana BFGoodrich, mais de 150 pessoas trabalharam no desenvolvimento de uma tecnologia que permitisse passar de um limite de exposição ao VCM de 500 ppm para 1 ppm durante um período de 8 horas por dia (Summers, 2005).

Para além do problema grave resultante da toxicidade do monómero, a indústria do PVC viu-se confrontada, na década de 70, com os dois choques petrolíferos (1973 e 1979), que obrigaram a programas severos de redução de custos e, consecutivamente, ao desenvolvimento de processos de elevada produtividade a baixo custo. Em resultado destas pressões, verificou-se um aumento das capacidades produtivas, com a utilização de reactores de maior volume e uma crescente exigência dos mercados quanto à qualidade dos produtos (Emura e Saeki, 2002).

Ainda decorrente dos problemas económicos na década de 80, e de uma crescente exigência dos factores ambientais na indústria do PVC, assiste-se, nos anos 90, a uma reorganização de vários produtores, com o fecho de fábricas mais antigas e o aparecimento de grandes fabricantes resultantes de operações de fusão e/ou aquisição (Emura e Saeki, 2002). Na tabela 1.2 é possível observar a redução no número de produtores nos E.U.A., Europa Ocidental e Japão, entre 1980 e 2000.

Tabela 1.2: Evolução do número de produtores de PVC (Emura e Saeki, 2002).

	1980	1996	2000
EUA	21	13	12
Europa Ocidental	22	13	8
Japão	16	11	7
Total	59	37	27

Simultaneamente, assiste-se, nos países asiáticos, a um aumento do consumo de PVC, fruto de economias em rápido desenvolvimento. Na primeira metade dos anos 90, os países emergentes começaram por importar produto mas, rapidamente, passaram a deter produção local. Como referência, na R.P. da China a capacidade de produção aumentou 43% entre 1998 e 2000, registando-se um aumento de 20% nos restantes países vizinhos (Emura e Saeki, 2002).

De acordo com os dados da fig. 1.4, apesar do rápido crescimento asiático, após 1996, o mercado mundial de PVC cresce a um ritmo estável na ordem de 3,8% por ano, o que traduz alguma maturidade no ciclo de vida do produto.

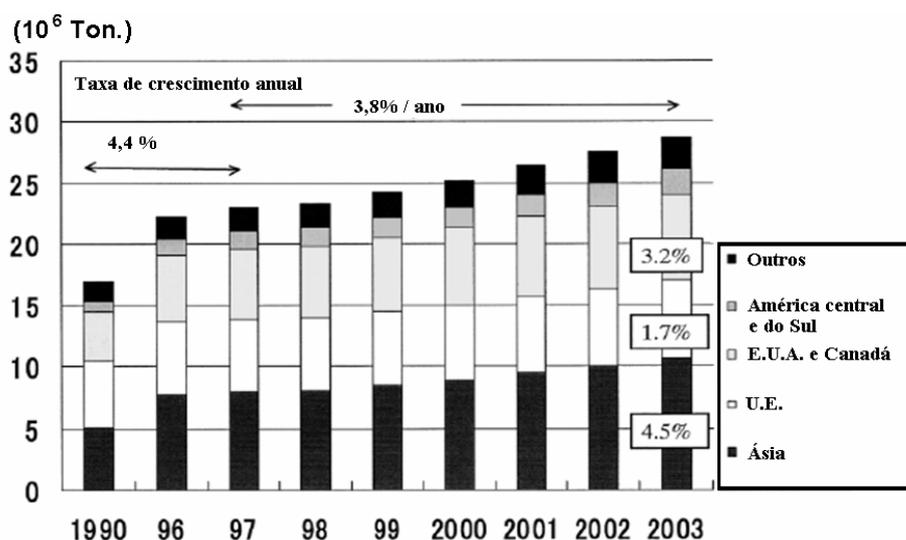


Figura 1.4: Crescimento do mercado mundial de PVC (Emura e Saeki, 2002).

Também, de acordo com Emura e Saeki (2002), em 2001 o mercado rondava os 26 milhões de toneladas anuais, tendo os países desenvolvidos como principais produtores e consumidores. Como referência, no ano 2000, o consumo médio anual *per capita* nos E.U.A, Canadá, Japão e Europa Ocidental era cerca de 20 kg, contra os 3 kg registados na Europa de Leste, América do Sul e Ásia e 2 kg registados em África e Médio Oriente (Summers, 2005). Ou seja, dada a desproporção, é expectável que o mercado mundial de PVC continue a crescer, à medida que os países menos desenvolvidos melhorem as suas infra-estruturas e aproximem o nível de consumo ao das economias mais evoluídas.

Um exemplo actual e paradigmático é o crescimento verificado na China. De facto, acompanhando o ritmo económico, é esperado um crescimento anual de 8% no mercado de consumo de PVC, sobretudo nas áreas da construção e embalagem (CPPI, 2005).

Simultaneamente, assiste-se na China, a um aumento de produção de VCM e PVC a um ritmo impressionante de 17% ao ano, na busca da auto-suficiência que deverá ser alcançada em 2010. Estes dados colocam a China como o maior consumidor e produtor de PVC do mundo que, concerteza, irá a obrigar a novas mudanças no mercado mundial (Brien, 2007; Harriman Chemsult, 2006).

As previsões mais recentes apontam para uma produção mundial de PVC de cerca de 50 milhões de toneladas em 2012, com o continente asiático a deter cerca de metade da capacidade mundial (Brien, 2007), estes dados estão patentes na fig. 1.5.

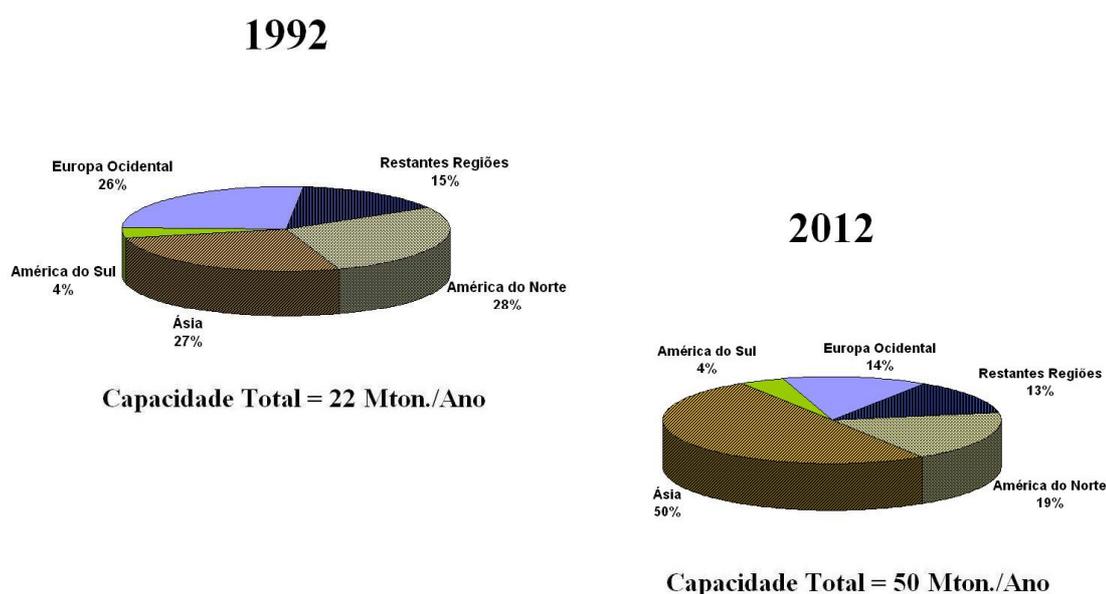


Figura 1.5: Crescimento e partição da capacidade de produção mundial de PVC em 1992 e previsão para 2012 (Brien, 2007).

Enquanto que nas economias em rápido desenvolvimento se procura a auto-suficiência na produção, na Europa e E.U.A. as pressões ambientais quer na produção, quer na recolha,

tratamento e reutilização, obrigam toda a indústria a associar-se na defesa do produto junto do mercado e a um esforço contínuo em prol da sua sustentabilidade. Ou seja, por um lado, a optimização contínua das instalações de processo; com menores consumos energéticos, menores emissões de VCM para a atmosfera e reduções na produção de resíduos. Por outro lado, fomentando a reutilização e reciclagem como forma de prolongar a sua vida útil e, por fim, na valorização energética e aterro controlado dos resíduos finais sem qualquer outra utilização (Vinyl 2010, 2003).

Paralelamente, com o aumento da produção industrial a nível mundial e minimização do impacto ambiental, continuam a decorrer trabalhos de investigação no sentido de melhorar as propriedades do polímero e assim otimizar as aplicações e/ou abarcar novos mercados. São bem exemplo disso o aparecimento de produtos específicos, de elevado peso molecular, elevada absorção de plastificante e vários copolímeros que tentam adequar o PVC a novas aplicações (Shah e Poledna, 2004).

De uma forma mais fundamental, o desenvolvimento de um novo mecanismo de reacção baseado em radicais “vivos” (*living radical polymerization* - LRP) conseguiu, à escala laboratorial e piloto, a produção de homopolímeros com menor variância na distribuição de pesos moleculares, fruto de um maior controlo no crescimento das cadeias poliméricas e, com a incorporação de comónómeros, a alteração profunda das propriedades térmicas e mecânicas intrínsecas (Coelho, 2006). Também, no campo dos aditivos pós-polimerização, continuam a decorrer inúmeros projectos de investigação sobre novos estabilizantes térmicos não metálicos ou de alterações moleculares nos plastificantes (Summers, 2005).

1.2 Motivações e Objectivos

Após a História do desenvolvimento industrial do polímero, tendo como mote o parágrafo introdutório, fica claro que há ainda muito por fazer em prol da evolução do poli(cloreto de vinilo). De facto, tratando-se de um produto na área das utilizações gerais do mercado, vulgo *commodities*, a criação de propriedades específicas, para ir ao encontro dos requisitos de algumas aplicações do mercado, acabam por colocar tais produtos num novo patamar de criação de valor, acompanhando uma maior diversificação da gama produzida e uma crescente capacidade tecnológica.

A empresa CIRES, S.A., patrocinadora deste trabalho, sendo a única empresa produtora de PVC em Portugal, deve dispor, tanto quanto possível, de uma gama completa de produtos de suspensão e emulsão o que, conseqüentemente, impõe uma evolução tecnológica permanente no sentido de desenvolver produtos para novas aplicações e optimização das existentes.

Não menos relevante, o autor deste trabalho, quadro técnico da mesma empresa, possui uma experiência de dez anos no processo de produção, tendo iniciado carreira na área dos projectos industriais, nomeadamente nas áreas de expansão de capacidade de produção e optimização energética. No departamento de gestão da produção, teve um contacto directo com o controlo dos parâmetros de qualidade do produto, limitações e problemas das tecnologias instaladas e, nem sempre valorizada mas de grande importância, a gestão dos recursos humanos afectos aos difíceis turnos rotativos. Mais recentemente, na área de desenvolvimento, adquiriu profundo conhecimento da tecnologia de polimerização em suspensão e emulsão, procurando, de uma forma sistemática, otimizar os processos de fabrico, assim como introduzir e adaptar melhorias tecnológicas para novos produtos e/ou requisitos especiais do mercado. Possui, um conhecimento transversal e profundo de toda a área técnica, desde a tecnologia de fabrico, até à aplicação final, passando pelo controlo de qualidade e limitações existentes. Ou seja, torna-se óbvia a enorme experiência já existente no domínio da tecnologia de produção industrial o que, de uma forma categórica, constitui uma alavanca fundamental no desenvolvimento de novos produtos e funciona, também, como motor intelectual e veículo para um contributo científico aplicado a uma área específica que, maioritariamente, não emerge no mundo académico.

A CIRES, S.A., dispõe actualmente de duas linhas de produção de homopolímeros de cloreto de vinilo por dois processos distintos: Suspensão e Emulsão. Como ficará patente mais adiante no trabalho, os respectivos produtos apresentam características muito diferentes e, portanto, com áreas de aplicação distintas.

Nas aplicações do PVC de emulsão, tem-se verificado no mercado uma constante procura de produtos com menor teor de plastificante. Este facto prender-se-á, certamente, com a constante redução do nível de aditivção dos produtos finais, quer por razões económicas, quer por exigência da própria regulamentação que, de forma progressiva, impõe sérias restrições no uso de certos tipos e quantidades de plastificantes.

Considerando os polímeros produzidos em emulsão, serão estudadas alterações das condições da reacção de polimerização que terão como objectivo reduzir a viscosidade da mistura de PVC e plastificante. Também, considerando o controlo da reologia, serão avaliadas as propriedades finais de uma aplicação típica deste tipo de produto. No capítulo do processo de produção em emulsão, será levado a cabo um estudo de optimização energética da secagem com vista à redução do custo variável de produção.

Os polímeros de base PVC, produzidos pelo processo de suspensão, sendo maioritários no mercado, continuam a exigir a adaptação a algumas aplicações especiais. Ou seja, a alteração da estrutura molecular por copolimerização é uma técnica frequentemente utilizada para a melhoria de propriedades mecânicas, assim como para conferir ao produto final determinadas características de acabamento, nomeadamente aplicações sem brilho superficial muito requisitadas na indústria automóvel. Assim sendo, será estudado um tipo particular de copolimerização – Reticulação – com a utilização de monómeros bifuncionais.

O desenvolvimento dos novos produtos de suspensão e emulsão, deverá permitir o acesso a novos mercados, aumentando a versatilidade e competitividade da unidade produtiva da CIRES, S.A. assim como um maior domínio sobre as tecnologias já usadas, factor primordial na afirmação e contínuo desenvolvimento de uma qualquer empresa, mormente da indústria química.

1.3 Estratégia e Organização da Tese

Alicerçado no parágrafo anterior, este trabalho é iniciado a partir das tecnologias já existentes na CIRES, S.A., de forma a encetar estudos de desenvolvimento dos produtos e da técnica no sentido de melhorar o desempenho dos mesmos no utilizadores finais e, assim, garantir a permanência e prossecução de objectivos industriais do poli(cloreto de vinilo).

Na Secção Inicial (I), nos Capítulos 2 e 3, serão descritas as bases das tecnologias de suspensão e emulsão. De uma forma introdutória e genérica no Capítulo 2, mas com maior ênfase e especificação no Capítulo 3.

Seguir-se-ão as Secções de desenvolvimento do trabalho realizado nos processos em emulsão e suspensão. Com a respectiva nota introdutória, método, descrição de resultados e respectivas conclusões.

A Secção II, tendo como objecto o processo de polimerização de cloreto de vinilo em emulsão, compreende o Capítulo 4 com o estudo da aplicação de diferentes emulsionantes (aniónicos) comerciais e a respectiva correlação com a distribuição de tamanhos de partícula obtida no final da reacção. Na mesma Secção, no Capítulo 5 é apresentado o desenvolvimento de uma técnica não convencional de polimerização em emulsão, de forma a manipular o tipo de distribuição de tamanhos de partícula de polímero. Ou seja, na continuação dos trabalhos científicos já publicados, a utilização, em condições específicas, de uma mistura de emulsionantes (iónico-não iónico), permite aceder a novos tamanhos médios de partícula. Em resumo, os Capítulos 4 e 5, tendo como objecto as condições na polimerização em emulsão, visam adquirir conhecimento sobre o controlo da distribuição de tamanhos de partícula.

Na Secção III, designadamente o Capítulo 6, visa a análise e caracterização reológica das misturas de PVC e plastificantes, vulgarmente designadas por plastisóis, de forma a seleccionar as melhores condições de realização da reacção de polimerização em emulsão, designadamente o tipo de emulsionante utilizado. Assim, de forma complementar ao conhecimento adquirido, na é também analisado o impacto das alterações nas propriedades dos plastisóis numa aplicação final típica, designadamente na produção de espumas vinílicas.

Na secção IV, de forma paralela ao conhecimento adquirido na tecnologia do processo de polimerização em emulsão e posterior impacto na qualidade um determinado produto final, no Capítulo 8 é apresentado um estudo de optimização energética do processo de secagem industrial de PVC de emulsão. De forma complementar, no Capítulo 8, são apresentadas

diversas medidas implementadas no processo industrial visando a redução do custo variável de produção. Ou seja, na área do processo de fabrico industrial, pretende-se promover a sustentabilidade do polímero, quer na vertente ambiental, quer na respectiva competitividade e desempenho comercial.

Na Secção V, de acordo com o objectivo de produção de um polímero de cloreto de vinilo para aplicação finais do tipo sem brilho (“mate”), no Capítulo 9 é apresentado um estudo com a utilização de diferentes (co)monómeros bifuncionais. Ou seja, foi produzido conhecimento sobre a eficiência de cada um dos comonómeros na produção de um polímero de base cloreto vinilo com uma estrutura molecular parcialmente reticulada. Assim, perante os resultados obtidos, no Capítulo 10 seguiu-se o processo de formulação, processamento e avaliação dos copolímeros obtidos, nomeadamente na medição do brilho do produto final, e, mediante uma selecção final de amostras, algumas propriedades mecânicas.

Por fim, a Secção VI, compreende o Capítulo 12, no qual é realizado um balanço de todos os resultados alcançados e apresentados, sendo também identificadas e descritas algumas perspectivas de trabalho futuro.

Bibliografia

Brien, S. (2007). “Vinyl Industry Update and Overview of Global Business Climate”, *World Vinyl Forum*, Setembro de 2007, Boston, EUA.

Burgess, R.H. (1982). *Manufacture and Processing of PVC*, 1ª edição, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido.

China Plastics Industry Market Report (2005). <[http://www.cep-inform.es/uploads/plasticos en china 2005.pdf](http://www.cep-inform.es/uploads/plasticos%20en%20china%202005.pdf)>.

Coelho, J. (2006). “New Technologies for Homopolymerization and Copolymerization of Vinyl Chloride”, *Tese de Doutoramento*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Portugal.

Emura, T. e Saeki, Y. (2002). “Technical Progress for PVC Production”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2055–2131.

Endo, K. (2002). “Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2021–2054.

Report on Future of PVC Market in China (2006). Harriman Chemsult & CBI Shanghai.

Sarvetnick, H.A. (1969). *Polyvinyl Chloride*, 1ª edição, Reinhold Plastics Applications Series, New Jersey, EUA.

Shah, A. e Poledna, D. (2004). “*Review of Specialty PVC Resins*”, PolyOne Corporation, Cleveland, Ohio, EUA.

Smith, E.M. (1993). *The Biography of Dr Waldo Lonsbury Semon – Inventor of Plastized Polyvinyl chloride*, Geon Company, Cleveland, Ohio, EUA.

Summers, J.W. (2005). *PVC Handbook*, 1ª edição, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.

Vynil 2010 (2003). “Sustainable Development: Progress Report 2003”. <http://www.vinyl2010.org/images/stories/PR/2003/PR2003_en.pdf>.

CAPÍTULO 2

Polimerização do Cloreto de Vinilo

Após realizado um resumo da História do desenvolvimento industrial do Poli(cloreto de vinilo) e das perspectivas de futuro nas quais assentam os objectivos deste trabalho, o presente capítulo visa dar a conhecer, em detalhe, o monómero, nomeadamente as suas propriedades físicas, processos de produção, factores ambientais e de saúde ocupacional. Numa segunda parte, é efectuada uma descrição sumária da cinética de polimerização por radicais livres e, conseqüentemente, a sistematização dos processos industriais de suspensão e emulsão. Coadjuvando, será realizada uma abordagem aos principais métodos de transformação com alguns exemplos de aplicações finais. Na fase final do capítulo, e de forma sucinta, serão apresentados alguns produtos que, embora fora da normalização das aplicações gerais, permitem a complementaridade e versatilidade industrial do poli(cloreto de vinilo).

Tabela 2.1: Propriedades Físicas do Cloreto de Vinilo (Summers, 2005).

Item	Unidade	Valor
Massa Molecular	g.mol^{-1}	62,4985
Temp. Ebulição (101325Pa)	K	259,25
Temp. Fusão (101325Pa)	K	119,36
Temp. Critica	K	432
Pressão Critica	MPa	5,67
Volume Critico	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$	179
Factor Acêntrico		0,100107
Entalpia de fusão (119,36K)	kJ.mol^{-1}	4,744
Entalpia de vaporização (298,15K)	kJ.mol^{-1}	20,11
Entalpia de formação (298,15K)	kJ.mol^{-1}	28,45
Energia de formação de Gibbs (298,15K)	kJ.mol^{-1}	41,95
Viscosidade (Líquido)	-40°C	0,345
	-20°C	mPa.s
	-10°C	0,272
Limites de Explosividade no ar	- Limite Superior	% Vol.
	- Limite Inferior	3.6
Temp. de Auto ignição	K	745

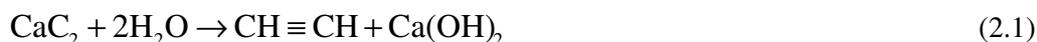
A reacção mais importante do VCM é a sua polimerização ou copolimerização de adição na presença de uma substância capaz de formar radicais livres, normalmente denominada por iniciador. Também, embora usadas apenas à escala laboratorial, de referir a polimerização iniciada por radiações (γ , UV) ou a utilização de iniciadores organometálicos do tipo Ziegler-Natta, aniónicos ou reagentes de Grignard (Endo, 2002).

A entalpia de polimerização observada é de 1540 kJ.mol^{-1} , o que, comparativamente com outros monómeros, traduz um comportamento fortemente exotérmico (Burgess, 1982).

2.1.2 Produção do Cloreto de Vinilo

A primeira patente de produção de VCM data de 1912, na Alemanha, na qual se descreve, fundamentalmente, a reacção do etino (acetileno) com ácido clorídrico na presença de um catalisador de cloreto de mercúrio a cerca de 150°C . No entanto, só em 1930, com o interesse crescente no poli(cloreto de vinilo), tal técnica viria a ser utilizada comercialmente, com o

acetileno obtido através da reacção de hidrólise de carboneto de cálcio (proveniente do carvão) com água, de acordo com as reacções (2.1) e (2.2) (Summers, 2005; Emura e Saeki, 2002):

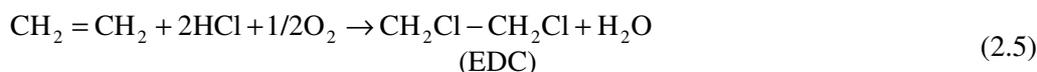


Após 1950, com o desenvolvimento da indústria petrolífera, o etileno passou a estar disponível para a produção de dicloroetano, vulgarmente designado por EDC, o qual, após decomposição térmica, dá origem ao VCM e HCl, descritas em (2.3) e (2.4) (Summers, 2005; Emura e Saeki, 2002):



No entanto, de acordo com a equação (2.4), como resultado da reacção, produz-se ácido clorídrico (HCl), facto que obrigou à utilização do acetileno (equação (2.2)) para a produção conjunta de VCM e HCl. Ou seja, esta combinação de processos, que surgiu no início da década de 60, representou um passo de transição entre a indústria base do carvão e a nova indústria do petróleo (Emura e Saeki, 2002).

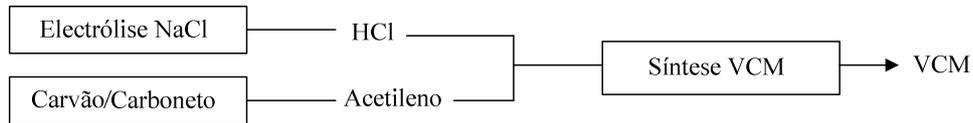
Ainda na mesma década, surge um processo totalmente petroquímico baseado no desenvolvimento da reacção de oxi-cloração de etileno, patente em (2.5) (Burgess, 1982):



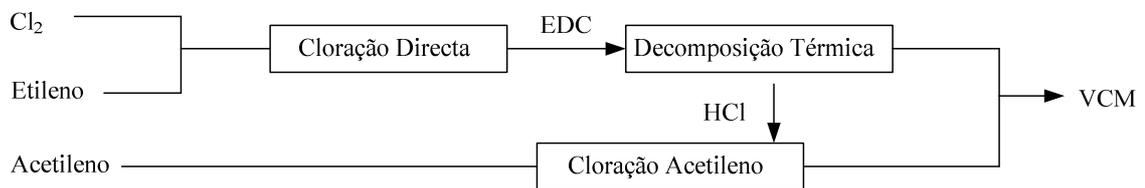
Ou seja, mantendo os processos reaccionais de acordo com as equações (2.3) e (2.4), tornou-se possível consumir o HCl proveniente da decomposição de EDC e, assim, eliminar a utilização do acetileno do sistema industrial. De referir que, esta profunda alteração tecnológica se deveu também aos desenvolvimentos entretanto realizados na purificação de O₂ a partir do ar atmosférico (Emura e Saeki, 2002).

Na fig. 2.2 encontram-se sistematizados os diagramas simplificados dos processos industriais subjacentes às reacções químicas descritas anteriormente, sobretudo na perspectiva da evolução histórica.

1) Processo Base Acetileno e HCl



2) Processo Combinado de Etileno e Acetileno



3) Processo Base de Oxi-Cloração

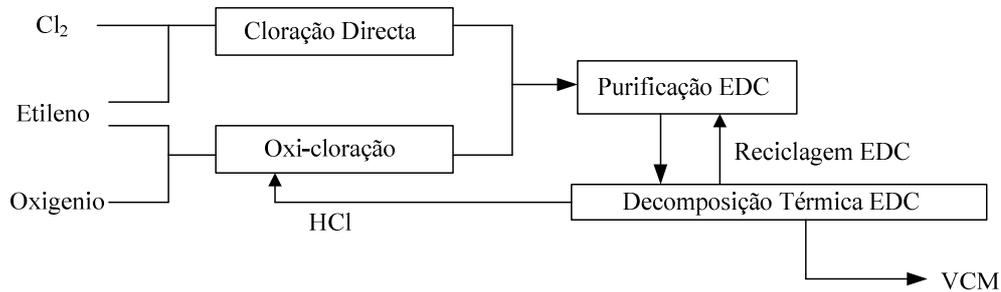


Figura 2.2: Representação esquemática dos processos industriais de produção de VCM (Emura e Saeki, 2002).

Embora o processo combinado de cloração directa (fig. 2.2-2)) e oxi-cloração (fig. 2.2-3)) do etileno continue a ser largamente predominante a nível mundial, o processo base de cloração do acetileno continua a ser usado em locais onde a economia depende fortemente do carvão, como por exemplo na África do Sul, China, Índia e Rússia (Burgess, 1982).

De referir ainda o desenvolvimento mais recente de obtenção de VCM a partir de etano proveniente do gás natural que, apesar de algum aparente sucesso a nível piloto, parece não evidenciar, até ao momento, interesse comercial (Emura e Saeki, 2002; Shindler, 2004).

2.1.3 Aspectos de Saúde, Segurança e Ambientais

Antes da década de 60, o principal problema de saúde ocupacional nas instalações com VCM prendia-se com o seu elevado efeito anestésico em concentrações superiores a 2000 ppm (v/v). Também, o elevado risco de inflamabilidade e explosão do VCM, obrigava a uma minimização e contenção de fugas, sobretudo nos equipamentos sobre pressão. No entanto, tal como já referido anteriormente, desde meados da década de 70, o cloreto de vinilo foi considerado um agente carcinogénico de elevado potencial. Este novo dado obrigou a mudanças drásticas na tecnologia no sentido da protecção dos trabalhadores (Summers, 2005; Burgess, 1982). Actualmente, nos E.U.A., o limite máximo imposto legalmente é uma média de 1 ppm durante um período de 8 horas, ou um máximo de 5 ppm durante 15 minutos (Enc. Polym Sci. Tech, 2003). De forma análoga, na União Europeia, a média anual de VCM no ambiente industrial deverá ser inferior a 3 ppm (Directiva n.º 78/610/CEE). Os empregadores são obrigados a monitorar a atmosfera industrial e reportar sistematicamente os resultados às autoridades estatais (D.L. 273/89).

Para além do evidente problema de saúde ocupacional, desde 1980 têm vindo a ser discutidos os impactos ambientais dos compostos clorados, nomeadamente a eventual formação de dioxinas (policlorodibenzodioxinas e dibenzofuranos clorados) aquando da produção de VCM (Summers, 2005). Também, na indústria do PVC, tem-se assistido a um esforço contínuo na redução progressiva de emissões de monómero, quer por tratamento final de correntes líquidas e gasosas, quer por diminuição da quantidade de VCM residual no produto final. Como referência, a *European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM)*, no seu compromisso voluntário de redução do impacto ambiental, estabeleceu metas de emissões máximas de monómero residual nos efluentes e polímero, assim como rácios globais por tonelada de PVC produzido, mediante instalação das melhores tecnologias disponíveis (*ECVM Industry Charter*, 1995).

Na tabela 2.2 estão sistematizados os limites de emissão de VCM no polímero e efluentes industriais publicados pela ECVM.

Tabela 2.2: Limites de Emissão de VCM pela ECVM (ECVM Ind. Charter, 1995).

Emissão total de VCM na produção de PVC (suspensão):	< 100 g ton ⁻¹ de PVC
Concentração de VCM nos efluentes líquidos:	< 1 g m ⁻³ de efluente
Concentração de VCM nos efluentes gasosos:	< 5 mg Nm ⁻³ de efluente
Concentração de VCM no Produto final (suspensão):	< 5 g ton ⁻¹ de PVC (utilizações gerais)
	< 1g ton ⁻¹ de PVC (utilizações médicas/alimentares)

Como ficou patente nos parágrafos anteriores, a preocupação com a utilização de VCM é de tal forma elevada que, sobretudo no decorrer de trabalhos laboratoriais e/ou piloto, as condições e procedimentos de manuseamento deverão estar sempre bem definidos de modo a minimizar a exposição dos técnicos envolvidos.

2.2 Polimerização por Radicais Livres

A polimerização de adição de cloreto de vinilo por radicais livres continua, por enquanto, a ser a única técnica usada industrialmente para a produção do poli(cloreto de vinilo). No entanto, temos a distinguir quatro processos de produção de PVC (Emura e Saeki, 2002; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1998):

- a) Suspensão (inclui microsuspensão)
- b) Emulsão
- c) Massa (*bulk*)
- d) Solução

A polimerização em Suspensão, em fase contínua aquosa, representa uma fracção largamente predominante, com cerca de 80% da produção mundial. Segue-se a Emulsão com cerca de 12% e, por fim, o processo em Massa com 8%. No processo em Solução temos ainda a distinguir os casos nos quais o polímero pode ou não ser solúvel no solvente (Emura e Saeki, 2002).

Apesar dos processos existentes serem bastante distintos no tipo, complexidade dos equipamentos, condições operacionais, propriedades e aplicações finais dos produtos, ao nível

reaccional, em termos puramente microscópicos, o mecanismo de polimerização de adição por radicais livres não apresenta diferenças significativas entre os diferentes métodos (Emura e Saeki, 2002; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1998; Hamielec, Gomez-Vaillard e Marten, 1982). Na tabela 2.3 são apresentadas, de forma genérica, as etapas do mecanismo reaccional de polimerização por radicais livres.

Tabela 2.3: Mecanismo reaccional genérico da polimerização por radicais livres.

	Reacção	Expressão cinética
Iniciação	$I \rightarrow 2I^{\bullet}$	$k_d [I]$
	$I^{\bullet} + M \rightarrow R^{\bullet}$	$k_i [I^{\bullet}] \cdot [M]$
Propagação	$R_n^{\bullet} + M \rightarrow R_{n+1}^{\bullet}$	$k_p [R_n^{\bullet}] \cdot [M]$
Transferência	$R_n^{\bullet} + Y \rightarrow P_n + R^{\bullet}$	$k_{tr,Y} [R_n^{\bullet}] \cdot [M]$
Terminação (Combinação) (Dismutação)	$P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \rightarrow P_{n+m}$	$k_{ter,C} [P_n^{\bullet}] \cdot [P_m^{\bullet}]$
	$P_n^{\bullet} + P_m^{\bullet} \rightarrow P_n + P_m$	$k_{ter,D} [P_n^{\bullet}] \cdot [P_m^{\bullet}]$

■ Iniciação

A decomposição de um composto, designado iniciador (I), leva à formação de radicais livres que, por sua vez, reagindo com o monómero (M), formam os primeiros radicais poliméricos (R^{\bullet}).

■ Propagação

Os radicais poliméricos (R_n^{\bullet}) continuam a reagir com o monómero (M), aumentando rapidamente o tamanho da cadeia, mas mantendo o terminal radicalar de adição (R_{n+1}^{\bullet}).

■ Transferência

As reacções de transferência de radicais activos podem dar-se para o monómero, polímero, solvente ou outra substância presente (Y) (agente transferência de cadeia, inibidores).

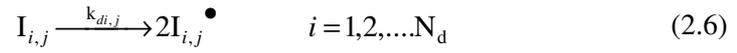
■ Terminação

A reacção de terminação compreende a recombinação bimolecular entre duas cadeias em crescimento (P_n^\bullet, P_m^\bullet). No caso da Combinação, existe uma adição para uma cadeia de maior tamanho (P_{n+m}^\bullet). Na dismutação, há a formação de duas cadeias poliméricas independentes a partir dos respectivos radicais ($P_n + P_m$).

O mecanismo de homopolimerização de VCM tem vindo a ser profundamente estudado quanto aos aspectos cinéticos, sendo de destacar os trabalhos publicados por Kiparissides e Daskalakis, 1997; Kiparissides, 1996; Ugelstad, Mørk e Hansen, 1981; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1990; Miura, Imaeda, Hashimoto *et al*, 1998) como importantes avanços na revisão, compreensão e aplicabilidade dos modelos matemáticos.

Na fig. 2.3 encontra-se, de forma mais pormenorizada, o mecanismo proposto por Kiparissides e Daskalakis (1997).

■ Iniciação:



■ Propagação:



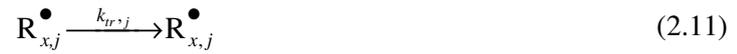
■ Transferência de cadeia para o monómero:



■ Transferência de cadeia para o polímero:



■ Transferência inter-molecular (*backbiting*):



■ Terminação por dismutação:



■ Terminação por combinação:



■ Inibição:

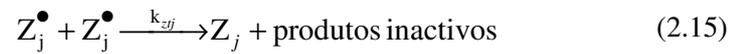


Figura 2.3: Mecanismo reaccional de polimerização de VCM por radicais livres – processo de suspensão (Kiparissides e Daskalakis, 1997).

De acordo com os dados da tabela 2.4, relativamente a outros monómeros, uma particularidade da polimerização do VCM reside na sua elevada fracção de conversão por transferência para o monómero durante a fase de propagação (Endo, 2002; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1998).

Tabela 2.4: Constante de transferência para o monómero (C_M) (Endo, 2002).

	VCM	Acetato de Vinilo	Estireno	Metacrilato de Metilo
$C_M (60^\circ), M^{-1} s^{-1}$	123	19.1	7.9	1.8

Este facto leva à formação de alterações na cadeia polimérica que acabam, invariavelmente, por afectar a estabilidade térmica do polímero final (Endo, 2002). No artigo de revisão de Xie, Hamielec, Wood e Woods (1988), assim como em alguns dos seus trabalhos posteriores (1990), Kiparissides e Daskalakis (1997), é possível obter uma descrição pormenorizada da evolução do mecanismo de propagação e estruturas moleculares possíveis, dando origem aos denominados defeitos estruturais. A título demonstrativo, na fig. 2.4, estão indicadas as energias envolvidas em algumas ligações da estrutura molecular.

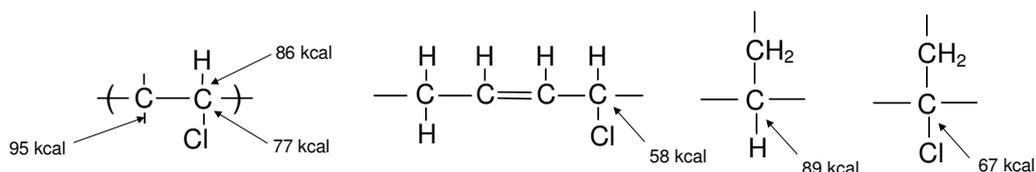


Figura 2.4: Representação esquemática com indicação da energia de dissociação de várias ligações da molécula de PVC (Endo, 2002).

Assim sendo, torna-se claro que a menor energia de dissociação da ligação C-Cl, juntamente com os defeitos estruturais, acabam por tornar a macromolécula mais vulnerável a efeitos térmicos. De facto, sob a acção de calor, o cloro acaba por ser libertado, por reacção de eliminação, adquirindo a forma final de HCl. Conforme indicado genericamente na fig. 2.5, esta perda de massa, leva à formação de sequências de cadeias insaturadas (polienos), que acabam por conferir cor e, no limite, conduzir à redução significativa de diversas propriedades do produto resultante (Starnes, 2005).

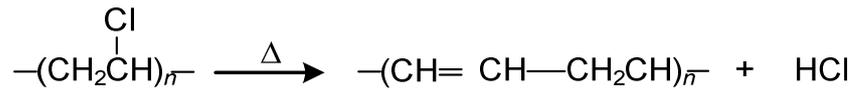


Figura 2.5: Representação genérica da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo) (Starnes, 2005).

Também, como referência, o tempo de vida médio das cadeias em crescimento (propagação) é cerca de um segundo, no qual teremos a adição de mais que 1000 unidades monoméricas antes da terminação (Yamada e Zetterlund, 2002). Ora, este facto torna extremamente difícil a alteração da cadeia polimérica, nomeadamente com a introdução de outros monómeros, de modo a melhorar as propriedades do produto final (Matyjaszweski, 2002).

O peso molecular médio do PVC é definido pela cinética de propagação *versus* transferência para o monómero. Usualmente, o grau de polimerização (GP) pode ser estimado pela expressão (2.16):

$$GP = \frac{k_p [R_n^\bullet] \cdot [M]}{k_{tr,Y} [R_n^\bullet] \cdot [M]} = \frac{k_p}{k_{tr,Y}} \quad (2.16)$$

Em que;

k_p - Constante de propagação ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

$k_{tr,Y}$ - Constante de transferência ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

$[M]$ - Concentração do monómero ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$[R_n^\bullet]$ - Concentração de radicais livres ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Dado que as constantes de propagação e transferência apenas dependem da temperatura, esta variável acaba por ser fundamental na definição do GP. À medida que a temperatura reaccional aumenta, a transferência de cadeia para o monómero acaba por tornar-se cada vez mais relevante na cinética, de tal forma que impede a propagação da cadeia e, no final, acarreta a diminuição do peso molecular médio do polímero (Burgess, 1982; Alsopp e Vianello, 2003; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1998).

Apesar da heterogeneidade de tamanhos moleculares do polímero, traduzida na curva de distribuição de pesos moleculares e cálculo dos valores médios em número (M_n) e em massa (M_w), normalmente, e de forma mais expedita, recorre-se ao método da viscosimetria de soluções diluídas para a obtenção de valores médios (Butters, 1982). Este método baseia-se no

facto da viscosidade de uma solução de um polímero com alto peso molecular ser consideravelmente superior à do respectivo solvente (Battista, 1951).

A nível industrial, o peso molecular médio é obtido a partir do índice de viscosidade reduzida, através da expressão (2.17):

$$\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 \cdot c} \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \quad (2.17)$$

Em que;

η - Viscosidade da solução (polímero no solvente) (Pa.s)

η_0 - Viscosidade do solvente (Pa.s)

c - Concentração da solução ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

O índice de viscosidade reduzida foi adoptado inicialmente por Fikentscher (Fikentscher, 1932) na apresentação do conceito de “Valor K” para polímeros de celulose. No caso do PVC, o “Valor K” está directamente relacionado com o rácio (η/η_0), através da expressão (2.18):

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \frac{c \cdot K}{1000} \cdot \left(\frac{75 \cdot K}{1.5 \cdot c \cdot K + 1000} + 1\right) \quad (2.18)$$

O “Valor K” é aceite universalmente na denominação de diferentes pesos moleculares médios de polímeros de PVC (Burgess, 1982; Titow, 1975), e o procedimento para a sua determinação encontra-se em várias normas internacionais: ISO 174, DIN 53726, ASTM D 1243.

2.3 Polimerização do Cloreto de Vinilo em Suspensão

Tal como já referido, existem quatro métodos fundamentais para a obtenção de PVC. No entanto, tendo em atenção os objectivos iniciais, apenas vão ser descritos os processos de suspensão e emulsão, sendo que, conjuntamente, representam actualmente cerca de 92% da produção mundial (Emura e Saeki, 2002).

O método de polimerização em suspensão é largamente utilizado a nível industrial para a obtenção de PVC. Utilizando a água como fase contínua, o VCM, quando adicionado, fica disperso em gotículas sob a acção de forte agitação. Simultaneamente, são usados agentes tensoactivos não iónicos, vulgarmente denominados por agentes de suspensão, para promover a

estabilização dessas mesmas gotículas. Também são usados iniciadores solúveis na fase orgânica, normalmente peróxidos orgânicos (Burgess, 1982; Summers, 2005; Yuan, Kalfas e Ray, 1991). No final da reacção, o produto final é constituído por partículas sólidas com um diâmetro médio que pode variar entre 100-200 μm .

Normalmente, os vários itens que constituem a polimerização de VCM são sistematizados na denominada “Receita de Polimerização”, apresentada genericamente na tabela 2.5. A utilização da palavra “Receita”, embora um pouco prosaica na língua portuguesa, é usada por diversos autores em diversos livros e publicações em língua inglesa (“recipe”). No caso específico do PVC, a palavra “Formulação” (“formulation”) é reservada para as condições de transformação posterior do polímero nas aplicações finais.

Assim, dada a devida justificação, será doravante adoptada a palavra *Receita* na definição das condições reaccionais.

Tabela 2.5: *Receita* típica de polimerização em suspensão de VCM (Burgess, 1982, Emura e Saeki, 2002).

Item	Quant. (relativamente ao VCM) (m/m)
VCM	100%
Água (Desionizada)	100-120%
Agentes de Suspensão	0,05-0,10 %
Iniciadores	0,03-0,16 %
Temperatura de reacção	45-75°C
Conversão final (PVC/VCM)	85-95%

Dependendo da utilização final e, portanto, das propriedades microscópicas e macroscópicas do produto, poderão ser usados outros aditivos na *receita* de polimerização, tais como: agentes de transferência de cadeia, controladores/correctores de pH, comonomeros, antioxidantes, inibidores de reacção, etc. (Alsopp e Vianello, 2003).

2.3.1 Processo Industrial de Produção

Na fig. 2.6 encontra-se uma representação esquemática do processo industrial de produção em suspensão.

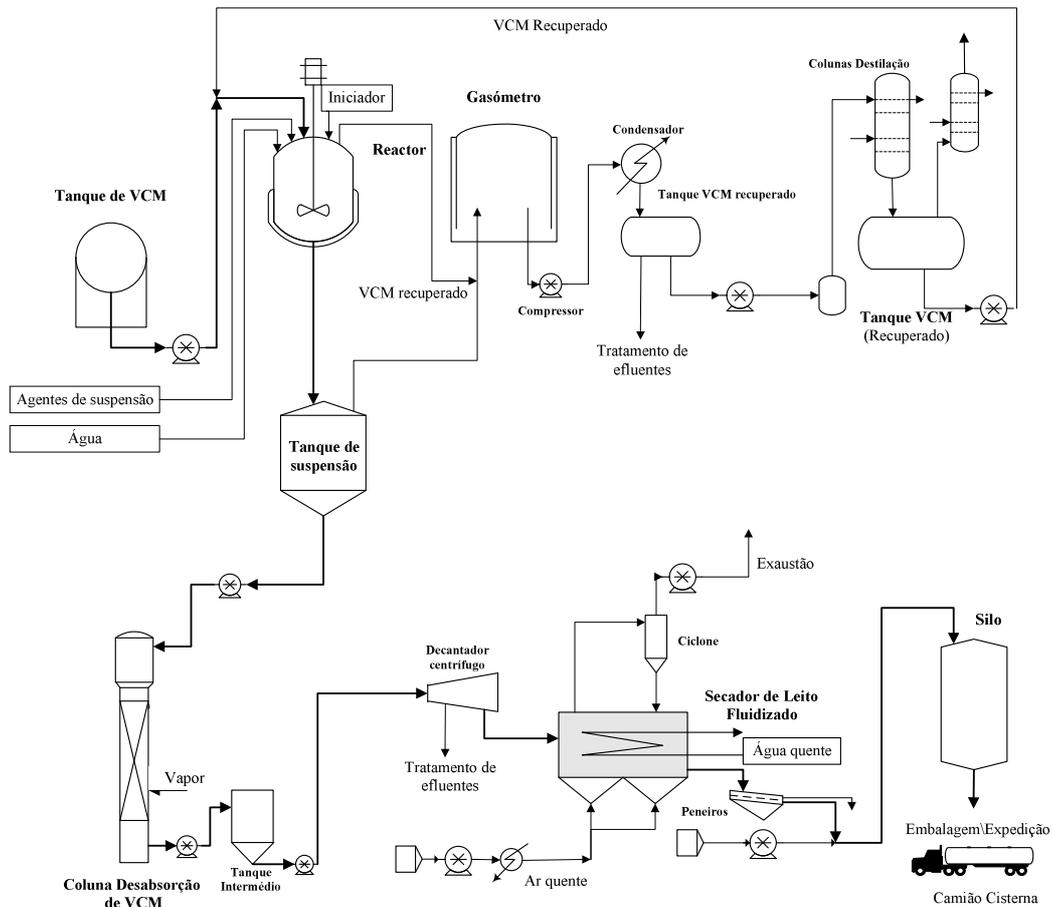


Figura 2.6: Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão (Emura e Saeki, 2002).

O processo de polimerização de VCM é iniciado com a carga no reator de todas as matérias-primas: água, agentes de suspensão, monómero e iniciadores. A mistura de todas as matérias-primas é levada a cabo com um agitador. Numa primeira fase, o reator é normalmente aquecido até à temperatura de polimerização previamente especificada na *receita* de polimerização. Com a dissociação térmica dos iniciadores e consequente reacção de iniciação e propagação, o elevado calor reaccional (1540 kJ mol^{-1}) (Burgess, 1982) passa a ser removido através de vários equipamentos, de transferência de calor, existentes no reator para o efeito. Para além da passagem de água refrigerada na vulgar camisa que envolve o reator, têm vindo a ser aplicados outros dispositivos, tais como: condensador de refluxo, chicanas interiores arrefecidas, serpentinas internas e permutadores de calor externos da suspensão (Amano e Ohnishi, 1995; Emura e Saeki, 2002; Takahashi, Amano e Shirota, 1997). Na fig. 2.7 encontram-se representados alguns desses dispositivos de transferência do calor reaccional.

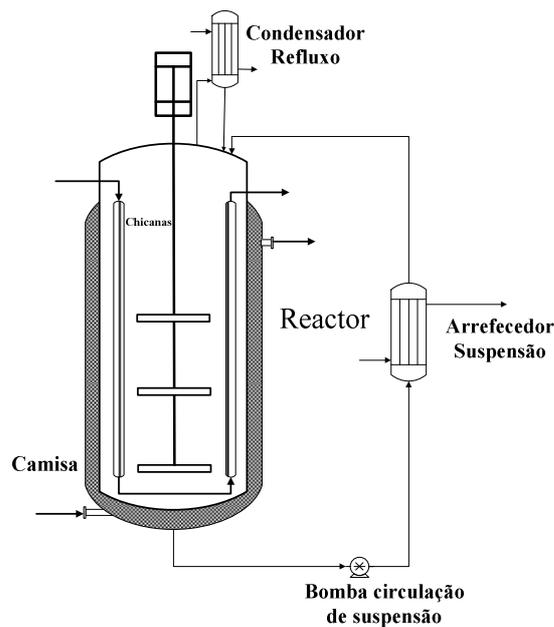


Figura 2.7: Representação esquemática do reator de produção de PVC em suspensão – equipamentos possíveis de transferência de calor: camisa, chicanas arrefecidas, condensador de refluxo e arrefecedor externo de suspensão (Amano e Ohnishi, 1995).

Tal como patente na fig. 2.8, ao controlar a temperatura da mistura reaccional, a reacção irá decorrer normalmente até se observar uma diminuição na pressão interna do reator. Este facto resulta do consumo quase total do monómero existente na fase líquida e, em condições de subsaturação, da conseqüente transferência de monómero da fase gasosa para a fase de polímero. Dada a alteração fundamental nas condições reaccionais, a conversão à qual se regista a alteração nas condições de equilíbrio líquido-vapor (subsaturação) é normalmente designada como “Conversão Crítica” (Kiparissides e Daskalakis, 1997; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1998).

Comummente, na produção industrial, após se atingir um determinado valor de pressão de subsaturação, a reacção é travada com a carga de um inibidor e/ou simplesmente despressurizando o reator (Alsopp e Vianello, 2003; Burgess, 1982; Butters, 1982; Kiparissides e Daskalakis, 1997).

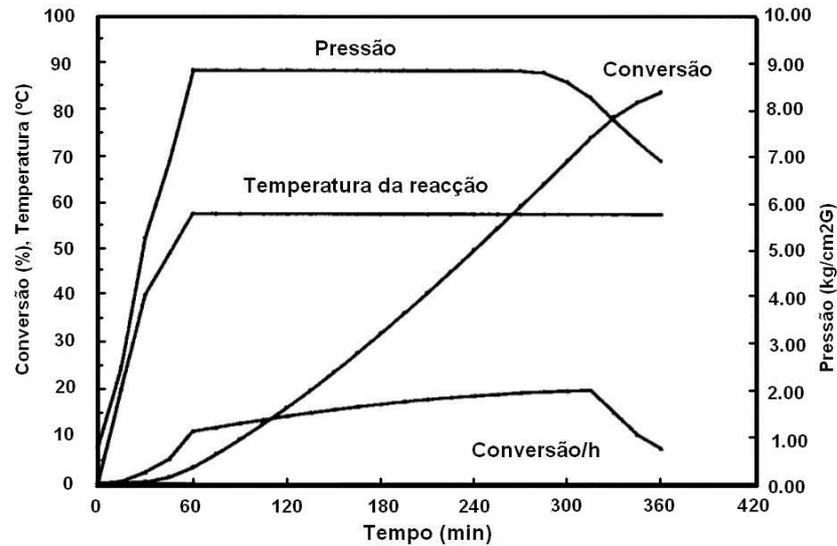


Figura 2.8: Representação genérica da evolução de variáveis ao longo da produção por polimerização em suspensão (Alsopp e Vianello, 2003; Emura e Saeki, 2002).

Após a fase de recuperação de monómero que não reagiu, a suspensão é então descarregada do reactor e, este último, lavado e preparado para a carga seguinte. Ou seja, a operação do reactor é levada a cabo de forma descontínua (*batch*). Ao invés, o tratamento subsequente da suspensão de PVC passa a operação contínua, com uma operação de desabsorção (*stripping*) do monómero residual, uma etapa de centrifugação para aumento da concentração em sólidos e, finalmente, secagem do polímero com separação de aglomerados (peneiração). A fase final do processo de fabrico consiste no transporte do polímero (em pó) para a área de armazenagem, embalagem e expedição.

Relativamente ao VCM recuperado no processo, após recolha e tratamento (condensação e purificação), será novamente direccionado para a zona de carga do reactor para posterior (re)utilização (Burgess, 1982; Emura e Saeki, 2002).

O processo de suspensão esquematizado na fig. 2.6, tem-se mantido como a base tecnológica desde a década de 70. Todavia, tem-se registado um aumento no volume reaccional e capacidade dos equipamentos a jusante (Emura e Saeki, 2002; Summers, 2005). O tipo e/ou a mistura de iniciadores de modo a otimizar o ciclo reaccional, tem vindo a revelar-se como sendo uma área extremamente importante para potenciais aumentos da produtividade (Pinto e Giudici, 2001; Silva, 2006).

2.3.2 Componentes da *Receita* de Polimerização

Tal como já referido, a *receita* de polimerização sistematiza as condições da mistura reaccional, quer no tipo e quantidade de matérias primas, quer nas condições de operação (temperatura, velocidade de agitação) e conversão final requerida. Obviamente que cada tecnologia instalada deverá diferir, na sua concepção, em algumas variáveis. No entanto, com a informação publicada, é possível apresentar um conjunto de características comuns que, concerteza, persistem como basilares na definição da tecnologia de suspensão:

- **Água:** Actua como meio fundamental da reacção, representando a fase contínua, na qual o VCM ficará disperso em pequenas gotas. Confere à mistura reaccional a elevada capacidade de transferência de calor de reacção, assim como o controlo da viscosidade da suspensão, sobretudo aquando do enriquecimento da fase de polímero (Alsopp e Vianello, 2003; Burgess, 1982).

- **Agentes de Suspensão:** São utilizados para o controlo da distribuição granulométrica e morfologia das partículas. Normalmente, distinguem-se duas classes de agentes de suspensão: Primários e Secundários. Os agentes primários têm como função principal o controlo da distribuição de tamanhos de partícula (Alsopp e Vianello, 2003; Bao, Liao, Huang e Weng, 2004). No entanto, também a porosidade dos grãos é sujeita a controlo, de modo a garantir uma boa remoção do monómero residual e permitir a absorção de aditivos (plastificante, estabilizante, ...) na fase de processamento. Para tal são usados agentes de suspensão secundários, os quais, pela sua natureza, interferem na tipologia da superfície das partículas em formação.

Os agentes de suspensão típicos são obtidos a partir da hidrólise parcial do poli(acetato de vinilo) em condições alcalinas. Os produtos comerciais dispõem de uma gama variada de graus de hidrólise, comprimentos de cadeia e, normalmente, apresentam uma distribuição em bloco dos grupos –OH (Alsopp e Vianello, 2003).

- **Iniciadores:** Ao decomporem-se, por dissociação térmica, dão origem a radicais livres que, reagindo com o monómero vinílico, irão dar início à reacção de polimerização. Os compostos usados industrialmente podem variar entre o tipo azo (ex.: azodi-isobutironitrilo), peróxidos do tipo lauroílo ou benzoílo ou peroxidicarbonatos (ex.: peróxido de di(2-etilhexilo), peróxido de dicetilo). Seguem uma cinética de decomposição de 1ª ordem de acordo com uma constante característica de cada iniciador (Alsopp e Vianello, 2003; Burgess, 1982).

Normalmente, é definido o tempo de meio vida ($t_{1/2}$) a uma determinada temperatura de modo a permitir seleccionar qual ou quais os iniciadores a usar para maximizar a produção de um determinado polímero (Butters, 1982).

- **Agitação:** Permite controlar a granulometria e morfologia, mistura e transferência de calor entre fases. Assim, o sistema de agitação desempenha um papel fundamental na tecnologia de suspensão pois, para além de garantir a dispersão do VCM em gotículas no seio da fase aquosa, promove a transferência de calor entre o meio reaccional e os meios de permuta instalados no reactor (Burgess, 1982; Butters, 1982; Emura e Saeki, 2002).
- **Temperatura:** Condiciona o peso molecular médio do polímero final (Valor K), bem como a morfologia dos grãos (Bao, Zhi-Shue e Zhi-Ming, 2000; Burgess, 1982; Butters, 1982; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1988).
- **Conversão:** Condiciona a definição da morfologia das partículas finais (grãos) (porosidade *versus* densidade), bem como a produtividade reaccional (Bao, Zhi-Shue e Zhi-Ming, 2000; Burgess, 1982).

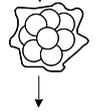
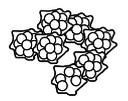
2.3.3 Mecanismo de Formação de Partículas

Uma característica particular da polimerização de VCM, reside na insolubilidade do polímero no monómero. Ou seja, com o início da reacção (conversão inferior a 0,1%), as moléculas de polímero começam rapidamente a precipitar, dando origem a uma nova fase no interior das gotas de monómero (Ravey, Waterman, Shorr e Kramer, 1974; Boissel e Fisher, 1977). A partir deste dado inicial, muitos foram os estudos desenvolvidos para encontrar um modelo descritivo da formação das partículas de PVC (Bao, Zhi-Shue e Zhi-Ming, 2001; Burgess, 1981; Törnell e Uustalu, 1986; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1990; Zerfa e Brooks, 1997). Actualmente, e com uma sistematização universalmente aceite na terminologia (Burgess, 1981), as partículas de PVC resultam da formação e crescimento de Micro-domínios que, com passos consecutivos de agregação, formam Domínios de maior dimensão. A partir deste estágio, não são formados mais Micro-domínios e, com o crescimento dos Domínios, surgem as denominadas Partículas Primárias. Com o decorrer da polimerização, e à medida que aumenta a fase de polímero, os contactos inter-partícula aumentam, provocando um novo processo de agregação das Partículas Primárias em Aglomerados. Estes últimos, por sua vez, irão crescer e capturar novas partículas primárias, que, assim, ficarão cada vez maiores e mais complexas. Com o esgotamento da fase

de monômero, observam-se novos passos de agregação. Desta feita, de Aglomerados, que irão continuar a agregar-se novamente até à formação do grão final de polímero (Burgess, 1981; Burgess, 2003; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1988; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1990).

De acordo com o mecanismo descrito anteriormente, na tabela 2.6, são sistematizadas as várias etapas na formação do grão final de PVC com o progresso na conversão. Não existe uma fronteira bem definida entre as várias etapas consecutivas, podendo ocorrer alguma simultaneidade de fenómenos (Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1990).

Tabela 2.6: Etapas na formação de grãos de PVC (suspensão) (Xie, Hamielec *et al.*, 1990).

Etapa	Descrição	Tamanho (μm)	Conversão (%)	Esquema
Macro-radicaís	Crescimento e precipitação das cadeias de polímero		< 0,01	
Micro-domínio	Agregação dos macro-radicaís e macro-moléculas precipitados	0,01 – 0,02	< 0,1	
Domínio	Agregação de micro-domínios (Núcleo da partícula primária)	0,1 – 0,2	< 1 > 5 - 10	
Partícula Primária	Formada pelo crescimento contínuo dos domínios	0,6 – 0,8	> 5 > 15 – 30	
Aglomerado	Coalescência das partículas primárias	1 - 2	> 50 - 70	
Junção de Aglomerados	Junção gradual de partículas primárias	2 – 10	>70	
Grão	Partícula Final	50 - 250		

Tal como é possível observar nas representações da fig. 2.9, o arranjo espacial dos aglomerados acaba por ter um papel decisivo na morfologia final do grão, nomeadamente, na definição da porosidade das partículas e na densidade aparente do produto final (seco).

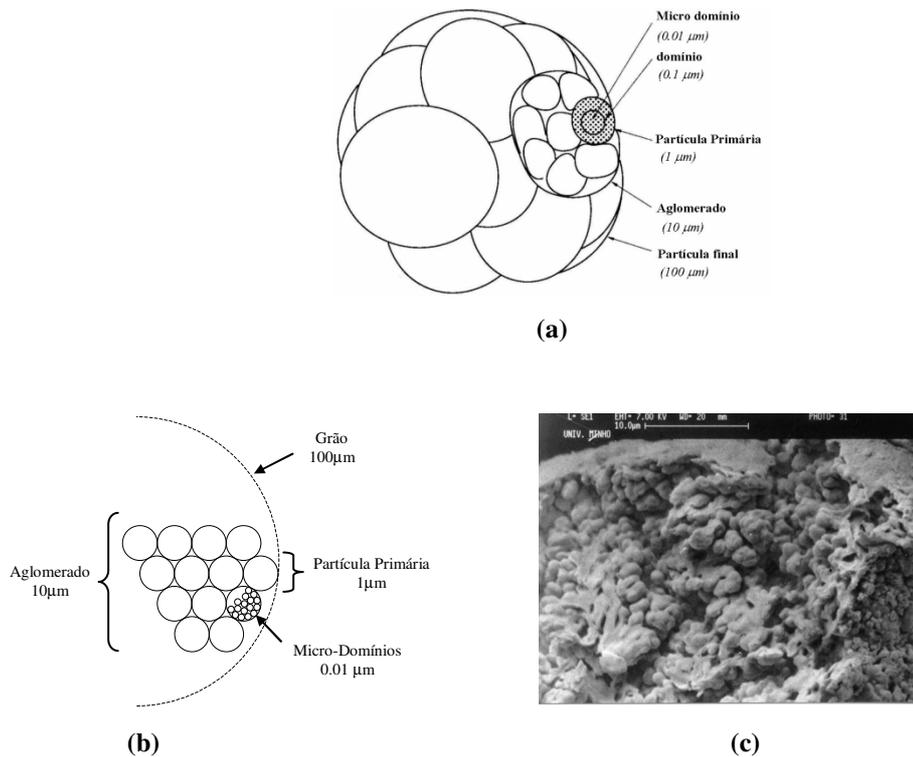


Figura 2.9: Morfologia da partícula de PVC: a) Representação das várias estruturas espaciais na partícula, b) Modelo da morfologia da partícula, c) Micrografia da partícula, (é possível observar os aglomerados de partículas primárias).

Também o VCM tem uma massa específica de 850 kg m^{-3} a 52°C e o PVC tem cerca de 1400 kg m^{-3} . Esta diferença de quase 40%, acaba por se traduzir numa redução de volume das partículas com o progresso da conversão. No limite, observa-se a contracção volúmica total das partículas, obtendo-se uma estrutura compacta com uma porosidade relativamente baixa (Burgess, 2003). Na fig. 2.10 é possível distinguir dois tipos de morfologia possíveis na superfície dos grãos de polímero.

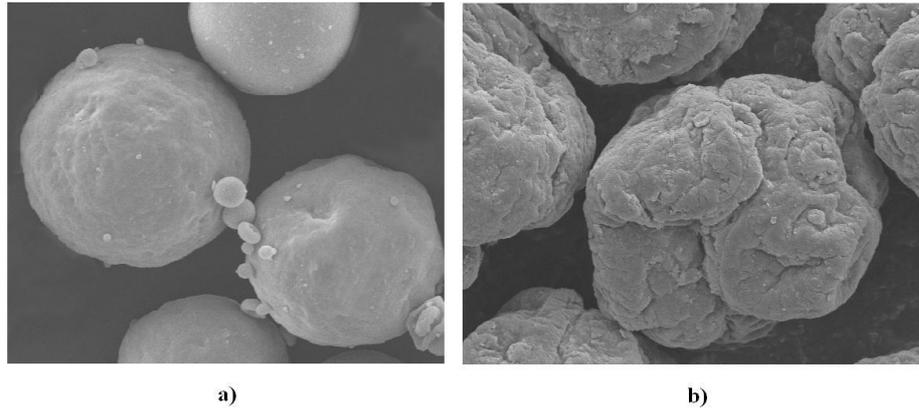


Figura 2.10: Micrografia de grãos de PVC: a) Elevada densidade aparente, b) Elevada porosidade (cortesia CIRES, S.A.).

Como consequência da elevada complexidade da formação das partículas e dos vários factores decisivos apenas à definição morfológica, tais como: Temperatura, tipo de agitação, tipo e concentração dos agentes de suspensão, conversão final, distribuição de tamanhos de partícula, rácio água\VCM (Bao, Zhi-Shue e Zhi-Ming, 2001; Bao, Liao, Huang e Weng, 2004), a tecnologia de polimerização de VCM em suspensão acaba por englobar uma série de variáveis, a maioria interdependentes, na determinação das propriedades finais do polímero que, invariavelmente, acabam por condicionar as aplicações finais (Burgess, 1981).

2.4 Polimerização do Cloreto de Vinilo em Emulsão

A polimerização em emulsão representa a técnica industrial mais antiga de obtenção de polímeros de base cloreto de vinilo (Burgess, 1982, Butters, 1982). Tal como na técnica de suspensão, a água é usada como meio dispersante. No entanto, são usados tensioactivos, normalmente iónicos, e iniciadores solúveis na fase aquosa. Na tabela 2.7 encontra-se sistematizada uma *receita* típica de polimerização de VCM em emulsão.

No final da reacção, é obtida uma dispersão coloidal de partículas de PVC em água com um diâmetro variável na gama de 0.1 a 3 μm , vulgarmente designada por látex (Burgess, 2003).

Após um processo de secagem, normalmente muito rápido (“flash”), é obtido um pó que pode conter alguns aglomerados de partículas. O produto final é normalmente misturado com plastificantes, dando origem a uma dispersão (suspensão) normalmente designada por Pasta ou Plastisol (Alsopp e Vianello, 2003).

Tal como acontece no processo de suspensão, o tipo e concentração dos tensoactivos usados na emulsão, desempenham um papel fundamental na estabilização das partículas de polímero, assim como nas propriedades conferidas ao produto final (Butters, 1982).

Tabela 2.7: Receita típica de polimerização em Emulsão de VCM
(Alsopp e Vianello, 2003).

Item	Quant. (relativamente ao VCM) (m/m)
VCM	100%
Água (Desionizada)	110-140%
Emulsionante(s)	0,1-1,0 %
Iniciadores	0,1-0,2 %
Temperatura de reacção	40-60°C
Conversão final (PVC/VCM)	85-95%

Tal como será analisado posteriormente, existem várias técnicas para alterar a distribuição de tamanhos de partícula que acabam por influir directamente no tipo de escoamento do plastisol (Alsopp e Vianello, 2003; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

2.4.1 Processo Industrial de Produção

Apesar de serem conhecidos três tipos de processos de produção de polímeros de emulsão; Descontínuos (*Batch*), Semi-Contínuos (*Semi-batch*) e Contínuos (Blackey, 1966), o processo Semi-contínuo é predominante industrialmente, pela sua versatilidade no controlo da velocidade de reacção, distribuição granulométrica, composição final do (co)polímero e estabilidade coloidal (El-Aasser e Lovell, 1997). Após se atingir uma determinada conversão, vulgarmente denominada por “passo reaccional”, seguem-se novas cargas de agentes e monómero de uma forma controlada até se obterem as características desejadas no produto.

Na fig. 2.11 pode ser observado um diagrama simplificado do processo. Após a fase reaccional, o polímero disperso na água e estabilizado com emulsionante (látex), é descarregado para um tanque passando previamente por um moínho mecânico para desintegração de aglomerados.

Do denominado tanque de descarga, o látex é enviado à instalação de desabsorção (*stripping*) para redução do teor de VCM que não reagiu. Aqui, apesar da complexidade da instalação, a

operação resume-se à remoção de VCM existente no látex (partículas e água) à custa do contacto com vapor de água saturado num prato perfurado.

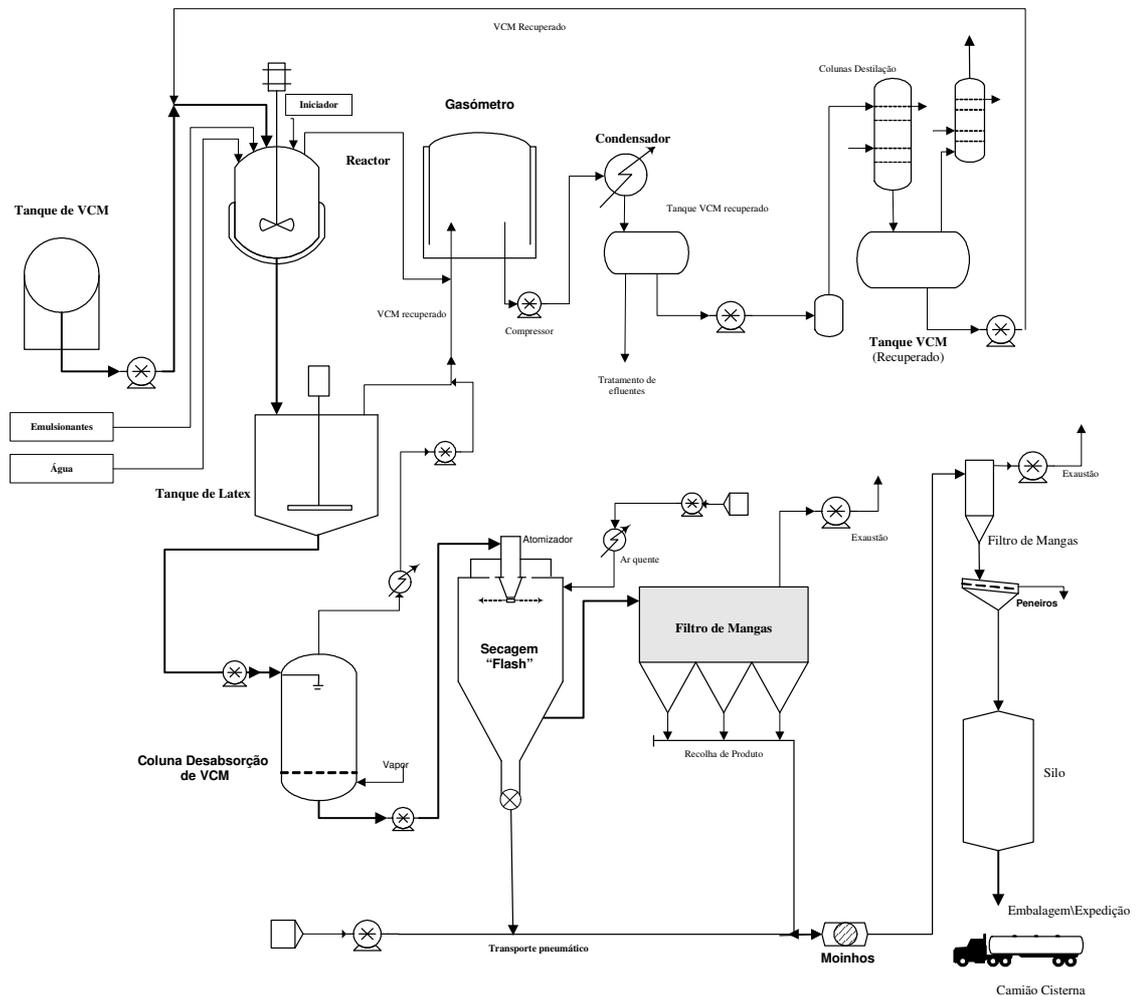


Figura 2.11: Representação esquemática do processo de produção de PVC em emulsão (Emura e Saeki, 2002).

Ao contrário do que acontece no processo de suspensão, o processo de secagem de látex é bastante complexo e influi directamente na qualidade do produto final (Alsopp, 1982; Alsopp e Vianello, 2003; Butters, 1982; El-Aasser e Lovell, 1997). A eliminação da água do látex ocorre numa secagem do tipo *flash*, na qual o produto é introduzido previamente num atomizador para a formação de pequenas gotículas dispersas (*spray*) que, por sua vez, irão entrar em contacto com ar atmosférico aquecido a temperaturas superiores a 150°C. O *spray dryer*, é assim constituído por uma câmara com uma forma cónica invertida, com o atomizador montado no topo e a recolha de produto seco na base. Para a separação da mistura ar-pvc, é usado a jusante

da câmara de secagem um filtro de mangas. Na fig. 2.12 encontra-se representada a câmara de secagem da secagem tipo *flash*, assim como da atomização do látex.

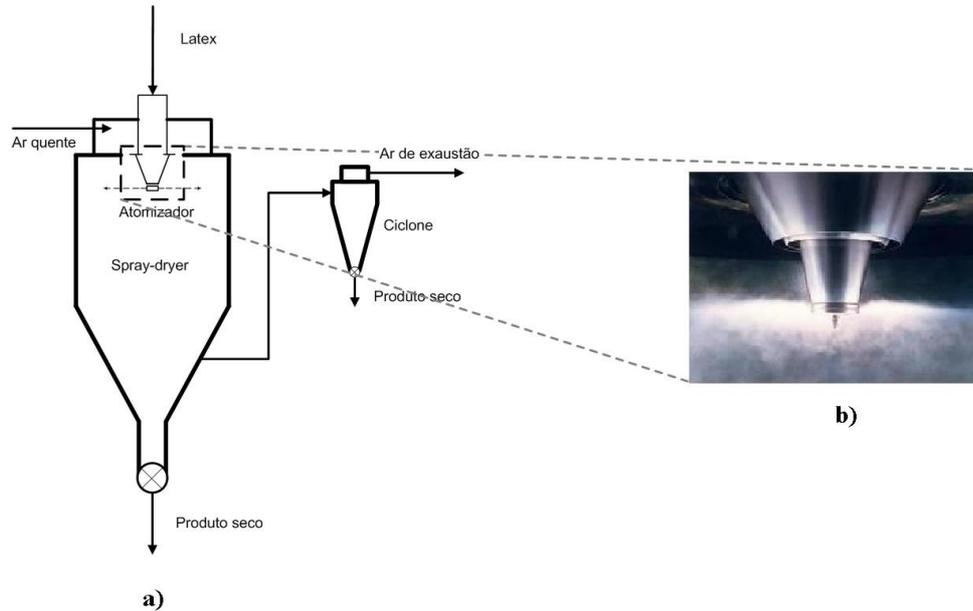


Figura 2.12: a) Representação esquemática da secagem *flash* (Butters, 1982). b) Atomização de látex (Manual Niro ANS – Mobile Minor).

De modo a regularizar a distribuição granulométrica do PVC seco, e assim destruir alguns aglomerados, são usados moínhos. Após esta fase do processo, segue-se o envio por transporte pneumático para os silos da embalagem.

Devido à menor expressão no mercado do polímero de PVC em emulsão, as instalações industriais são normalmente de pequena dimensão, com reactores com capacidades na ordem dos 20-50 m³. Uma particularidade desta técnica reside na utilização de baixas velocidades de agitação de modo a manter a estabilidade do látex. Como consequência, a eficiência de remoção de calor pela camisa acaba por ser altamente penalizada, devido a coeficientes globais de transferência de calor relativamente mais reduzidos (Emura e Saeki, 2002).

2.4.2 Componentes da *Receita* de Polimerização

Tal como foi referido aquando da polimerização em suspensão, também a tecnologia em emulsão segue normalmente uma *receita*, na qual são pré-definidas várias condições para decorrer a reacção.

- **Água:** Actua como a fase contínua, na qual o monómero é disperso em pequenas gotículas estabilizadas com o emulsionante (Burgess, 1982; Butters, 1982)
- **Emulsionantes:** Funcionam na estabilização coloidal das partículas de polímero, definição da distribuição de tamanhos de partícula e propriedades finais do produto. São normalmente usados tensioactivos aniónicos, tais como: alquil-sulfato de sódio, alquil-sulfonato de sódio, alquil-benzenosulfonato, alquil-sulfosuccinato de sódio, etc. (Alsopp e Vianello, 2003).
- **Iniciadores:** São utilizados na formação de radicais livres que, reagindo com o monómero vinílico, irão dar início à reacção de polimerização. Normalmente são usados iniciadores solúveis na fase aquosa, tais como persulfato de potássio ou de amónio, ou peróxido de hidrogénio. De modo a controlar a cinética da reacção, podem ser usados sistemas redox do tipo persulfato/metabisulfito juntamente com o ião cobre como catalisador. Os iniciadores solúveis na fase orgânica são menos comuns, mas podemos destacar o peróxido de ciclohexanona e o peróxido de metil-etil-cetona (Alsopp e Vianello, 2003; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).
- **Agitação:** Fundamental na transferência de calor e massa entre fases e estabilização coloidal da emulsão (Alsopp e Vianello, 2003).
- **Temperatura:** Condiciona o peso molecular médio do polímero (Valor K)
- **“Semente”:** Látex com tamanho de partícula previamente definido, que é introduzido no início da polimerização para produção de partículas de maior dimensão. Esta técnica é amplamente utilizada para obter distribuições de tamanhos com duas modas distintas (Alsopp e Vianello, 2003; Emura e Saeki, 2002; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997) .

Na fig. 2.13 encontram-se representadas duas micrografias de látex de PVC de emulsão, nas quais é possível distinguir uma distribuição de tamanhos de partícula monomodal (fig. 2.13 a)) e bimodal (fig. 2.13 b)), esta última produzida com recurso à técnica de “semente”.

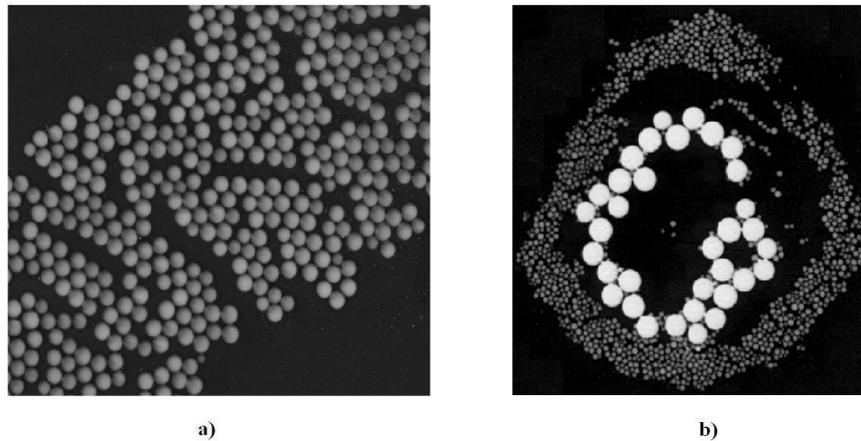


Figura 2.13: Micrografia de látex de PVC de emulsão: a) Convencional, ampliação 7000X, b) Utilização de semente, ampliação 2100X (cortesia CIRES, S.A).

Podem ser mencionados outros itens como característicos da *receita* em emulsão, tais como: controladores e/ou correctores de pH, co-emulsionantes, anti-espumas e agentes de transferência de cadeia (Alsopp e Vianello, 2003; Blackey, 1966; Burgess, 1982).

2.4.3 Mecanismo de Formação de Partículas

Os emulsionantes normalmente usados, sendo carregados electricamente, acabam por se comportar como electrólitos, de tal forma que a condutividade do meio aumenta com a sua concentração (fig. 2.14). No entanto, após um declive acentuado, observa-se uma estabilização da condutividade a partir de determinado valor da concentração de emulsionante. Ora, fisicamente, neste ponto observa-se a formação de agregados moleculares do emulsionante, normalmente designados por micelas (fig. 2.14c)). O correspondente valor da concentração é denominado por Concentração Micelar Crítica (*cmc*) (Alsopp e Vianello, 2003; Holmberg, Jönsson, Kronberg e Lindman, 2003).

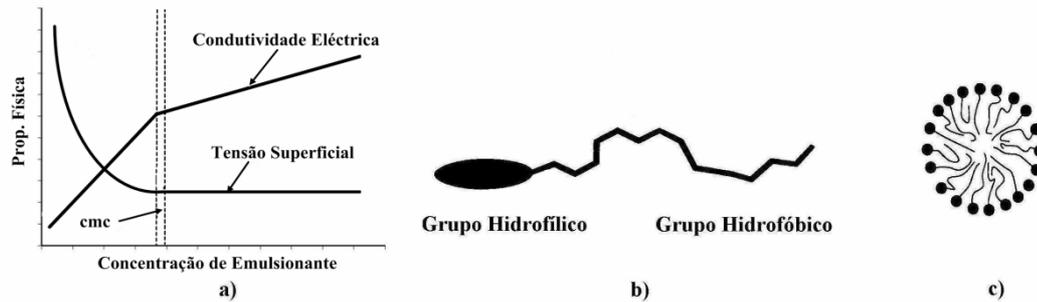


Figura 2.14: a) Evolução típica da condutividade e da tensão superficial de uma solução aquosa com a concentração de um emulsionante, b) Representação esquemática da estrutura de um emulsionante, c) Representação esquemática da estrutura de uma micela (agregado).

Desde a primeira década do Século XX, com as primeiras observações laboratoriais sobre a formação de polímero no processo de emulsão, o mecanismo de formação das partículas tem vindo a ser discutido com a construção de modelos, alguns mais simplistas de carácter puramente qualitativo, outros bastante complexos e quantitativos. O ponto fulcral de todas as teorias prende-se com as condições iniciais de formação das partículas de polímero, etapa normalmente designada por Nucleação (El-Aasser e Lovell, 1997). Este assunto será retomado no Capítulo 3, no qual, após uma perspectiva histórica, será discutido o caso particular do cloreto de vinilo.

2.5 Processamento e Aplicações do Poli(cloreto de vinilo)

A nível mundial, o poli(cloreto de vinilo) continua a representar o polímero com o segundo maior volume de produção. De facto, considerando a partição individual dos vários tipos de poli(etileno), o poli(propileno) registou uma produção mundial em 2007 de cerca de 45 milhões de toneladas, logo seguido do PVC com 33,5 milhões de toneladas (Brien, 2007). Esta performance industrial parece paradoxal quando se compara a reduzida estabilidade térmica do PVC com a de outros termoplásticos (Starnes, 2002).

Tal como ficou patente no capítulo introdutório, e decorrente da própria evolução industrial, a possibilidade de aditivação do PVC com outros compostos químicos numa etapa pós-polimerização, acabou por abarcar uma gama imensa de produtos finais. Também, o relativo baixo preço de mercado e um bom desempenho nas aplicações finais, acabam por justificar plenamente o sucesso comercial deste polímero.

O processo de aditivação e mistura de outros compostos é normalmente designado por “Formulação” e o polímero formulado, assim resultante, é habitualmente designado por “Composto” (Summers, 2005). Na fig. 2.15 encontra-se uma representação genérica das etapas de formulação do poli(cloreto de vinilo) e de alguns tipos de processamento final.

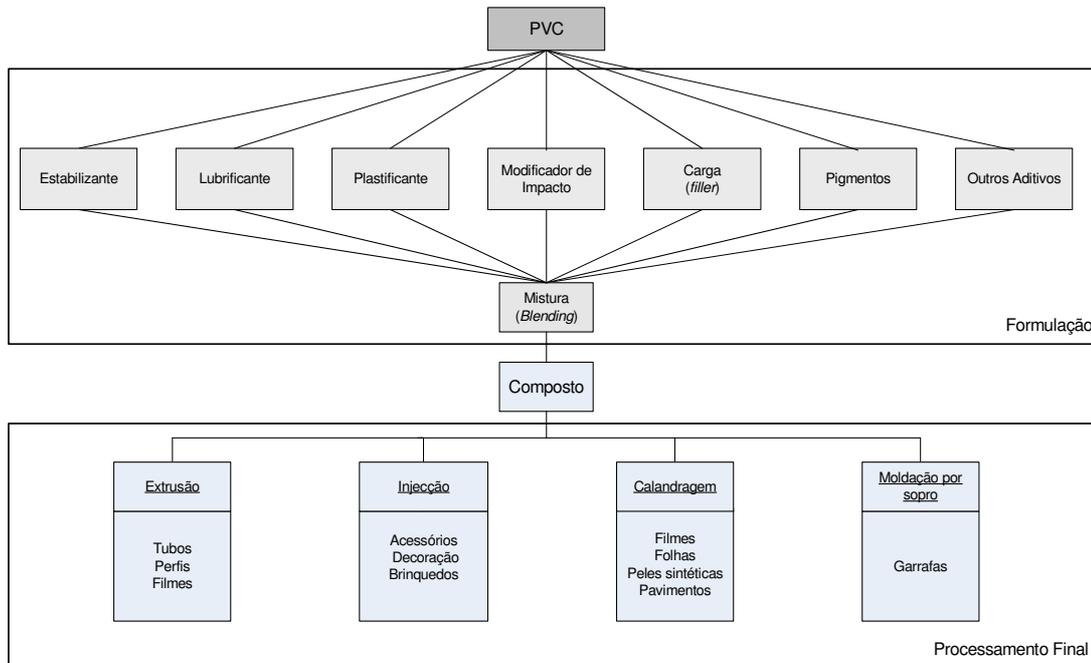


Figura 2.15: Representação genérica da formulação de PVC e alguns tipos de processamento final (Kirk-Othmer Enc., 1981).

De forma sucinta, numa formulação típica de base PVC são utilizados os seguintes componentes:

- **PVC:** Polímero base, seleccionado de acordo com o processo de fabrico (suspensão, emulsão, massa, ...) e com o Valor K (já referido na secção 2.2). Normalmente, valores K na ordem de 57-60, são usados em aplicações rígidas através de processos de injecção. Ao invés, valores K de 70 ou superiores, são usados em aplicações flexíveis com processos de extrusão (Alsopp e Vianello, 2003). Os valores K médios, na ordem dos 66-68, são dedicados também a produtos rígidos obtidos através do processo de extrusão.

- **Lubrificante:** Têm como função a melhoria do escoamento durante o processamento do polímero. Podem ser externos, no caso de impedirem a aderência do PVC às partes metálicas do equipamento ou internos, quando reduzem a fricção entre as partículas primárias no decorrer do processo de fusão (Jennings e Starnes, 2005).

■ **Plastificante:** Confere flexibilidade ao PVC. Trata-se de compostos com parâmetro de solubilidade semelhante ao polímero, normalmente ésteres com cadeia C₄-C₁₂, como por exemplo: ftalatos, adipatos e fosfatos (Alsopp e Vianello, 2003). A escolha do plastificante ou mistura de plastificantes acaba por determinar as características do produto final, tais como: flexibilidade *versus* rigidez, resistência à chama, compatibilidade com utilização final (migração) (Alsopp e Vianello, 2003; Krauskopp e Godwin, 2005). A utilização do plastificante, assim como os mecanismos subjacentes à interacção com o poli(cloreto de vinilo) não se enquadram directamente nos objectivos deste trabalho. No entanto, no Apêndice C, pode ser encontrada uma revisão sucinta acerca deste assunto específico.

■ **Modificador de impacto:** Destinam-se à melhoria das propriedades finais e ao tipo de acabamento. São normalmente copolímeros do tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), borrachas acrílicas ou poli(etilenos) clorados. Não se conhece inteiramente o mecanismo de interacção com o PVC, mas estão perfeitamente identificadas as vantagens na respectiva utilização (Burgess, 1982).

■ **Carga (“filler”):** Têm como objectivo primordial a redução do custo (substituição de polímero), embora possam conduzir a alterações de propriedades mecânicas (rigidez, resistência à abrasão e compressão, estabilidade dimensional). Usualmente, são de natureza mineral, como seja o carbonato de cálcio, caulinos ou talco (Alsopp e Vianello, 2003; Zazyczny e Matuana, 2005).

■ **Estabilizante:** Tem como função a melhoria da estabilidade térmica. São substâncias altamente reactivas que, na presença de reacções de eliminação, substituem os grupos clorados instáveis resultantes dos erros estruturais na macromolécula. Também, desempenham um papel na neutralização do HCl, prevenindo a oxidação e, assim, promovendo a saturação das cadeias (Jennings e Starnes, 2005). Tipicamente são misturas de compostos complexos de sulfato de chumbo, zinco, cálcio, bário ou cádmio (Kirk-Othmer Enc., 1981).

A área de estudo de desenvolvimento dos mecanismos de degradação e estabilização térmica do poli(cloreto de vinilo) é, *per si*, extremamente vasta, não se encontrando directamente enquadrada nos objectivos deste trabalho. No entanto, no Apêndice B, pode ser encontrada uma revisão sucinta do assunto, assente em algumas publicações mais relevantes.

■ **Outros Aditivos:** Pigmentos (cor), anti-estáticos, anti-oxidantes, biocidas, agentes de expansão, agentes anti-brilho (mate), negro de fumo, retardantes de chama, etc. (Alsopp e Vianello, 2003; Burgess, 1982).

A etapa de produção do composto é indissociável das propriedades do polímero que foram adquiridas na polimerização, razão pela qual a formulação, no tipo de aditivos e condições processuais, continua a ser fundamental para a aplicação final.

A fase de transformação do composto (polímero e aditivos) no artigo final envolve, quase sempre, a aplicação de calor e tensão de corte num processo designado por “Gelificação”, no qual os aglomerados das partículas são destruídos até à sua estrutura elementar (partículas primárias). Ou seja, forma-se um gel homogéneo onde a interacção inter-partícula é praticamente inexistente. Com a aplicação progressiva de calor e tensão de corte, tipicamente entre 180-210°C, as partículas primárias são também destruídas, dando lugar a uma fase contínua razoavelmente homogénea. A partir deste ponto, existe uma elevada interacção molecular que dá origem a um fluxo de características viscoelásticas² e permite, assim, a moldagem no artigo final (Butters, 1982).

São inúmeros os trabalhos de revisão sobre a transformação de PVC e compostos de PVC, dos quais se destacam os de Burgess (1982), Summers (2005) e Rodolfo, Luciano e Ormanji (2006).

Normalmente, as diferentes fases do processamento podem ser estudadas num reómetro especialmente desenhado para o efeito – *Reómetro Brandender*- no qual são obtidas curvas do binário em função do tempo, como a que se representa na fig. 2.16.

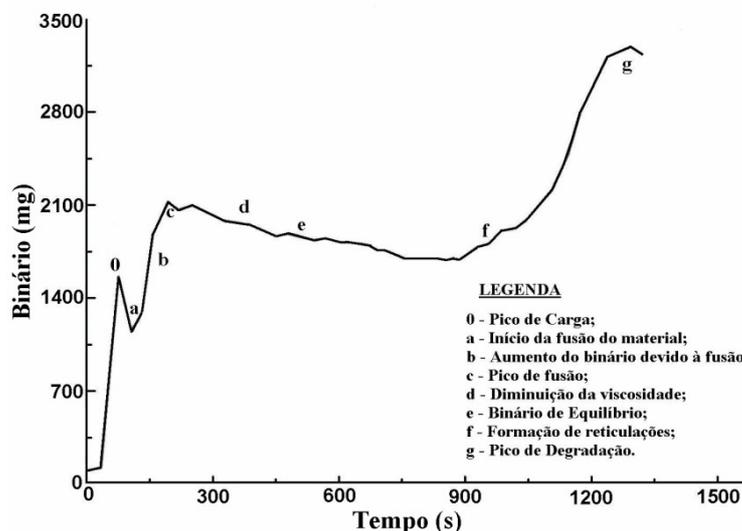


Figura 2.16: Curva típica de processamento de poli(cloreto de vinilo) (Summers, 2005; Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006).

² Viscoelasticidade: Comportamento reológico intermédio entre líquidos e sólidos elásticos, normalmente característico em materiais poliméricos.

A descrição dos vários processos de transformação e das inúmeras aplicações do PVC seria uma tarefa particularmente extensa e fora do âmbito do presente trabalho. No entanto, de modo a uma melhor compreensão de todo o trabalho realizado, serão apenas referidos os processos mais relevantes e, a título exemplificativo, as principais características dos respectivos artigos finais.

2.5.1 Processamento e Aplicações do Poli(cloreto de vinilo) de Suspensão

O PVC obtido pelo processo de suspensão, sendo maioritário no volume produzido, acaba por representar em grande escala as aplicações finais do polímero.

Na fig. 2.17 é possível concluir que, a nível mundial, a tubagem e acessórios, conjuntamente com os perfis de janelas, representam cerca de 57% das aplicações finais (Brien, 2007). Ora, articulando com os dados da fig. 2.15, poder-se-á concluir que o processo de extrusão será predominante em relação a todos os outros, daí a sua relevância.

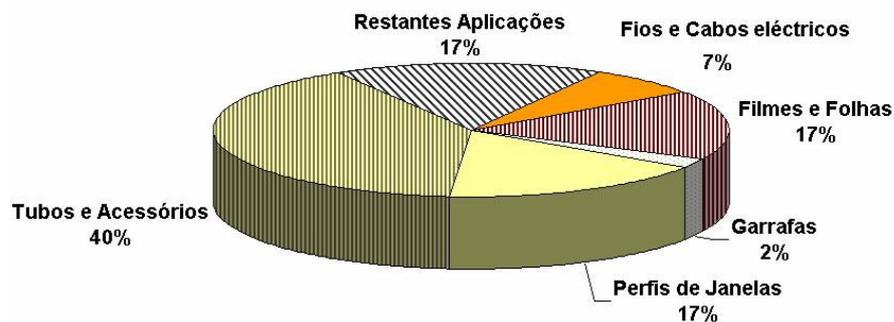


Figura 2.17: Distribuição mundial das aplicações genéricas de PVC de suspensão (Brien, 2007).

A extrusão consiste em forçar a entrada do polímero formulado (ou composto) através de um cilindro aquecido com recurso à rotação de um ou mais parafusos do tipo “sem fim”. Este processo irá promover a homogenização, gelificação e posterior fusão do produto. Na saída do cilindro, o material é normalmente comprimido por dentro de um molde para obter a forma final, podendo em seguida ser arrefecido, enrolado ou cortado (Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006).

Na fig. 2.18 estão representadas as diferentes partes de uma extrusora de fuso simples. No entanto, é possível utilizar outros tipos de extrusoras de maior complexidade; fuso duplo, planetárias, etc. (Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006).

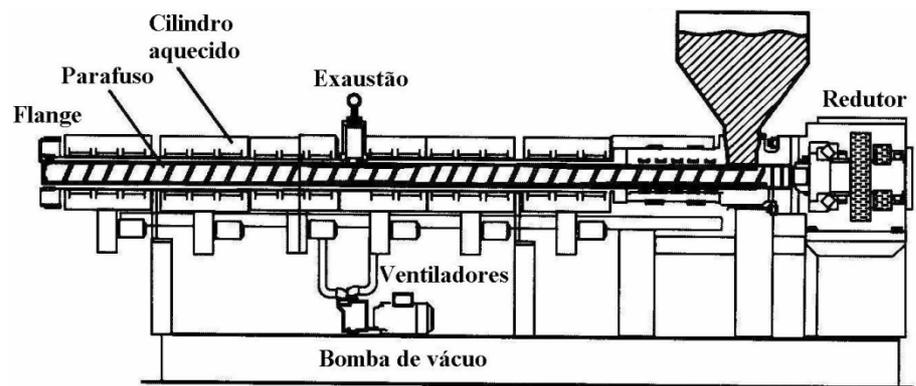


Figura 2.18: Representação esquemática de extrusora industrial de poli(cloreto de vinilo).

A fig. 2.19 ilustra algumas das aplicações finais do poli(cloreto de vinilo) produzido pelo processo de suspensão.

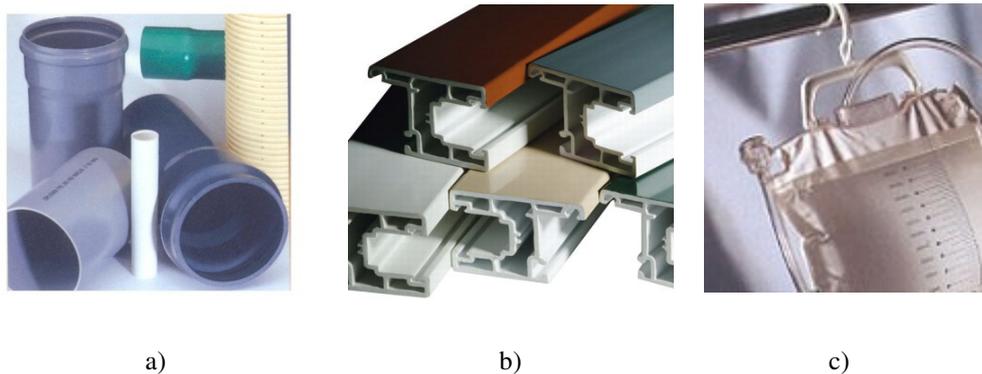


Figura 2.19: Exemplos de aplicações finais de PVC: a) tubagens de esgoto/água, b) perfis de janelas e portas, c) aplicações médicas (cortesia CIRES, S.A.).

2.5.2 Processamento e Aplicações do Poli(cloreto de vinilo) de Emulsão

Apesar da relevância que lhe é dada neste trabalho, o homopolímero de cloreto de vinilo produzido pelo processo de emulsão representa, a nível mundial, apenas uma fracção de 12% de todo o PVC produzido (Emura e Saeki, 2002). Este facto advém, fundamentalmente, das suas características especiais, o que torna a sua utilização bastante distinta das aplicações gerais (Shah e Poledna, 2003, 2005).

O PVC de emulsão é usado de forma normalizada numa mistura com um plastificante, dando origem a uma dispersão (suspensão) vulgarmente chamada Pasta ou Plastisol (Alsopp e

Vianello, 2003, Sarvetnick, 1972). Dependendo da aplicação final, a pasta pode também conter outros aditivos, já referidos aquando do processamento genérico de PVC (estabilizantes, carga, anti-estáticos, protectores de UV, etc.) (Alsopp e Vianello, 2003).

O plastisol, assim formado, é normalmente aplicado sobre um substrato- papel ou tecido têxtil ou molde, sendo aquecido num forno até se verificar a gelificação e fusão do polímero. Na fase final do processo, o produto é moldado e arrefecido para dar origem ao artigo final. Na fig. 2.20 encontra-se uma representação genérica da aplicação e transformação industrial do plastisol.

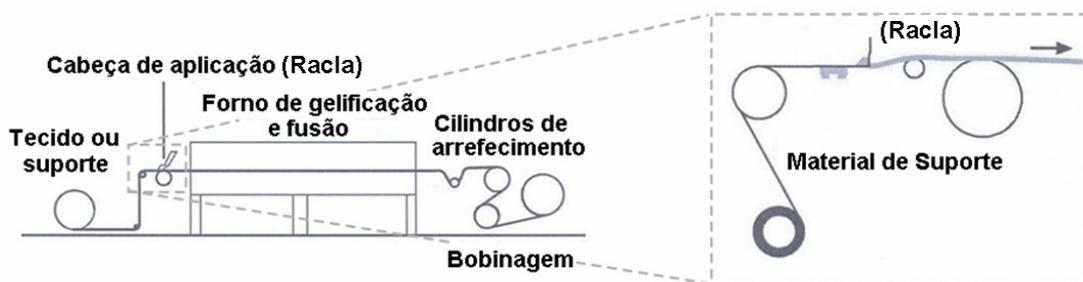


Figura 2.20: Representação esquemática da aplicação industrial de um plastisol (Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006).

Sendo sobretudo utilizado para camadas de revestimento (*coating*), a aplicação sobre o substrato tem normalmente interligada uma tensão corte aplicada sobre a pasta. Decorre daí, a importância do controlo da reologia da pasta aquando da formulação. Ou seja, mediante o tipo de processo, a viscosidade desenvolvida pela pasta para um determinado nível de tensão de corte condiciona o tipo de aplicação sobre o material de suporte (Sarvetnick, 1972).

Dos processos de aplicação do plastisol, serão de destacar como predominantes na indústria: Endução ou “espalhamento” (*spread coating*) por faca ou cilindro, moldagem rotacional, imersão (*dipping*), moldagem de espuma (*foam molding*), revestimento por *spray* (*spray coating*) (Alsopp e Vianello, 2003; Burgess, 1982; Sarvetnick, 1972). Na tabela 2.8 estão sistematizados alguns destes processos e exemplos dos respectivos artigos finais.

Tabela 2.8: Exemplos de processos de transformação de plastisois e dos respectivos artigos finais (Alsopp e Vianello, 2003; Burgess, 1982; Sarvetnick, 1972).

Processo transformação	Artigos finais
Endução	tapetes, capotas de automóveis
Moldagem rotacional	brinquedos, bolas insufláveis
Moldagem espuma	coletes salva-vidas, vedantes
Imersão	Luvas, acabamentos automóvel
Revestimento <i>spray</i>	protecção anti-corrosiva

De forma complementar à tabela 2.8, na fig. 2.21 são apresentados alguns dos artigos finais produzidos a partir de plastisois de PVC.

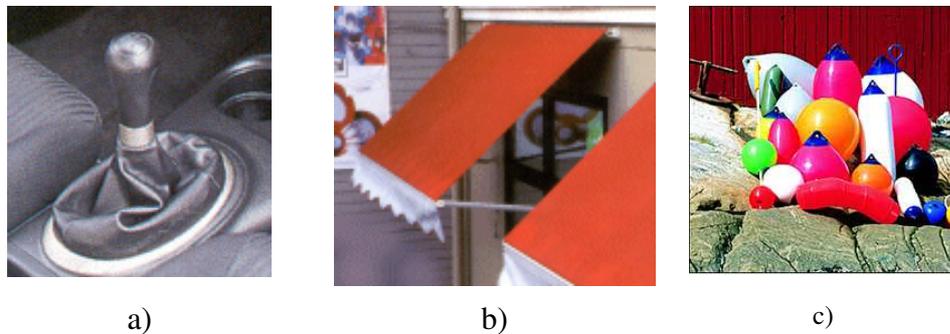


Figura 2.21: Exemplos de aplicações finais de plastisois de PVC: a) Interiores de Automóveis, b) Telas impermeáveis, c) Materiais insufláveis (cortesia CIRES, S.A.).

2.6 Produtos “Especiais” de Poli(cloreto de vinilo)

Para além das aplicações correntes já identificadas dos polímeros de PVC produzidos pelos diferentes processos de suspensão e emulsão, existem também alguns produtos da mesma natureza mas com menor expressão no mercado, denominados vulgarmente por “Especialidades”. Ora, não havendo uma definição clara do termo e das condições prévias de classificação, alguns autores defendem a partição nos seguintes tipos de produtos (Shah e Poledna, 2002, 2005):

- **Dispersão:** Poli(cloreto de vinilo) de emulsão ou microsuspensão para dispersão num plastificante – Pasta ou plastisol. Já tratados na secção 2.5.2.
- **Revestimento a seco (*Powder coating*):** Aplicação directa de polímero no molde ou suporte, normalmente pré-processado sob a forma de composto. Trata-se de polímeros

produzidos normalmente pelo processo de massa, dada a maior facilidade no processamento (Shah e Poledna, 2005, Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006).

■ **Produtos especiais do processo de Suspensão:**

- a) **Elevado peso molecular:** Normalmente com valor K superior a 80, para aplicações onde são normalmente requeridas flexibilidade e resistência à abrasão elevadas (Alsopp e Vianello, 2003; Shah e Poledna, 2005).
- b) **Elevada absorção:** Partículas de polímero com elevada porosidade e, portanto, capazes de absorver rapidamente grandes quantidades de plastificante, garantindo a rapidez e simplicidade no processamento, assim como um bom acabamento final (Shah e Poledna, 2005).
- c) **Efeito mate (anti-brilho):** Normalmente conseguido com recurso a diferentes aditivos ou condições de processamento. No entanto, alguns produtores conseguem o mesmo efeito através de polímeros com algum grau de reticulação (Shah e Poledna, 2005).

■ **Copolímeros:**

- a) **Copolímeros com Acetato de Vinilo (VAM):** Apesar da proliferação de estudos, a utilização conjugada do VAM, continua a representar, até ao momento, o único copolímero com sucesso industrial. Com a incorporação de 7-15% (m/m) de VAM, é obtido um polímero com menor T_g^3 e menor viscosidade durante o processo de fusão (Burgess, 1982; Alsopp e Vianello, 2003).
- b) **Copolímeros com Olefinas:** Utilização do etileno e propileno para diminuição da T_g , melhoria das condições de processamento e aumento da estabilidade térmica (Smallwood, 1996). Apesar de intensivamente estudados desde 1960, as dificuldades de incorporação dos comonomeros, assim como os elevados investimentos necessários no processo, acabaram por agravar o custo final dos copolímeros, inviabilizando assim o sucesso comercial (Endo, 2002; Smallwood, 1996).
- c) **Outros Copolímeros:** Visam melhorar o processamento e características do produto final. Podem ser referidos inúmeros estudos com a utilização de estireno, ésteres acrílicos, etc. Também, num campo particular da copolimerização - reticulação, é reportada a utilização de monómeros bifuncionais como o divinilbenzeno (DVB), ftalato de dialilo (DAP), dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) (Bao, Zhi-Xue e Zhi-Ming, 2000; Endo, 2002; Lou, Weng, Huang e Pan, 1996).

³ T_g – Temperatura de transição vítrea: informa sobre o ponto de transição do comportamento do (co)polímero entre os estados amorfo (vitreoso) e flexível (líquido).

Dado o imenso campo de aplicação do poli(cloreto de vinilo), juntamente com as limitações físicas cedo identificadas, não serão de estranhar os inúmeros estudos levados a cabo ao longo do tempo sobre as alterações, quer a nível macroscópico e/ou microscópico, das propriedades daquele material. Apesar de noutros capítulos ser dada especial atenção aos copolímeros de PVC em suspensão, neste capítulo foram introduzidos os princípios básicos das técnicas de produção em suspensão e emulsão, assim como de toda a cadeia de transformação até ao produto final, com exemplos ilustrativos da variedade e versatilidade de um material que continua bem presente no espectro dos polímeros sintéticos actuais.

Bibliografia

- Alsopp, M.W. e Vianello, G. (2003). “Poly(vinyl chloride)”, em Mark, H.F. (Ed). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, pp. 437–476, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Amano, T. e Ohnishi, S. (1995). “Process for Producing Vinyl Chloride-Based Polymer”, US patent 5,420,215. Shin-Etsu Chemical Co. 30 de Maio de 1995.
- Burgess, R.H. (1982). *Manufacture and Processing of PVC*, 1ª edição, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido.
- Bao, Y.Z. e Brooks, B.W. (2002). “Influences of Some Polymerization Conditions on Particle Properties of Suspension Poly(vinyl chloride) Resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 1544–1552.
- Bao Y. Z., Zhi-Xue, W. e Zhi-Ming, P. (2000). “Synthesis of Chemically Crosslinked Poly(vinyl chloride) by Vinyl Chloride/Divinyls Suspension Copolymerization”, *European Polymer Journal*, 36, 981–986.
- Bao, Y., Liao, J., Huang, Z. e Weng, Z. (2004). “Influences of Individual and Composed Poly(vinyl alcohol) Suspending Agents on Particle Morphology of Suspension Poly(vinyl chloride) Resin”, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3848–3855.
- Battista, O.A. (1958). *Fundamentals of High Polymers*, Reinhold Publishing, New York, EUA.
- Blackey, D.C. (1966). *Emulsion Polymerisation*, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- Boissel, J. e Fisher, N.J. (1977). “Bulk Polymerization of Vinyl Chloride: Nucleation Phase”, *Journal of Macromolecular Science, Part A–Pure and Applied Chemistry*, 11, 1249.
- Brien, S. (2007). “Vinyl Industry Update and Overview of Global Business Climate”, *World Vinyl Forum*, Setembro de 2007, Boston, EUA.
- Butters, G. (1982). *Particulate Nature of PVC–Formation, Structure and Processing*, Applied Science Publishers LTD, Londres, Reino Unido.

Cowfer, J.A. (2005). “Vinyl Chloride Monomer”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 19-47, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.

Cowie, J.M.G. (1991). *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2^a edição, CRC Press, Londres, Reino Unido.

Decreto-Lei 273/89. *Aprova o regime de protecção da saúde dos trabalhadores contra os riscos da exposição ao cloreto de vinilo monómero nos locais de trabalho*. Ministério do Emprego e da Segurança Social.

Directiva n.º 78/610/CEE. *Relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à protecção sanitária dos trabalhadores expostos ao cloreto de vinilo monómero*. Conselho da Europa

El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (1997). “Features of Emulsion Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A., (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 38–55, John Wiley and Sons, New York, EUA.

Emura, T. e Saeki, Y. (2002). “Technical progress for PVC production”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2055–2131.

Endo, K. (2002). “Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2021–2054.

European Council of Vinyl Manufacturers (1995). *EVCV Industry Charter for the Production of VCM and PVC*. <[http://www.pvcinfo.be/bestanden/S-PVC charter.pdf](http://www.pvcinfo.be/bestanden/S-PVC%20charter.pdf)>

Fikentscher, H. J. (1932). “K value”, *Cellulosechemie*, 13, 58–64.

Hamielec, A.E., Gomez-Vaillard, R. e Marten, F.L. (1982). “Diffusion-controlled Free Radical Polymerization. Effect on Polymerization Rate and Molecular Properties of Polyvinyl Chloride”, *Journal of Macromolecular Science, Part A–Pure and Applied Chemistry*, 17(6), 1005–1020.

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. e Lindman, B. (2003). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Reino Unido.

- Jennings, T. e Starnes, W. (2005). “PVC Stabilizers and Lubricants”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 95–166, Hanser Publishers, EUA.
- Kiparissides, C. (1996). “Polymerization Reactor Modelling: A Review of Recent Developments and Future Directions”. *Chemical Engineering Science*, 51(10), 1637–1639.
- Kiparissides, C., Daskalakis, C., Achilias, D.S., e Sidiropoulou, E. (1997). “Dynamic Simulation of a Industrial Poly(vinyl chloride) Batch Suspension Polymerization Reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4), 1253–1267.
- Krauskopf, L. e Godwin, A. (2005). “Plasticizers”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 95–166, Hanser Publishers, EUA.
- Luo, Y., Weng, Z., Huang Z. e Pan, Z. (1996). “Modelling of Effective Crosslinking Density of the Gel in Free-Radical Copolymerization of Vinyl/Divinyl Monomers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1691–1699.
- Matyjaszewski, K. (2002). “General Concepts and History of Living Radical Polymerization”, em Matyjaszewski, K. e Davis, T. P. (Eds). *Handbook of Radical Polymerization*, pp. 361–406. John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Min, K.W. e Ray, W.H. (1974). “On the Mathematical Modelling of Emulsion Polymerization Reactors”, *Journal Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C11(2), 177–255.
- Miura, N., Imaeda, M., Hashimoto, K., Wood, R.K., Hattori, H., e Onishi, M. (1998). “Auto-tuning PID Controlled Based on Generalized Minimum Variance Control for a PVC Reactor”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31(4), 626–632.
- Pinto, J.P. e Giudici, R. (2001). “Optimization of a Cocktail of Initiators for Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Batch Reactors”, *Chemical Engineering Science*, 56, 1021–1028.
- Ravey, M., Waterman, J.A., Shorr, L.M., e Kramer, M. (1974). “Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 12, 2821–2843.

- Rodolfo, A., Luciano, N. e Ormanji, W. (2006). *Tecnologia do PVC*, 2ª edição, Braskem, Brasil.
- Sarvetnick, H.A. (1969). *Polyvinyl Chloride*, 1ª edição, Reinhold Plastics Applications Series, New Jersey, EUA.
- Sarvetnick, H.A. (1972). *Plastisols e Organosols*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, EUA.
- Shah, A. e Poledna, D. (2002). “Review of Specialty PVC Resins”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 8(3), 214–221.
- Shah, A. e Poledna, D. (2003). “Review of PVC Dispersion and Blending Resin Products”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(3), 146–154.
- Shah, A., Poledna, D. e Olah, A. (2005). “Speciality Grade PVC Resins”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 365–394, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.
- Shindler, G.P., *et al* (2004), EP 1453778.
- Silva, D. (2005). “Controlo Preditivo Não-linear de Processos Químicos – Aplicação a Sistemas de Polimerização Descontínuos”, *Tese Doutoramento*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Portugal.
- Smallwood, P. (1996). “Vinyl Chloride Copolymers”, em Salamone, J.C. (Ed). *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 11, pp. 8566–8572, CRC Press, Boca Raton, EUA.
- Starnes, W.H. (2002). “Structural and Mechanistic Aspects of Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2133–2170.
- Starnes, W.H. (2005). “Structural Defects in Poly(vinyl chloride)”, *Wiley InterScience*, 43(12), 2451–2467.
- Summers, J.W. (2005), *PVC Handbook*, 1ª edição, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.
- Takahashi, Y., Amano, T. e Shirota, Y. (1997). “Polymerization Method Producing Vinyl Chloride Polymer”, US patent 5,610,245. Shin-Etsu Chemical Co. 11 de Março de 1997.

- Titow, W.V. (1975), *PVC Technology*, 4^a edição, Elsevier Science Publishers, New York, EUA.
- Törnell, B.E. e Uustalu, J.M. (1986). "Primary Particle Stability in Bulk Polymerization of Vinyl Chloride at High Ion Strength", *Polymer*, 27, 250–252.
- Ugelstad, J., Mørk, P.C. e Hansen, F.K. (1981). "Kinetics and mechanism of vinyl chloride polymerization", *Pure and Applied Chemistry*, 53(2), 323–363.
- Ugelstad, J., Mørk, P. e Berge, A. (1997). "Vinyl Chloride Polymerization", em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 589–616, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- Van Herk, A.M. (2005). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerization*, Blackwell Publishing, Oxford, Reino Unido.
- Witenhafer, D.E. e Poledna, D.J. (2005). "Polymerization", em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 57–93, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.
- Xie, T.Y., Hamielec, A.E., Wood, P.E. e Woods, D.R. (1988). *PVC Symposium*, Akzo Nobel.
- Xie, T.Y., Hamielec, A.E., Wood, P.E. e Woods, D.R. (1990). "Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetics and Modelling", *Polymer*, 32(3), 537–555.
- Yamada, B. e Zetterlund, P.B. (2002). "General Chemistry of Radical Polymerization", em Matyjaszewski, K. e Davis, T. P. (Eds), *Handbook of Radical Polymerization*, pp. 117–186, John Wiley & Sons.
- Yuan, H.G., Kalfas, G. e Ray, W.H. (1991). "Suspension Polymerization", *Journal Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C31, 215–299.
- Zazyczny, J.M. e Matuana, L.M. (2005). "Fillers and Reinforcing Agents", em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 235–275, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.

Zerfa, M. e Brooks, B. W. (1997). "Experimental Investigation of Vinyl Chloride Drop Behaviour During Suspension Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 65,127–134.

CAPÍTULO 3

Revisão Bibliográfica e Estado da Técnica

Nos Capítulos 1 e 2 foi realizada uma breve descrição da história do desenvolvimento industrial do poli(cloreto de vinilo), assim como uma sistematização e descrição dos processos de produção industrial. Também, na parte final do Capítulo 2, foi feita uma abordagem sucinta aos principais processos de transformação, nomeadamente os passos de formulação e processamento final.

Assim, em articulação com os objectivos deste trabalho, o presente capítulo pretende sistematizar as principais publicações científicas, designadamente nas áreas da polimerização em emulsão e copolimerização em suspensão.

Na polimerização em emulsão, após explanação da teoria base, será dado especial ênfase às técnicas de controlo da distribuição do tamanho das partículas finais de polímero. De forma complementar, serão sistematizadas algumas das patentes mais relevantes com a respectiva descrição abreviada.

Na copolimerização em suspensão, estando já lançadas algumas bases no Capítulo 2, serão revistas as publicações na utilização de monómeros bifuncionais. Assim, para além da base fundamental, a referência a várias patentes terá como objectivo essencial a descrição da técnica e as características principais dos produtos obtidos.

3.1 Teorias da Polimerização em Emulsão

De forma a obter uma melhor compreensão da teoria de polimerização em emulsão, em primeiro lugar, serão referidos os trabalhos iniciais de carácter puramente qualitativo, até à publicação das primeiras teorias quantitativas. Numa segunda fase, serão tratadas as publicações para o caso particular da polimerização em emulsão do cloreto de vinilo.

3.1.1 Teorias Qualitativas da Polimerização em Emulsão

As primeiras observações da polimerização em emulsão foram feitas na Farbenfabriken Bayer nos anos de 1909 a 1915. No entanto, o trabalho publicado por Gottlob em 1915 “Caoutchouc substance and process of making the same”, é considerado como o processo pioneiro de polimerização em emulsão. No mesmo, ficou patente que a obtenção de produtos de borracha sintética de boa qualidade seria conseguida à custa da emulsão dos hidrocarbonetos em misturas aquosas com substâncias, tais como albumina e gelatina (Blackey, 1966).

Durante as décadas de 1920 e 1930, foram publicadas diversas patentes de processos de polimerização de isopreno, butadieno e outros monómeros importantes para a indústria da borracha sintética (Blackey, 1966; Min e Ray, 1974). Em 1938, Fikentscher, apresentou como hipótese que o principal local da reacção de polimerização em emulsão seria a fase aquosa e não a fase de monómero. No entanto, não foi indicado o “locus” preciso da reacção na fase aquosa. Hohenstein e Mark, num trabalho de revisão das publicações realizadas entre 1930 e 1940, referiram pela primeira vez a elevada probabilidade da reacção se efectuar nas estruturas de emulsionante (micelas) existentes na fase aquosa (Blackey, 1966).

Com o advento da 2ª Guerra Mundial, apesar do mecanismo reaccional se encontrar praticamente desconhecido, os planos de produção de copolímero de estireno-butadieno (SBR) nos E.U.A. aumentaram de 40 kton/ano em 1940, para 400 kton/ano em 1942, tendo sido atingida, em 1944, a capacidade de 669 kton/ano (El Aasser e Lovell, 1997).

Em 1948, Staudinger enunciou claramente as grandes dificuldades na compreensão do mecanismo de polimerização em emulsão. Simultaneamente, a fase aquosa é eleita como o principal local para a iniciação e, de forma enfática, as estruturas micelares revelam-se essenciais na formação e crescimento das partículas. Ou seja, teria de existir um mecanismo subjacente de difusão do monómero para aquelas estruturas (Blackey, 1966).

Em 1945-46, como resultado de toda a investigação efectuada neste domínio durante a 2ª Guerra Mundial, é apresentada por Harkins a primeira teoria qualitativa da polimerização em emulsão (Harkins, 1945), que veio posteriormente a ser mais detalhada em 1950 (Harkins, 1950). De referir que, todas as conclusões de Harkins se baseavam na polimerização de monómeros solúveis no próprio polímero e com baixa solubilidade na água, mas facilmente emulsionados em compostos iónicos. Servem de exemplo o butadieno e o estireno, largamente estudados no período da 2ª Guerra (El-Aasser e Lovell, 1997).

De seguida são sistematizadas as conclusões principais da teoria de Harkins (relativas exclusivamente à polimerização radicalar em emulsão):

- a) As gotas de monómero funcionam como reservatório, donde as moléculas de monómero podem, por difusão, atravessar a fase aquosa para as micelas ou partículas de látex contendo simultaneamente monómero e polímero.
- b) O monómero solubilizado no interior das micelas serve de local principal para a iniciação e, ao longo da reacção, vai consumir mais monómero proveniente da fase aquosa e das gotas de monómero.
- c) Pode ocorrer alguma iniciação na fase aquosa (não micelar). Esta premissa, segundo Harkins, explica o facto da ocorrência de reacções na ausência de emulsionante, mas torna-se cada vez menos representativa com o aumento deste.
- d) A continuação da reacção leva a um aumento da área de superfície das partículas de polímero. Este crescimento é acompanhado por uma adsorção de emulsionante livre na fase aquosa.
- e) Tal como referido no ponto anterior, a contínua adsorção de emulsionante por parte das partículas de polímero em crescimento, leva a um desaparecimento da estrutura micelar que, segundo Harkins, pode ocorrer entre 10 a 20% na conversão de monómero.
- f) Na continuação dos pontos d) e e), o crescimento das partículas de polímero leva, numa última fase, ao desaparecimento das gotas de monómero. Ou seja, a fase orgânica no sistema desaparece, restando apenas as partículas de polímero dispersas na fase aquosa.

Assente nas considerações de Harkins, foram definidas três etapas fundamentais que ainda hoje são tomadas como referências (Blacley, 1966; Butters, G., 1982; El-Aasser e Lovell, 1997; Poehlein, 1996):

- **Intervalo I** – Os radicais livres, entretanto formados na fase aquosa, migram por difusão para o interior das micelas dando início à polimerização. A maioria das micelas contem monómero solubilizado, assim como estão presentes gotas de monómero de grande tamanho e algum tensoactivo solubilizado na fase aquosa (alíneas a, b, c).
- **Intervalo II** – Com a continuação da reacção, todo o monómero existente nas micelas desapareceu, o volume das gotas de monómero diminuiu, assim como a quantidade de emulsionante “livre” na fase aquosa (alíneas d, e).
- **Intervalo III** – As gotas de monómero foram totalmente consumidas e as partículas de polímero, contendo algum monómero, encontram-se dispersas na fase aquosa (alínea f).

Na fig. 3.1 encontram-se representados de forma esquemática e sequencial os intervalos considerados na Teoria de Harkins.

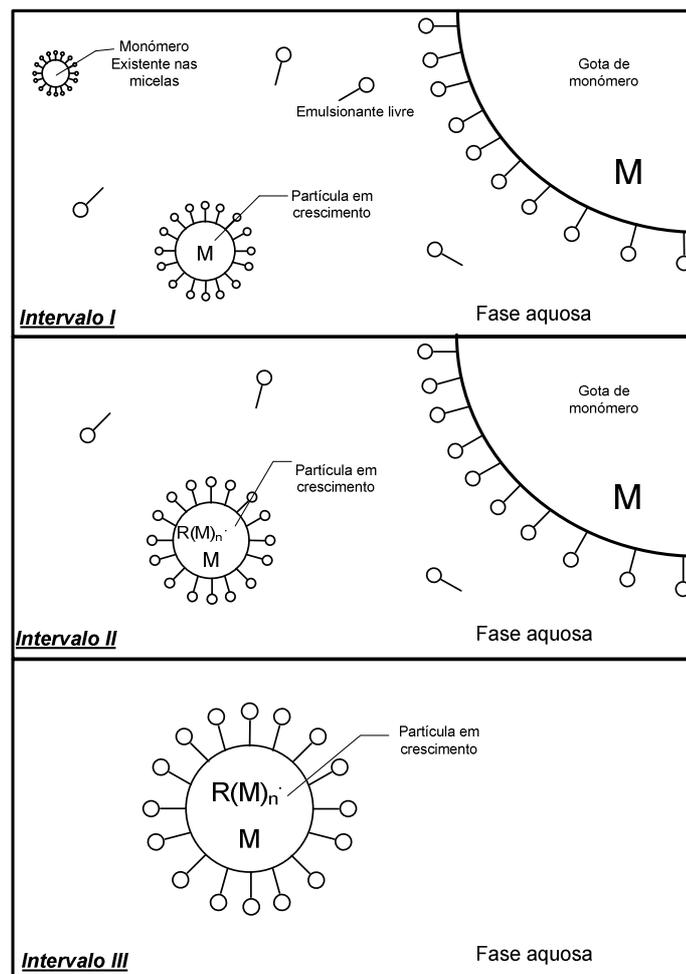


Figura 3.1: Representação esquemática da Teoria de Harkins (Blacley, 1966).

De acordo com a Teoria de Harkins, as micelas de emulsificante são os pontos fulcrais e predominantes para a ocorrência de formação das primeiras partículas, daí a aplicação do termo Nucleação Micelar (fig.3.2a) (Blacley, 1966; El-Aasser e Lovell, 1997).

De notar que a teoria preconizada por Harkins é muitas vezes referenciada como sendo aplicável apenas a sistemas de emulsão “ideais”, ou seja, sistemas nos quais o monómero é praticamente insolúvel na água e o polímero é solúvel no monómero em quase todas as proporções (Blacley, 1966).

Na tabela 3.1 encontram-se sistematizados alguns parâmetros de solubilidade (δ), dos monómeros e respectivos polímeros, de forma a ilustrar as diferenças entre os vários sistemas monómero/polímero.

Tabela 3.1: Parâmetros de Solubilidade de alguns monómeros e respectivos polímeros⁴ (Gulke, 1989).

Monómero/Polímero	Parâmetros de Solubilidade, δ (MPa) ^{1/2}
Estireno/Poli(estireno)	19,0 / 19,1
Butadieno/Poli(butanieno)	14,5 / 17,2
Cloreto de Vinilo/Poli(cloreto de vinilo)	16,0 / 19,8
Acetato de Vinilo/Poli(acetato de vinilo)	18,4 / 19,2
Acrilonitrilo/Poli(acrilonitrilo)	21,5 / 25,6

No caso de um monómero com elevada solubilidade em água, a fase aquosa poderá representar o principal local para a iniciação e propagação da reacção (Intervalo I), em desfavor das micelas, cujo emulsificante terá um papel mais relevante na estabilidade coloidal do polímero formado. Na tabela 3.2 encontram-se sistematizados dados de solubilidade na água de alguns monómeros.

Tabela 3.2: Solubilidade de alguns monómeros na água (Min e Ray, 1974).

Monómero	Solubilidade na água	
	% (m/m)	Temp. °C
Estireno	0,0271	25
Butadieno	0,081	25
Cloreto de Vinilo	0,11	25
Metacrilato de Metilo	1,59	20
Acetato de Vinilo	2,4	20
Acrilonitrilo	7,35	20

⁴ Nota: Encontra-se disponível em Gulke (1989) e Stevens (1990) toda a fundamentação termodinâmica do parâmetro de solubilidade. Para os casos expostos, como regra geral, quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade, maior será a respectiva solubilidade.

Também, outros desvios poderão acontecer na produção de polímeros insolúveis no respectivo monómero, por exemplo, cloreto de vinilo e acrilonitrilo. Em ambos os casos, após o início da reacção, a partir dos radicais entretanto formados na fase aquosa, irá decorrer uma reacção de propagação até atingirem o limite de solubilidade na fase aquosa e, assim, iniciarem um processo de precipitação e formação de novas partículas primárias. Este tipo de nucleação, normalmente designado por Homogénea (fig. 3.2b), garante a existência de reacção mesmo sem a presença de micelas (Blacley, 1966; El-Aasser e Lovell, 1997).

A denominada Nucleação nas Gotas de Monómero (fig. 3.2c), embora sendo teoricamente possível, não é normalmente considerada como significativa na polimerização em emulsão convencional (El-Aasser e Lovell, 1997). Ou seja, os radicais gerados na fase aquosa são transportados até às gotas de monómero, dando origem aos passos reaccionais, com a consequente formação da partícula de polímero. No entanto, o tamanho elevado das gotas de monómero não permite competir com a elevada área superficial das micelas para a captação de radicais provenientes da fase aquosa. Assim, este tipo de nucleação é normalmente considerado apenas em sistemas de polimerização em mini-emulsão ou micro-emulsão. Ou seja, sistemas nos quais as gotas de monómero possuem um tamanho muito reduzido e, portanto, com uma elevada área superficial (El-Aasser e Lovell, 1997, van Herk, 2005).

De forma a ilustrar as considerações anteriores, na fig. 3.2 encontram-se representados os mecanismos possíveis de nucleação na polimerização em emulsão.

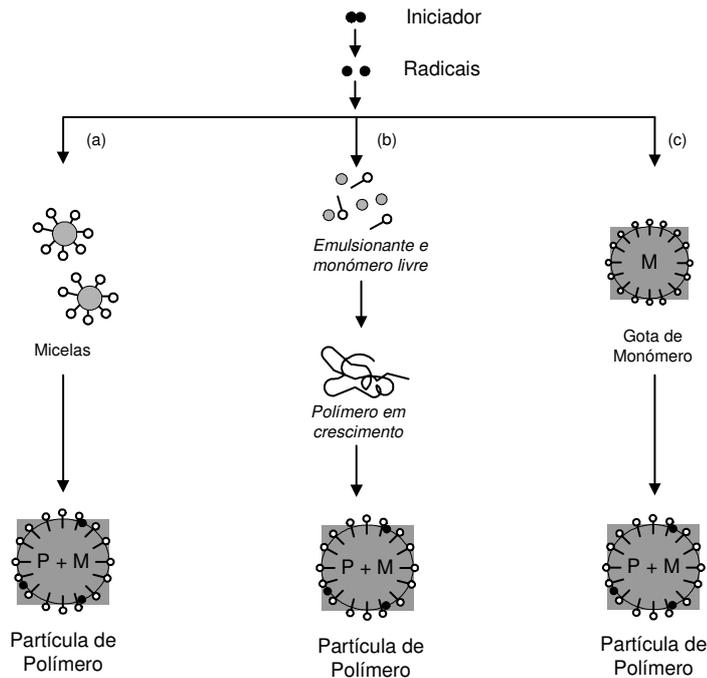


Figura 3.2: Representação esquemática dos mecanismos possíveis de nucleação (Blacley, 1966; El-Aasser e Lovell, 1997).

Embora a nucleação nas micelas possa ser predominante em monómeros com baixa solubilidade na água ($< 15 \text{ mmol.dm}^{-3}$), o mesmo já não se poderá dizer no caso de uma maior solubilidade na água ($> 170 \text{ mmol.dm}^{-3}$), ou com uma concentração muito baixa ou mesmo ausência de emulsificante. Nestes casos a nucleação do tipo homogênea poderá ocorrer de forma predominante (El-Aasser e Lovell, 1997; van Herk, 2005).

3.1.2 Teorias Quantitativas da Polimerização em Emulsão

A Teoria de Smith-Ewart (S-E), publicada em 1948 (Smith e Ewart, 1948), ainda é considerada actualmente como fundamental na explicação quantitativa da polimerização em emulsão, sendo objecto de contínua discussão e aprofundamento (El-Aasser e Lovell, 1997; van Herk, 2005). A teoria base, assente no modelo de Harkins, tem como objectivo estudar e modelar a cinética de reacção (Blacley, 1966). A respectiva dedução encontra-se detalhada, de uma forma bastante pormenorizada, em Blacley (1966) e El-Aasser e Lovell (1997), pelo que não será repetida neste trabalho.

Toda a teoria S-E assenta no modo de calcular a velocidade de reacção, conhecendo o número médio de radicais em cada partícula de polímero em crescimento. Admitindo que a polimerização em emulsão ocorre em partículas isoladas de pequena dimensão (5~500nm) e que, consecutivamente, dois radicais em crescimento na mesma partícula têm uma elevada

probabilidade de reagirem numa reacção de terminação mútua, a reacção de terminação pode ser considerada praticamente instantânea. Ao invés, só haverá reacção de propagação no caso da existência de apenas um radical numa partícula (Blacley, 1966; El-Aasser e Lovell 1997). A teoria S-E baseia-se cálculo do número de partículas resultante da nucleação e na velocidade da reacção em cada uma dessas partículas.

Assim, a velocidade de reacção global é igual à velocidade registada em cada partícula, multiplicada pelo número total de partículas no sistema, de acordo com:

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M]_p \cdot \bar{n} \cdot \frac{N}{N_A} \quad (3.1)$$

Em que,

r_p - Velocidade de reacção ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

k_p - Constante de propagação ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

$[M]_p$ - Concentração do monómero na partícula ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

\bar{n} - n° médio de radicais em cada partícula

N_A - n° de Avogadro

N - n° total de partículas

No desenvolvimento da teoria S-E, também foram considerados três intervalos correspondentes à descrição da teoria de Harkins. No entanto, no cálculo do número médio de radicais em cada partícula os autores (S-E) consideraram três casos limite:

- a) Caso 1: $\bar{n} \ll 0.5$
- b) Caso 2: $\bar{n} = 0.5$
- c) Caso 3: $\bar{n} \gg 0.5$

Segundo esta teoria, um radical absorvido por uma partícula que já contém outro radical, sofrerá terminação instantânea, levando a que o número médio de radicais por partícula, \bar{n} , seja de 0,5 (Caso 2). No caso da existência de partículas de elevado diâmetro, ou com uma mobilidade reduzida dos radicais, \bar{n} será superior a 0,5 (Caso 3). Por fim, no caso dos radicais possuírem mobilidade suficiente para migrarem das partículas para a fase aquosa, \bar{n} será inferior a 0,5 (Caso 1). Estas premissas da teoria de S-E conduziram a que os desenvolvimentos posteriores, levados a cabo por inúmeros investigadores, considerassem modelos cinéticos, nos quais os fenómenos de transporte de e para a partícula desempenhassem um papel fundamental na definição da cinética de polimerização (El-Aasser e Lovell 1997; Poehlein, 1996; Tauer, 1991). Assim, também a existência de reacções de transferência de cadeia para o monómero e/ou

polímero, no caso da produção de novos radicais com elevada mobilidade, podem vir a afectar a cinética reaccional (Poehlein, 1996).

Na figura 3.3 encontra-se esquematizado o fluxo possível de absorção e desabsorção de alguns compostos químicos presentes no meio reaccional, assim como algumas etapas da reacção de polimerização por radicais livres no interior da partícula.

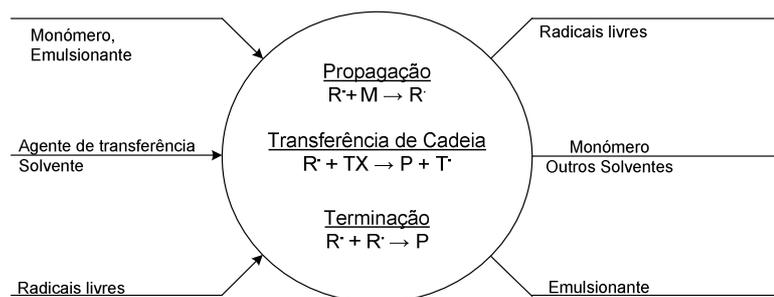


Figura 3.3: Reacções e fenómenos de transferencia possíveis numa partícula (Poehlein, 1996; Tauer, 1991).

Simultaneamente, no interior da partícula, a concentração de polímero será sempre elevada ao longo da reacção, o que acarretará uma elevada viscosidade do meio. Ou seja, nesta situação estão reunidas as condições para o chamado efeito de *Trommsdorff* ou “efeito gel”. Isto é, a mobilidade dos radicais ficará dificultada pela elevada viscosidade do meio, promovendo, assim, a reacção de propagação em prejuízo da de terminação, dado que esta última necessita da interacção de dois radicais em crescimento (Blackey, 1966).

No presente trabalho, a cinética da reacção de polimerização em emulsão não é objecto directo de estudo, razão pela qual a extensa quantidade de teorias e publicações relativas a este assunto não irá aqui ser tratada. No entanto, foram descritas algumas bases, que se consideram fundamentais, para o entendimento da revisão do estado da técnica para o caso particular do monómero de cloreto de vinilo.

3.1.3 Polimerização em Emulsão de Cloreto de Vinilo – Estado da Técnica

Nos sub-capítulos anteriores foi feita uma descrição sumária das teorias qualitativas e quantitativas sobre polimerização em emulsão. Apesar de, maioritariamente, as publicações existentes terem dado maior ênfase aos estudos cinéticos, no presente capítulo será dada especial atenção às publicações relativas à manipulação e controlo da distribuição de tamanhos

de partícula. Para tal, além das convencionais publicações científicas, serão sistematizadas e descritas algumas técnicas que constam de patentes.

Como breve sumário de todos os trabalhos sobre a cinética reaccional e formação de partículas na polimerização em emulsão de cloreto de vinilo, torna-se possível referir os seguintes pontos (Ugelstad, 1997; Min e Ray, 1974):

1. O número de partículas formado é independente da concentração do iniciador e tem um efeito considerado desprezável na velocidade de reacção.
2. O número de partículas formado depende significativamente do tipo e concentração do emulsionante na ordem de potência 0,5~1. No entanto, não se verifica uma alteração abrupta no número de partículas além da concentração micelar crítica (cmc) do emulsionante.
3. Como complemento ao ponto 1., a velocidade de reacção não depende do número de partículas, mas sim da concentração do iniciador na ordem de potência 0,4~0,8.
4. O andamento da conversão com o tempo, conduz ao aparecimento de um “efeito gel” a elevada conversão ($\approx 80\%$).

As justificações para o comportamento observado foram apresentadas por diversos autores ao longo do tempo. Peggion, Testa e Talamini (1964) sugeriram que as diferenças se deviam à solubilidade relativamente elevada do monómero na água e à insolubilidade deste no polímero. A primeira permitiria que, na fase aquosa, os radicais do iniciador reagissem com o monómero, dando origem a radicais poliméricos primários envolvidos por emulsionante. Por sua vez, o crescimento destes seria feito à custa da adsorção de mais monómero dissolvido na fase aquosa. Assim, na presença de um número de partículas suficiente para consumir todo o emulsionante livre (conversão > 6%), os radicais poliméricos entretanto formados na fase aquosa, iriam precipitar formando as partículas de polímero. Ou seja, a nucleação do tipo homogénea seria, nesta fase, sempre predominante em relação à micelar. Os pressupostos anteriores acabariam por determinar a menor dependência da cinética reaccional do número de partículas formadas inicialmente.

Também, a insolubilidade do monómero no polímero fazia prever a existência de duas fases imiscíveis nas partículas em crescimento – monómero e polímero. Este efeito traduzir-se-ia numa redução progressiva da mobilidade dos radicais poliméricos o que, por seu turno, levaria a uma redução da velocidade da reacção de terminação e, conseqüentemente, a um aumento na velocidade de reacção de propagação, sobretudo a conversões elevadas.

Giskehaug (1966), estudou a influência da utilização de partículas já formadas numa nova polimerização – utilização de “semente” (“seed polymerization”). Mais uma vez, concluiu-se

que a velocidade da reacção dependia na potência de 0,5 da concentração de iniciador e que a concentração da “semente” tinha apenas um efeito muito ligeiro na cinética. Assim, foi avançada como hipótese a elevada contribuição da reacção na fase aquosa na cinética global do sistema.

Numa publicação de Ugelstad, Mørk, Dahl e Ragnes (1969), foi novamente estudada a influência da concentração de iniciadores, concentração e tipo de emulsionante e número de partículas na cinética da reacção. O resultado mais importante prende-se com o facto de, num dado momento, o número de radicais existentes em média numa partícula (\bar{n}) ser da ordem de $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$. Anteriormente, Gerrens (1965) tinha sugerido que este valor baixo era justificado com a ocorrência de uma reacção de transferência de radicais para uma cadeia insaturada de polímero. Ugelstad, Mørk, Dahl e Ragnes (1969), levando a cabo reacções abaixo da pressão de vapor correspondente (através de um doseamento contínuo de monómero), verificaram um aumento significativo na velocidade de reacção, mesmo com uma reduzida concentração de partículas de polímero. Esta descoberta levou a contrapor as hipóteses de Giskehaug (1966) e Gerrens (1965). Ou seja, Ugelstad (1969) pôs de parte a contribuição significativa da reacção na fase aquosa e uma eventual transferência de radicais para cadeias insaturadas. Assim, o reduzido número de radicais foi justificado com a existência de um mecanismo de rápida desabsorção e re-absorção de radicais entre as partículas.

Na continuação do trabalho anterior, Ugelstad e Mørk (1970) voltam a justificar as conclusões anteriores, recorrendo à variação da quantidade de iniciador ao longo da reacção. De facto, a utilização de tal técnica permitiu verificar que:

- a) Para a mesma quantidade total de iniciador, o aumento verificado na velocidade de reacção é independente da conversão à qual se recarrega iniciador.
- b) Uma vez mais foi verificada a ordem de $\frac{1}{2}$ em relação à concentração do iniciador.
- c) As novas condições cinéticas eram verificadas após cerca de 2 min da recarga de iniciador.

Ou seja, um aumento na produção de radicais levaria a um aumento no número médio de radicais por partícula, \bar{n} . No entanto, os valores encontrados de \bar{n} são inferiores a 0,5, o que acabava por contradizer o Caso 3 da teoria de Smith-Ewart.

Por outro lado, recorrendo a recargas sucessivas de inibidor de reacção, verificou-se uma diminuição brusca e instantânea da velocidade de reacção. Ou seja, se a produção de radicais fosse travada, a reacção de terminação em cada partícula originaria uma redução brusca do número de radicais. Ora, antes da adição de inibidor, a quantidade de radicais por partícula teria de ser bastante elevada, o que acabaria também por contradizer as afirmações anteriores.

Assim, foi sugerida a possibilidade de terminação entre partículas devido à rápida desabsorção e re-absorção de radicais, o que permitiria defender, de uma forma mais sustentada, um valor de \bar{n} inferior a 0,5 (Caso 1 da teoria S-E). Assim, um radical que sofre desabsorção de uma partícula, poderia vir a ser absorvido por outra, aumentando a probabilidade da reação de terminação (Ugelstad e Mørk, 1970; Ugelstad, Lervik e Hansen, 1971). No caso particular do cloreto de vinilo, a elevada reação de transferência de radicais para o monómero, teria como efeito a elevada probabilidade de desabsorção do radical entretanto formado. No tratamento matemático realizado por Ugelstad e Mørk (1970) e mais tarde sistematizado por Ugelstad, Fløgstad e Berge (1971), passaram a ser considerados na equação cinética termos de absorção e desabsorção de radicais na partícula de polímero.

Na década de 70, apesar da crescente importância do processo de polimerização em emulsão, as publicações relativas ao controlo do tamanho de partícula são escassas. De referir o trabalho de Hoff e Fakla (1970), com a aplicação de diversos emulsionantes (iônicos e não iônicos) na polimerização em emulsão de VCM. Porém, apenas foram reportados dados cinéticos e a tensão superficial do látex no final da reação, não havendo quaisquer dados relativos à distribuição granulométrica obtida.

Rangnes e Palmgren, em 1971, publicam um artigo no qual são sistematizados os resultados com quatro emulsionantes diferentes, no qual foi possível concluir a elevada dependência do tipo e concentração do emulsionante no diâmetro médio das partículas de polímero obtidas no final da polimerização em emulsão. Na figura 3.4, encontram-se alguns dos resultados apresentados por Rangnes e Palmgren (1971), mais tarde também inseridos na publicação de Burgess (1982).

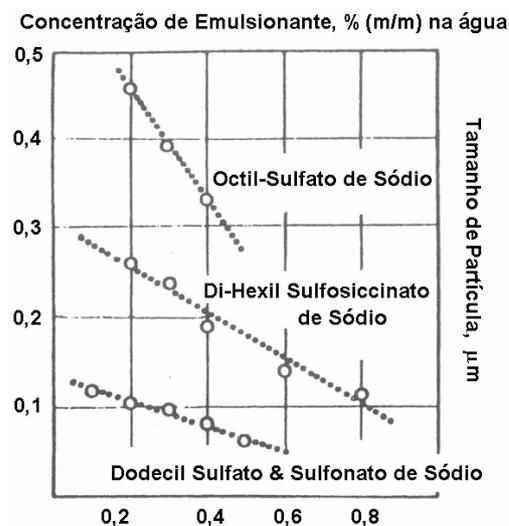


Figura 3.4: Diâmetro médio das partículas de polímero obtidas por Rangnes e Palmgren (1971) a partir de uma técnica convencional de polimerização de VCM em emulsão.

No âmbito do estudo dos modelos cinéticos de Ugelstad, Lervik e Berge (1971), foi aplicada uma mistura de lauril-sulfato de sódio com um álcool de cadeia carbonada longa (“fatty alcohol”), vulgo álcool “gordo”. Os resultados obtidos apontavam para uma redução no número de partículas formadas, assim como uma diminuição na velocidade de reacção. Esta nova descoberta levou a várias publicações posteriores, versando o efeito da mistura de emulsionantes (aniónico e não iónico) na formação das partículas. Apesar de ter sido usado o estireno como monómero, as primeiras hipóteses avançadas por Ugelstad, Fløgstad e Hansen (1973) sugeriam que o álcool “gordo” teria um efeito dispersante sobre as gotas de monómero. Ou seja, as gotas de monómero, bem particionadas na fase aquosa, teriam uma área superficial superior, o que, consecutivamente, lhes permitiria a captura de radicais para a formação de partículas. Assim, seria possível a nucleação nas gotas de monómero, em prejuízo dos mecanismos clássicos de nucleação do tipo micelar e homogénea.

3.1.3.1 Polimerização em Emulsão com Mistura de Emulsionantes

Após as primeiras observações e hipóteses de Ugelstad e restantes colaboradores (Ugelstad, Lervik e Berge, 1971; Ugelstad, Fløgstad e Hansen, 1973), a utilização conjunta de emulsionantes iónicos e álcoois de cadeia carbonada longa (álcoois “gordos”) na polimerização em emulsão continuou a ser investigada. De referir o trabalho de Azad, Fitch e Ugelstad (1976), com a aplicação de um emulsionante catiónico e hexadecanol na polimerização do estireno, no qual, em linha com as conclusões anteriores, foi possível obter partículas de grande diâmetro a partir das gotas iniciais de monómero.

No sentido de sustentar os estudos e conclusões anteriores, foram feitas novas investigações usando o estireno. De novo, concluiu-se que a utilização combinada de emulsionantes aniónicos/catiónicos e de um álcool “gordo” (álcool cetílico) levava ao aparecimento de gotas de monómero de menor tamanho o que, por sua vez, acarretava um aumento da sua área superficial total, permitindo “competir” com as micelas na absorção de radicais e consequente nucleação. Tais ilações estão bem patentes nas publicações de Hansen e Ugelstad (1979) e de Durbin e El-Aasser (1979). Na figura 3.5, encontram-se algumas micrografias de látex proveniente da polimerização de estireno, nas quais é possível verificar a diferença na distribuição de tamanhos de partícula com a aplicação de álcool cetílico.

Neste ponto, e em face de tudo o que já foi descrito anteriormente, será útil recordar a teoria de Harkins, na qual as gotas de monómero só serviriam, praticamente, como reservatório para alimentar a reacção que decorria nas micelas. Ou seja, os avanços descritos permitiram uma nova abordagem ao mecanismo de polimerização em emulsão. O que parecia impossível com Harkins, foi alcançado por Hansen e Ugelstad. Também, as limitações do modelo de Smith-

Ewart, impostas pelas premissas de Harkins, acabaram por ser ultrapassadas numa série de publicações de Hansen e Ugelstad (1978, 1979a, 1979b, 1979c). Ou seja, com o objectivo de modelar as várias fases da polimerização em emulsão; nucleação micelar, homogénea, utilização de “semente” e misturas de álcool “gordo”, as equações de Smith-Ewart foram alvo de uma profunda revisão por aqueles dois investigadores. No entanto, devido à facilidade no manuseamento, foi sempre usado como monómero o estireno.

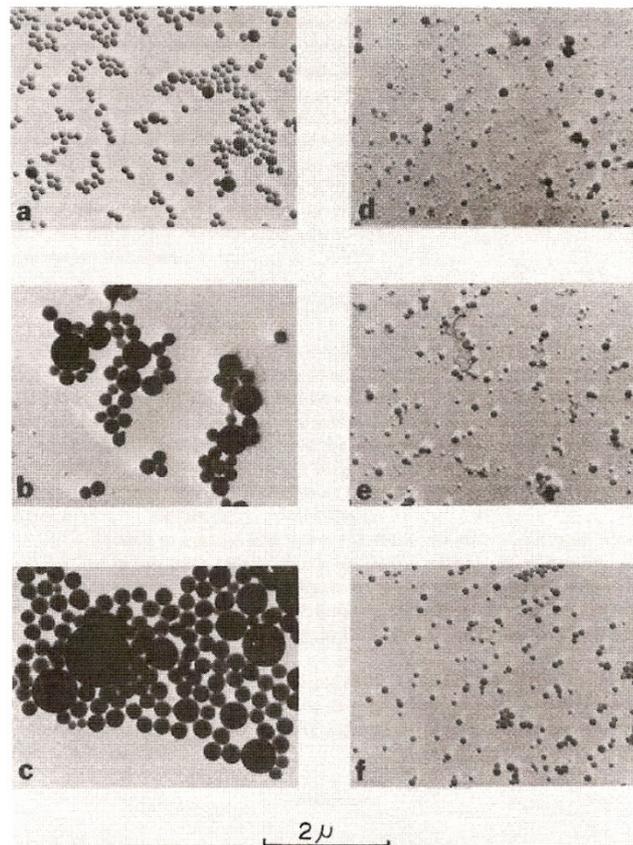


Figura 3.5: Fotos obtidas por microscópio electrónico de transmissão de gotas de látex de poli(estireno) preparadas com: (a-c) combinações de lauril-sulfato de sódio/Álcool cetílico, (d-f) apenas lauril-sulfato de sódio (Ugelstad, El-Aasser e Vanderhoff, 1973).

A utilização conjunta de emulsionantes iónicos e não iónicos na polimerização em emulsão, levou ao desenvolvimento de uma nova técnica de controlo da distribuição de tamanhos de partícula. Assim, distinguindo-se da técnica convencional, o termo Mini-Emulsão passou a ser aplicado no caso em que é efectuada uma homogeneização prévia da mistura de emulsionantes. Desta forma, foi possível dividir de forma eficiente as gotas de monómero e, assim, produzir tamanhos de partícula sub-micrométricos, na gama 50~500 nm (Dewald, Hart e Carrol, 1984; Durbin e El-Aasser, 1979; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997). Para além da especificidade da técnica, reportada em vários artigos de revisão (Landfester, 2001; Miller, Sudol, Silebi e El-

Aasser, 1995; Ugelstad, Mørk e Hansen, 1981), o tensoactivo não iónico passou a ser denominado como co-emulsionante. Também, as condições de homogeneização (energia aplicada, temperatura, tipo e quantidade de (co)emulsionantes) desempenhavam um papel fundamental na cinética de polimerização e na distribuição final tamanhos de partícula (Blythe, Morrison e Mathauer, 1999; Dewald, Hart e Carrol, 1984; Miller, Sudol, Silebi e El-Aasser, 1995; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

Na sequência dos inúmeros trabalhos publicados, o mecanismo da formação de partículas em sistemas de polimerização em mini-emulsão continua a ser alvo de grande discussão e aprofundamento (Landfester, 2001; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997). De facto, a presença de um composto insolúvel na fase aquosa (álcool “gordo”) antes do doseamento do monómero no sistema, levou à hipotética existência de um mecanismo difusional na formação inicial das gotículas (Ugelstad, Mørk e Berge, 1997). Hessel (1993) mais tarde referenciado por Ugelstad, Mørk, Berge e Hansen (1981, 1997), propunha um modelo com dois passos fundamentais. No primeiro, haveria um processo de transporte (difusão) do monómero até às micelas, constituídas pelo sistema misto de emulsionantes (iónico-não iónico) (fig. 3.6-I). Nesta fase, o monómero ficaria envolvido pelo sistema de emulsionantes em gotículas de pequena dimensão (fig. 3.6-II). Numa segunda fase, a absorção de uma maior quantidade de monómero levaria à formação de gotículas de maior dimensão (50-400 nm), constituindo, assim, a mini-emulsão final (fig. 3.6-III).

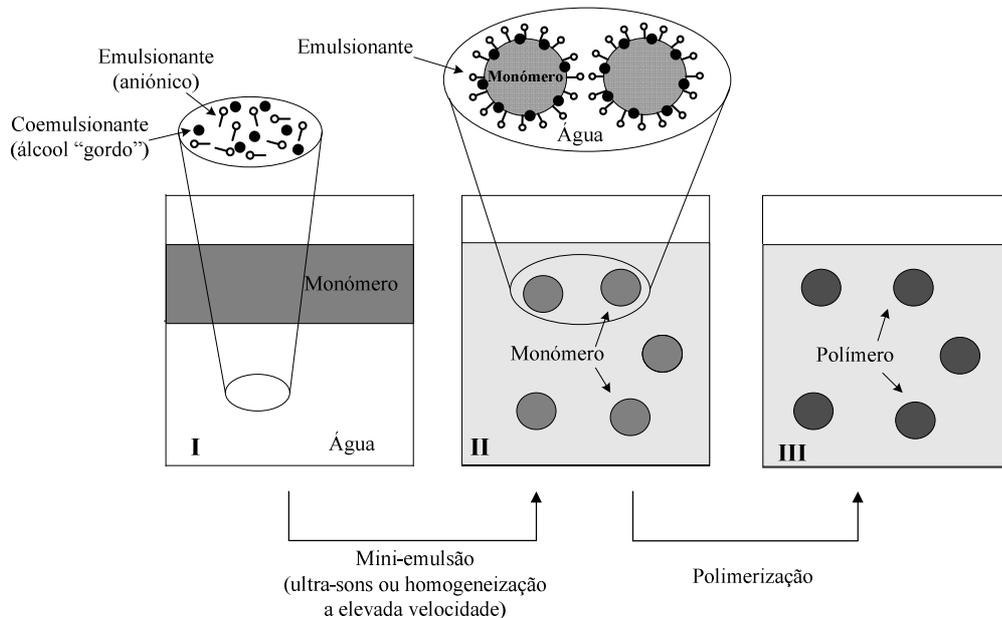


Figura 3.6: Representação esquemática do procedimento para o método de polimerização em mini-emulsão (Landfester, 2001).

Os estudos posteriores acabaram por demonstrar a importância do mecanismo difusional do monómero. No entanto, tanto a formação como a estabilidade observada das gotículas de monómero em sistemas de mini-emulsão, foi justificada recorrendo às teorias anteriormente publicadas por Higushi e Misra (1962). Segundo estes, as gotas de menor dimensão, dispersas numa fase contínua, sofrem um fenómeno de transporte por difusão para as gotas de maior dimensão. Este efeito, normalmente designado por “*Ostwald Ripening*”, traduz-se no aumento do tamanho médio das gotas dispersas. Assim, de acordo com os estudos realizados, as emulsões poderiam ser estabilizadas, recorrendo a pequenas quantidades de um terceiro composto, preferencialmente solúvel na fase dispersa (monómero). Tal composto era normalmente designado por co-emulsionante. O segundo mecanismo, subjacente à estabilidade das gotículas, consiste na capacidade de minimização da coalescência, normalmente presente aquando da colisão entre partículas em sistemas agitados. Este fenómeno é, normalmente, minimizado com a correcta selecção do tipo e teores dos tensoactivos usados na mistura (Landfester, 2001; Miller, Sudol, Silebi e El-Aasser, 1995).

A polimerização em emulsão com mistura prévia dos emulsionantes, tem vindo a obter grande interesse por parte da indústria e da comunidade científica. De facto, subjacente à polimerização nas gotas de monómero, as potencialidades demonstradas na obtenção de novas distribuições de tamanhos de partícula, levaram ao aparecimento de várias patentes na produção de látex de poli(cloreto de vinilo), destacando-se as de Sjolín (1982), Berengo e Jackson (1993).

3.1.3.2 Polimerização em Emulsão por “Difusão”

Na sequência da aplicação da mistura de emulsionantes e conseqüente desenvolvimento da técnica de micro-emulsão, a preparação da dispersão inicial de monómero e emulsionantes consistia na aplicação de uma elevada energia de homogeneização (fig. 3.6). No caso do cloreto de vinilo, esta etapa envolvia uma grande complexidade devido, sobretudo, ao facto de este ser um gás à pressão atmosférica, e de possuir uma elevada inflamabilidade e toxicidade. Com o objectivo de ultrapassar tais dificuldades inerentes às propriedades do monómero, Ugelstad (1978) descreveu em patente, pela primeira vez, o denominado método de inchaço por difusão, ou na língua inglesa “diffusional swelling”. Ou seja, é introduzida uma nova técnica de pré-estabilização das gotas de monómero recorrendo a um composto de baixo peso molecular e praticamente insolúvel na água, vulgarmente denominado por **Composto Y**.

Na figura 3.7, encontra-se esquematizado o processo de produção de emulsões por difusão. Numa primeira fase, o composto Y sofre um processo de homogeneização intensa na fase aquosa

na presença de uma mistura de emulsionantes (fig. 3.7). Esta denominada pré-emulsão, tem como objectivo dividir repetidamente e garantir a estabilidade das pequenas gotículas do composto Y entretanto formadas. Numa segunda fase, quando o monómero é introduzido na pré-emulsão, este é rapidamente transportado por difusão para as gotas de composto Y. Estas, por sua vez, têm uma elevada capacidade de absorção do monómero. Ou seja, do ponto de vista da aplicação, as condições de homogeneização, assim como a capacidade de promover o inchaço (*swelling*) do composto Y, irão regular a distribuição de tamanhos e o tamanho médio das gotículas de monómero, respectivamente (Sæthre, Preben e Ugelstad 1995; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

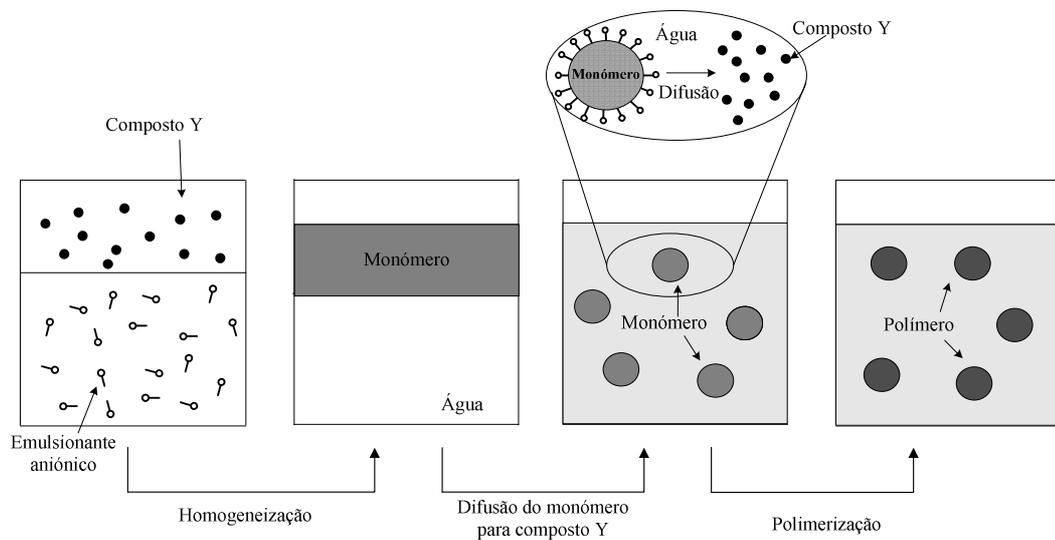


Figura 3.7: Representação esquemática do procedimento para o método de polimerização em emulsão com difusão prévia do monómero (Landfester, 2001).

O tratamento termodinâmico do método de “diffusional swelling” foi apresentado nas publicações de Ugelstad, Mørk e Berge (1980, 1992). Não havendo no presente trabalho um interesse especial nesta técnica, remeter-se-ão para a literatura específica, já referenciada, todos os pormenores e respectivas bases científicas.

No entanto, na tabela 3.3, encontram-se sistematizadas cronologicamente várias patentes de produção de polímeros pelo método de emulsão, nas quais são descritos os métodos de utilização da mistura de emulsionantes (referido na secção 2.5.1) e a utilização do composto Y, com um passo de pré-homogeneização (“diffusional swelling”).

Tabela 3.3: Evolução cronológica e descrição sumária de patentes mais representativas de produção de polímeros pelo processo de emulsão.

Patente nº	Ano Publicação	Inventor(es)	Empresa	Título	Descrição Sumária
US 3.373.150	1968	Gordon, <i>et al.</i>	I.C.I.	<i>Polymerising Vinyl Chloride</i>	Passo prévio de homogenização de água, monómero e emulsionante. Utilização de iniciadores orgânicos (Peróxido-carbonatos) na fase de polimerização.
US 4.113.687	1978	John Ugelstad	Sintef	<i>Process for Preparing Latex</i>	Passo prévio de homogenização de água, monómero, emulsionante e substância I (solvente do monómero: Hexadecano), Utilização de iniciadores inorgânicos (K ₂ S ₂ O ₈) na fase de polimerização.
EP 0010986	1979	John Ugelstad	Sintef	<i>Process for the Preparation of Polymer Latex</i>	Definição das propriedades da Substância I. Passo prévio de homogenização de água, iniciador orgânico, emulsionante iónico e substância I (Hexadecano).
US 4.186.120	1980	John Ugelstad	Sintef	<i>Process for Producing Finely Divided Aqueous Emulsions From Materials of Limited Water Solubility</i>	Passo prévio de produção de "semente" com baixo peso molecular, seguindo-se a adição de Substância I para aumento da capacidade de "swelling". Passo seguinte de polimerização com utilização de iniciadores orgânicos ou inorgânicos.
US 4.310.649	1982	Karen Sjolin	KemaNord	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Polymer Using Alcohols</i>	Utilização de misturas de emulsionantes iónicos e álcoois gordos (co-emulsionante). Utilização de iniciadores inorgânicos ou orgânicos
US 4.563.510	1986	John Ugelstad	Sintef	<i>Process for the Preparation of Polymer Latex</i>	Passo prévio de homogenização de água, emulsionante, iniciador orgânico e substância I. Seguindo-se a fase de polimerização com a adição de monómero.
US 4.629.772	1986	Bjerke Odd	Norsk Hydro	<i>Method of Polymerizing Vinyl Chloride</i>	Passo prévio de homogenização de água, emulsionante e substância I. Aquando do passo de polimerização é também adicionada uma det. quantidade de latex pré-produzido para estabilização das novas partículas.
US 5.300.551	1994	Paul Candries Haimo Zekoll	Solvay	<i>Process for the Production for Multimodal Latices of Vinyl Chloride</i>	Preparação de latex com distribuição de tamanhos de partícula trimodais (utilização de "sementes" com dois tamanhos distintos).
WO 99/65745	1999	Stefano Forcollin <i>et al.</i>	E.V.C. Technology	<i>Polyvinyl Chloride, Processes for its Production, and Compositions Containing It</i>	Polimerização em emulsão de VCM usando como emulsionantes aquíl sulfatos com cadeia (30 a 50%) ramificada para produção de plastisols de baixa viscosidade.
US 6.228.925B1	2001	Pedersen <i>et al.</i>	Norsk Hydro	<i>Two Stage Seed Swelling Procedure for Producing Monodisperse PVC Particles</i>	Passo prévio de produção de "semente" de poliestireno ou poli-metil-metacrilato com baixo peso molecular, seguindo-se a adição de Substância I (iniciador orgânico) para aumento da capacidade de "swelling". Em alternativa, Passo prévio de produção de "semente" de poli-metil-metacrilato com baixo peso molecular utilizando uma polimerização em fase dispersa (metanol).

3.2 Teoria da Polimerização em Suspensão

Os princípios gerais da polimerização em suspensão de cloreto de vinilo foram já descritos na secção 2.3. De forma sucinta, num sistema típico, o monómero encontra-se disperso numa fase contínua (aquosa) com recurso a uma forte agitação e utilização de tensioactivos. Normalmente, são usados iniciadores solúveis na fase orgânica que, ao decomporem-se por acção térmica, dão origem a radicais que, por sua vez, irão dar início à reacção de polimerização do monómero (Burgess, 1982; Yuan, Kalfas e Ray, 1991; Smallwood, 1996).

O mecanismo da reacção copolimerização por radicais livres decorre de forma análoga à homopolimerização, no entanto a reactividade relativa de cada monómero presente no sistema varia consideravelmente. Podem ser encontrada em Mayo-Lewis (1941), Stevens (1990) e Cowie (1991), toda a dedução matemática dos rácios de reactividade. Para uma melhor compreensão, neste trabalho será apresentada apenas uma descrição sucinta dos conceitos.

De forma genérica, na reacção de copolimerização de dois monómeros vinílicos M_1 e M_2 , a relação entre a composição do copolímero e a mistura inicial dos comonómeros é dada por:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{M_1 \cdot (r_1 \cdot M_1 + M_2)}{M_2 \cdot (r_2 \cdot M_2 + M_1)} \quad (3.2)$$

Em que,

m_1 – moles de comonómero M_1 presentes no copolímero

m_2 – moles de comonómero M_2 presentes no copolímero

M_1 – moles de comonómero M_1 presentes na mistura reaccional

M_2 – moles de comonómero M_2 presentes na mistura reaccional

r_1 - reactividade relativa do comonómero M_1

r_2 - reactividade relativa do comonómero M_2

Os valores de r_1 e r_2 , para cada par de comonómeros, traduzem o rácio das diferentes constantes das seguintes reacções de propagação (k), traduzidas genericamente por:





Em que, $\sim M^\bullet$ representa uma cadeia de copolímero em crescimento com as unidades monoméricas do tipo 1 ($\sim M_1^\bullet$) ou 2 ($\sim M_2^\bullet$).

Assim, temos que os respectivos rácios de reactividade são definidos de acordo com as equações (3.3) e (3.4)

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (3.3)$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.4)$$

Os rácios de reactividade r_1 e r_2 indicam a tendência relativa de cada um dos monómeros para a etapa de propagação em homopolimerização ou copolimerização. A título de exemplo, no caso em que $r_1 > 1$, o monómero do tipo M_1 tenderá para a respectiva homopolimerização, enquanto que no caso em que $r_1 < 1$, M_1 tenderá para a copolimerização com M_2 .

A determinação dos rácios de reactividade requiere uma análise cuidada da composição dos copolímeros na etapa inicial da reacção de copolimerização, encontrando-se na literatura tabelas com valores compilados para diversos sistemas de comonómeros (Stevens, 1990).

De modo a simplificar o processo de determinação dos rácios de reactividade, foi desenvolvido um método semi-empírico de modo a traduzir os rácios em constantes características de cada monómero, independentemente do comonómero presente no sistema. Este método, designado normalmente por “esquema Q-e”, traduz a reactividade pela combinação da estabilização por ressonância e dos efeitos polares em cada um dos monómeros. Assim, o parâmetro “Q” está directamente relacionado com a estabilização por ressonância no monómero, o parâmetro “e” traduz a respectiva polaridade da molécula. Neste método foi assumido o estireno como monómero de referência, com os valores de “Q” e “e”, de 1,00 e -0,80, respectivamente. (Stevens, 1990).

Tendo em conta os objectivos traçados para este trabalho, o presente sub-capítulo tem como objectivo sistematizar a informação disponível subordinada à copolimerização do cloreto de vinilo, particularmente no que respeita à utilização de comonómeros bifuncionais. Com esta premissa, e após algumas referências bibliográficas de maior abrangência, será elaborada uma sistematização das publicações e respectivos objectivos na utilização de comonómeros bifuncionais, salientando as principais propriedades obtidas.

3.2.1 Copolimerização de Cloreto de Vinilo em Suspensão – Estado da Técnica

Apesar do sucesso comercial do poli(cloreto de vinilo), a necessidade da etapa de aditivção (formulação) pós-polimerização com outros compostos, de modo a melhorar o processamento e flexibilidade do produto final, acaba se traduzir numa desvantagem competitiva com outros polímeros (Smallwood, 1996).

Perante estas limitações, verificou-se ao longo do tempo uma melhoria progressiva nos estabilizantes térmicos e plastificantes usados nas formulações, assim como na performance dos equipamentos de transformação (Burgess, 1982). De forma simultânea, verificou-se uma extensa investigação na preparação e caracterização de copolímeros de base PVC. No entanto, muito embora a lista de publicações e comonomeros utilizados seja vasta, a produção industrial de copolímeros com base em cloreto de vinilo representa actualmente uma fracção muito reduzida do mercado (Burgess, 1982, Smallwood, 1996).

A utilização conjunta de VCM e acetato de vinilo (VAM) foi, até ao momento, a tecnologia que obteve maior sucesso. Os copolímeros produzidos com VCM-VAM, permitem reduzir a viscosidade durante a fusão, assim como obter produtos flexíveis com boas propriedades mecânicas. A grande aplicação deste tipo de copolímero residia inicialmente na produção de discos para a impressão de faixas musicais, embalagens ou pavimentos (Burgess, 1982). Todavia, o aparecimento de outros materiais para aquelas aplicações tem levado ao declínio da produção em grande escala de copolímeros de VCM-VAM, remetendo tais polímeros para a área das “especialidades” (Smallwood, 1996).

A grande maioria dos copolímeros de base VCM é preparada de acordo com uma reacção de polimerização por radicais livres. Na tabela 3.4 estão sistematizados alguns rácios de reactividade de acordo com a teoria de Mayo-Lewis (1941), embora possa ser encontrada em Brandup e Immergut (1989) uma lista mais extensa de comonomeros.

Tabela 3.4: Rácios de reactividade de vários monómeros com o VCM (r_1) (Smallwood, 1996).

	Rácios Reactividade		Parâmetros Q, e		Tg do Homopolímero	Temp. Ebulição Normal
	r_1 (VCM)	r_2	Q	e	°C	°C
Cloreto de vinilo	--	--	0,056	0,160	81	-13
Monómero (r_2)	--	--	--	--	--	--
Ácido Acrílico	0,107	6,690	0,830	0,880	106	141
Acrilonitrilo	0,020	2,262	0,480	1,230	125	77
Butadieno	0,040	8,800	1,700	-0,500	-100	-4,5
Acrilato de Butilo	0,070	4,400	0,380	0,850	-54	145
Acrilato de Dibutilo	1,400	0,000				
Clorotrifluoretileno	2,530	0,010	0,026	1,560	100	-29
Etileno	4,380	0,340	0,016	0,050	-125	-104
Acrilato de 2-etilo-hexilo	0,160	4,150	0,370	0,240	-50	215
Metacrilato de glicidilo	0,040	8,840	0,960	0,200		195
Anidrido Maleico	0,089	-0,220	0,860	3,690		Sólido
Acrilato de Metilo	0,002	7,660	0,450	0,640	10	80
Metacrilato de Metilo	0,070	8,990	0,780	0,400	99	100
Propileno	2,350	0,196	0,009	-1,690	-13	-48
Estireno	0,005	25,000	1,000	-0,800	100	145
Acetato de Vinilo	1,630	0,430	0,026	-0,880		72
Propionato de Vinilo	1,600	0,600	0,027	-0,680		94
Cloreto de Vinilideno	0,250	8,920	0,310	0,340	-18	32

De acordo com as teorias gerais da reacção de copolimerização, os rácios de reactividade permitem prever a composição de um determinado copolímero produzido a partir da mistura inicial de dois monómeros.

O cloreto de vinilo está classificado como um composto não conjugado, o que torna extremamente difícil a copolimerização com monómeros conjugados, como o estireno ou o metacrilato de metilo. Também, apesar de amplamente investigada, a incorporação de monómeros de base olefínica, como o etileno e propileno nunca revelaram sucesso comercial devido, sobretudo, à complexidade requerida pelo equipamento reaccional, assim como pela reduzida homogeneidade do polímero final (Burgess, 1982; Endo, 2002; Smallwood, 1996). Também, de forma curial com os dados da tabela 3.4, os derivados do ácido acrílico (ésteres) possuem uma elevada reactividade relativa, razão pela qual se torna extremamente complexa a sua incorporação nas cadeias de PVC em crescimento (Endo, 2002). Todavia, existia no mercado alguma procura deste tipo de copolímeros, designadamente na utilização de VCM e acrilato de 2-etilo-hexilo devido, sobretudo, à facilidade de processamento e boas propriedades mecânicas do copolímero (Burgess, 1982).

Apesar de não se enquadrar no âmbito do presente trabalho, a técnica de copolimerização de enxerto (“graft”) é normalmente utilizada quando os dois polímeros em causa são parcialmente compatíveis. Assim, é possível encontrar polímeros nos quais a molécula de VCM é adicionada

a cadeias de copolímeros de etileno-co-acetato de vinilo (EVA), ou poliacrilatos (Smallwood, 1996). Os copolímeros de enxerto de PVC são normalmente usados em aplicações muito específicas, nas quais é normalmente exigida boa resistência ao impacto e às condições atmosféricas (por exemplo: perfis de janelas e portas). Na publicação de Endo (2002), é possível encontrar uma sistematização aprofundada de todas as técnicas recentemente usadas na copolimerização de enxerto de PVC.

De modo a ultrapassar as desvantagens típicas da utilização do poli(cloreto de vinilo) conjuntamente com o plastificante, sobretudo em aplicações onde a resistência mecânica é amplamente requerida (por exemplo: pavimentos, brinquedos), foi desenvolvida a técnica de reticulação ou “crosslink” (Han, Park e Lee, 2002). Num primeiro estágio, a reacção de reticulação era realizada na fase de processamento do polímero e não durante a polimerização. Neste capítulo, são de referir os trabalhos de Behal e Duchacek1 (1989) e de Fernandez-Roudriguez e Sanchez-Adame (1991), na classificação e descrição das técnicas de reticulação do PVC durante o processamento. As razões invocadas para não usar a técnica de reticulação durante a polimerização residiam, principalmente, na complexidade e dificuldade reaccional do VCM, assim como na dificuldade de processamento dos (co)polímeros daí resultantes (Han, Park e Lee, 2002). Esta tese já tinha sido anteriormente defendida por Burgess (1982).

De forma conceptual, a reticulação confere, normalmente, alterações significativas à estrutura e comportamento do material, ao contrário do homopolímero, o copolímero não se dissolve na presença de um solvente, inchando à medida que o solvente vai penetrando na sua estrutura produzindo um gel constituído pelo polímero e solvente (Stevens, 1990).

No início da década de 1970, os trabalhos publicados por Itoh (1971), que reportam a utilização de ésteres de dialilo e éteres divinílicos, acabaram por trazer bastante informação prática e conceptual nas áreas da polimerização em suspensão e emulsão de cloreto de vinilo. De acordo com aqueles autores, o comportamento dos monómeros bifuncionais dependia fortemente do tipo de processo no qual ocorria a polimerização, de tal forma que os monómeros de éteres divinílicos não tinham qualquer efeito na polimerização em emulsão, ao contrário do que era verificado na polimerização em suspensão.

Após a publicação dos trabalhos anteriores, a utilização de monómeros bifuncionais na polimerização de cloreto de vinilo é normalmente referenciada em patentes detidas, maioritariamente pela empresa japonesa Shin Etsu Chemical Co.. De facto, o número de patentes registadas parece evidenciar um grande interesse nesta técnica de polimerização para a obtenção de produtos muito específicos, nomeadamente para aplicações em camadas de topo do tipo sem brilho (“mate” ou “deglossing”).

Na tabela 3.5 é realizada uma sistematização e descrição sumária de muitas das patentes publicadas relativas à reticulação de poli(cloreto de vinilo) durante a polimerização. De destacar, a primeira patente japonesa em 1979 para a aplicação específica de PVC reticulado em aplicações “mate”. A evolução descrita ao longo do tempo nas diversas patentes, parece evidenciar uma busca constante na melhoria da qualidade do polímero. De facto, desde a selecção de novos comónómeros, passando pela melhoria na respectiva dispersão e doseamento contínuo durante a reacção polimerização, a técnica de reticulação tem vindo a ser amplamente desenvolvida e legalmente protegida pela empresa Shin Etsu Chemical Co..

Tabela 3.5: Evolução cronológica e descrição sumária de patentes mais representativas de produção de polímeros de VC reticulados pelo processo de suspensão.

Patente nº	Ano Publicação	Inventor(es)	Empresa	Título	Descrição Genérica
JP 134793	1979	Itoh, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Copolymer</i>	Produção de copolímeros reticulados para a aplicações finais do tipo mate. Utilização de ftalato de dialilo com comonomero bifuncional.
US 5,006,623	1989	Watanabe, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Copolymer</i>	Produção de copolímeros reticulados para a aplicações finais do tipo mate. Utilização como comonomeros bifuncionais de éteres do álcool polihidrico diacrilato e metacrilato. Doseamento do comonomero após uma conversão de 10 a 40% na homopolimerização
US 4,816,539	1991	Watanabe, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Copolymer</i>	Produção de copolímeros reticulados para a aplicações finais do tipo mate. Utilização como comonomeros bifuncionais de éteres do álcool polihidrico diacrilato e metacrilato
US 5,130,387	1992	Amano, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Polymer</i>	Dispersão prévia do comonomero bifuncional numa solução aquosa de álcool polivinílico (PVA). Utilizado como comonomero o ftalato de dialilo (DAP).
US 5,166,282	1992	Amano, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Polymer</i>	Produção de copolímeros reticulados para a aplicações finais do tipo mate. Utilização como comonomeros bifuncionais de ftalato de dialilo (DAP) e diacrilato de 1,6-hexáglicol, juntamente com um antioxidante do tipo hidroquinona
US 5,448,004	1995	Amano, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Process for Producing Vinyl Chloride Polymer</i>	Produção de copolímeros reticulados para a aplicações finais do tipo mate. Utilização como comonomeros bifuncionais de ftalato de dialilo (DAP) e diacrilato e dimetacrilato de 1,6-hexáglicol, juntamente com um solvente (álcool)
US 5,614,593	1997	Koga, <i>et al.</i>	Shin Etsu Chem.	<i>Preparation of matte vinyl polymer and composition thereof</i>	Produção de copolímeros reticulados para a aplicações finais do tipo mate. Utilização como comonomero bifuncional de diacrilato e dimetacrilato de 1,6-hexáglicol.

Na área das comunicações científicas, parece haver um hiato temporal entre os trabalhos de Itoh em 1971 e a publicação de Bao e Zhi-Xue (2000). De facto, estes últimos voltam a abordar a reticulação de VCM durante a polimerização, seleccionando o ftalato de dialilo (DAP), maleato de dialilo (DAM) e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) como comónómeros. No entanto, a investigação foi centrada no sistema VC-DAP de modo a desenvolver um modelo de previsão da fracção de reticulação (insolúvel) obtida, em função da reactividade relativa de cada monómero e da conversão final da reacção. Paralelamente, foi investigada a influência da concentração inicial do monómero bifuncional, assim como da temperatura de polimerização na evolução da fracção de copolímero (reticulado) obtido.

A publicação de Han, Park e Lee (2002) volta a prosseguir os trabalhos de Itoh, desta feita com a utilização do processo de polimerização em microsuspensão e emulsão com “semente”. Na sequência da investigação anterior, foi novamente estudado o ftalato de dialilo (DAP) e o dimetacrilato de 1,3-butanodiol (BDMA) como comónómeros reticulantes. As ilações principais deste trabalho sustentam a boa eficiência do DAP como agente reticulante no processo de microsuspensão. De acordo com os autores, a elevada reactividade relativa do BDMA levaria a uma boa parte do comónómero a homopolimerizar. Ao invés, a menor reactividade relativa do DAP, levaria a uma maior incorporação nas cadeias de cloreto de vinilo em crescimento.

Tal como ficou patente no presente capítulo, a reticulação de PVC durante a reacção de polimerização continua a despertar interesse na comunidade industrial e científica como móbil para a produção de polímeros com características especiais.

Bibliografia

- Azad, A., Fitch, R.M. e Ugelstad, J. (1976). “Emulsification and Emulsion Polymerization using Cationic Surfactants and Long Chain Fatty Alcohols”, *ACS Symposium Ser.*, 24, 1.
- Behal, M. e Duchachek, V. (1989). “Crosslinking of poly(vinyl chloride) with metal oxides, sulfur, and organo sulfur compounds”, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 429.
- Berengo, F., Jackson, P.F. (1993), EP 0556053.
- Blackey, D.C. (1966). *Emulsion Polymerisation*, John Wiley and Sons, Reino Unido.
- Blythe, P.J., Morrison, B.R. e Mathauer, K.A. (1999). “Enhanced Droplet Nucleation in Styrene Miniemulsion Polymerization. 1. Effect of Polymer Type in Sodium Lauryl Sulfate/Cetyl Alcohol Miniemulsions”, *Macromolecules*, 32, 6944–6951.
- Brandup, J., e Immergut, E.H. (1989). *Polymer Handbook*, 3ª edição, Wiley-Interscience.
- Burgess, R.H. (1982). *Manufacture and Processing of PVC*, 1ª edição, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido.
- Butters, G., (1982). *Particulate Nature of PVC – Formation, Structure and Processing*, Applied Science Publishers LTD, Londres, Reino Unido.
- Cowie, J.M.G. (1991). *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2ª edição, CRC Press, Londres, Reino Unido.
- Dewald, R.C., Hart, L.H. e Carroll, W.F. (1984). “PVC Miniemulsion Polymerization. I. Origin of Droplet Families”, *Journal of Polymer Science*, 22, 2923-2930.
- Durbin, D.P., El-Aasser, M.S., Poehlein, G.W. e Vanderhoff, J.W. (1979). “Influence of Monomer Preemulsification on the Formation of Particles from Monomer Drops in Emulsion Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 24, 703–707.
- El-Aasser, M.S. e Lovell, P.A. (1997). “Features of Emulsion Polymerization”, em El-Aasser, M.S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, 38–55, John Wiley and Sons, New York, EUA.

- Endo, K. (2002). “Synthesis and structure of poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2021–2054.
- Fernandez-Roudriguez, O. e Sanchez-Adame, M. (1991). *ANTEC Montreal*, 1176–1179.
- Gerrens, H., Fink, W. e Köhnlein, E. (1965). *I.U.P.A.C. International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Prague.
- Giskengaug, K. (1966). “The Chemistry Polymerization Processes”, Monograph nº20, *Society Chemistry Journal*, 235–248.
- Grulke, E.A. (1989). “Solubility Parameter Values”, em Brandrup, J., Immergut, E.H. e Grulke, E.A. (Eds). *Polymer Handbook*, 3ª edição, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- Han, S.P., Park, K.J. e Lee, K. (2002). “Crosslinked PVC Polymerization: Study on Process Dependencies”, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1947–1954.
- Hansen, F.K e Ugelstad, J. (1978). “Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 16, 1953–1979.
- Hansen, F.K. e Ugelstad, J. (1979a). “Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. II. Nucleation in Emulsifier-Free Systems Investigated by Seed Polymerization”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 17, 3033–3045.
- Hansen, F.K. e Ugelstad, J. (1979b). “Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. III. Nucleation in Systems with Anionic Emulsifier Investigated by Seeded and Unseeded Polymerization”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 17, 3047–3067.
- Hansen, F.K. e Ugelstad, J. (1979c). “Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. IV. Nucleation in Monomer Droplets”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 17, 3069–3082.
- Harkins, W.D. (1945). “A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization”, *Journal of Chemical Physics*, 13, 381–382.

- Harkins, W.D. (1950). “General Theory of Mechanism of Emulsion Polymerization. II”, *Journal of Polymer Science*, 5, 217–251.
- Higuchi W.I. e Misra, J. (1962). “Physical Degradation of Emulsions Via the Molecular Diffusion Route and the Possible Prevention Thereof”, *Journal Pharmaceutical Sciences*, 51, 459–466.
- Hoff, H. e Fakla, I. (1970). “Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Chemical Structure of the Emulsifier”, *British Polymer Journal*, 2, 40–44.
- Mayo, F.R. e Lewis, F.M. (1941). “Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomer in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate”, *Journal of the American Chemical Society*, 66(9), 1594–1601.
- Miller, C.M, Sudol, E.D., Silebi, C.A. e El-Aasser, M.S. (1995). “Miniemulsion Polymerization of Styrene: Evolution of the Particle Size Distribution”, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 33, 1391–1408.
- Min, K.W. e Ray, W.H. (1974). “On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors”, *Journal of Macromolecular Science*, C11(2), 177–255.
- Peggion, E., Testa, F. e Talamini, G., (1964). “A Kinetic Study on the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Makromolekulare Chemie*, 71, 173
- Poehlein, G.W. (1996). *Emulsion Polymerization (Overview)*, Electrorheological Materials.
- Rangnes, P. e Palmgren, O. (1971). “Particle Size of Poly(vinyl chloride) Latices and Rheology of Poly(vinyl chloride) pastes”, *Journal of Polymer Science. Part C*, 33, 181–192.
- Sæthre, B., Preben, C.M. e Ugelstad, J. (1995). “Preparation of Poly(vinyl chloride) Latexes by Polymerization of Stabilized Monomer Droplets”, *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2951–2959.
- Sjolin, K. (1982). “Process for Production of Vinyl Chloride Polymer Using Alcohols”, US Patent 4,310,649. KemaNord AB. 12 de Janeiro de 1982

- Smallwood, P. (1996). “Vinyl Chloride Copolymers”, em Salamone, J.C. (Ed). *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 11, pp. 8566–8572, CRC Press, Boca Raton, EUA.
- Smith, W.V. e Ewart, R.H. (1948). “Kinetics of Emulsion Polymerization”, *Journal of Chemical Physics*, 16, 592.
- Stevens, M.P. (1990). *Polymer Chemistry*, 2^a edição, Oxford University Press, New York, EUA.
- Ugelstad, J., Mørk, P.C., Dahl, P. e Ragnes, P. (1969). “A Kinetic Investigation of Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Journal of Polymer Science – Part C*, C27, 49.
- Ugelstad, J. e Mørk, P.C. (1970), “A Kinetic Study of the Mechanism of Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *British Polymer Journal*, 2, 31.
- Ugelstad, J., Lervik, H. e Hansen, F.K. (1971). “Radical Polymerization of Vinyl Chloride: Kinetics and Mechanism of Bulk and Emulsion Polymerization”, *Pure and Applied Chemistry*, 25, 121.
- Ugelstad, J., El-Aasser, M.S. e Vanderhoff, J.W. (1973). “Emulsion Polymerization: Initiation of Polymerization in Monomer Droplets”, *Journal Polymer Science, Polymer Letters*, 11, 503.
- Ugelstad, J., Fløgstad, H. e Berge, A. (1973). “Studies on the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride by Seed Polymerization”, *Journal of Polymer Science, Polymer Symposium*, 42, 473–485.
- Ugelstad, J., Mørk, P.C. e Kaggerud, K.H. (1980). “Swelling of Oligomer-Polymer Particles. New Methods of Preparation of Emulsions and Polymer Dispersions”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 13, 101–140.
- Ugelstad, J., Mørk, P.C. e Hansen, F.K. (1981). “Kinetics and Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization”, *Pure and Applied Chemistry*, 53, 323–363.
- Ugelstad, J., Mørk, P. e Berge, A. (1997). “Vinyl Chloride Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 589–616, John Wiley and Sons, New York, EUA.

Tauer, K., Reinisch, G., Gajewski, H. e Muller, I. (1991). “Modeling of Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Journal of Macromolecular Science*, A28, 431–460.

Van Herk, A.M. (2005). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, Blackwell Publishing, Oxford, Reino Unido.

Yong-Zhong, B. e Zhi-Xue, W. (2000). “Synthesis of Chemically Crosslinked Poly(vinyl chloride) by Vinyl Chloride/Divinyls Suspension Polymerization”, *European Polymer Journal*, 36, 981–986.

Yuan, H.G., Kalfas, G. e Ray, W.H. (1991). “Suspension Polymerization”, Revision. *Macromolecules Chemistry Physics*, C31, 215–299.

Secção II. Polimerização Em Emulsão: Estudo da Distribuição de Tamanhos de Partícula

CAPÍTULO 4

Estudo da Distribuição de Tamanhos de Partícula: Efeito da Utilização de Diferentes Emulsionantes

Após a revisão sobre os conhecimentos básicos da polimerização de cloreto de vinilo em emulsão, assim como da revisão do trabalho publicado nesse domínio, o presente capítulo tem como objectivo apresentar e sistematizar os estudos levados a cabo com vista a um maior controlo da tecnologia de emulsão. De forma particular, pretende-se o controlo do tamanho médio e da distribuição de tamanhos da partícula de polímero no final da polimerização. Assim, partindo sempre da tecnologia base conhecida, foram encetadas alterações no tipo e na concentração do emulsionante usado e avaliado o seu efeito nas condições de nucleação. Correlacionando a natureza do emulsionante com a distribuição final de tamanhos de partícula, torna-se possível obter mais informação sobre o comportamento da emulsão durante a polimerização, assim como providenciar uma base importante de conhecimento sobre a utilização de diversos tensioactivos disponíveis.

4.1 Âmbito

O controlo da distribuição de tamanhos de partícula (DTP), apesar de desempenhar um papel fundamental na definição do comportamento reológico do plastisol, é um tema muito pouco versado na literatura. De facto, é extremamente rara a publicação de estudos da influência do tipo de emulsionante na distribuição de tamanhos de partícula de polímero no látex (Nakajima e Harrel, 2001; Rangnes e Palmgren, 1971). Numa polimerização convencional em emulsão de cloreto de vinilo, na qual predomina a nucleação do tipo micelar, o tipo e quantidade de emulsionante acaba por definir em grande medida a distribuição final de tamanhos de partícula (Boieshan, 1990; Rangnes e Palmgren, 1971).

Também, tal como já referido anteriormente, a utilização de partículas de polímero numa nova polimerização, vulgarmente designada como “semente”, tem como objectivo final a produção de distribuições de tamanhos com diferentes modas. Na tecnologia convencional publicada, assim como na existente na CIRES, S.A., utiliza-se uma *receita* básica para a produção de uma semente unimodal com tamanho final especificado. Posteriormente, uma porção da dispersão de partículas de polímero em emulsão na fase aquosa, vulgarmente denominada por látex, é (re)utilizada numa nova polimerização para a obtenção de uma distribuição bimodal de tamanhos de partícula (Burgess, 1982; Butters, 1982, Ugelstad, Mørk e Hansen, 1981; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

Apesar da enorme diversidade de tensioactivos existente no mercado, a produção de emulsionantes aniónicos em 2003 representava cerca de 60% da produção total mundial. Este facto deve-se, maioritariamente, ao seu baixo custo de produção e facilidade de utilização (Holmberg, Jönsson, Kronberg e Lindman, 2003). A maioria dos tensioactivos iónicos apresenta como parte polar (hidrofílica) grupos do tipo carboxilato, sulfato, sulfonato ou fosfato, tendo como contra-íão o sódio, muito embora, o potássio, amónio ou cálcio possam também ser apresentados em produtos comerciais (Holmberg, Jönsson, Kronberg e Lindman, 2003; Myers, 1999). A parte hidrófoba é normalmente constituída por uma cadeia alifática de comprimento variável entre 8-18 átomos de carbono. O grau de saturação e ramificação da cadeia, assim como a posição do grupo polar, determinam em grande medida as propriedades de um emulsionante (Holmberg, Jönsson, Kronberg e Lindman 2003) .

Na fig. 4.1 estão representados de forma genérica alguns tensioactivos iónicos, tendo como contra-íão o sódio.

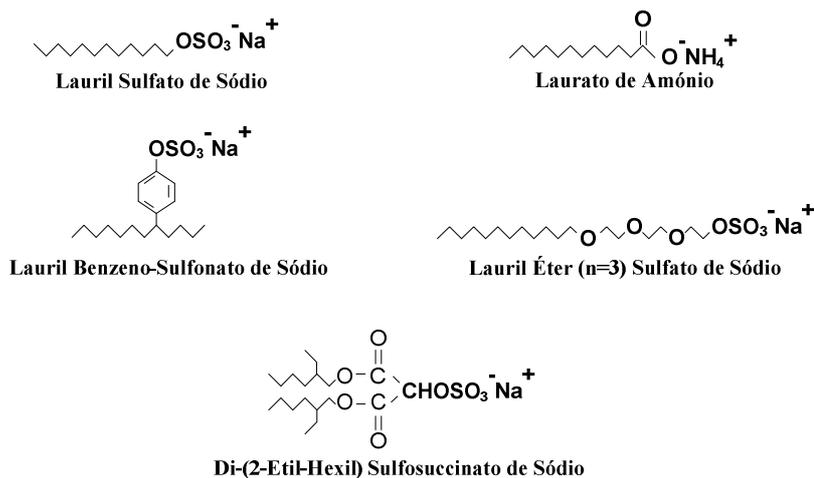


Figura 4.1: Representação esquemática de emulsionantes aniônicos (Myers, 1999).

Tal como já discutido em capítulos anteriores, os emulsionantes, como substâncias tensoactivas, quando acima de uma determinada concentração (cmc), formam agregados moleculares, vulgarmente designados por micelas. Também, decorrente da revisão bibliográfica, na polimerização em emulsão de cloreto de vinilo, é possível sistematizar as seguintes conclusões relativas à formação de partículas de polímero (Ugelstad, Mørk e Berge, 1981, 1997):

- 1) Nas mesmas condições, o número de partículas formado é consideravelmente maior do o que se verifica na polimerização de outros monómeros.
- 2) O número de partículas formadas no látex, depende fortemente do tipo e concentração do emulsionante usado.
- 3) Para uma concentração acima da cmc de um determinado emulsionante, não se verifica um aumento significativo do número de partículas.

No seguimento dos trabalhos de Peggion, Testa e Talamini (1963), Gerrens, Fink e Kohnlein (1965) e Ugelstad e Mørk (1969), a publicação de Alvarez, Ressia, Aparicio e Sarmoria (2001), confirma as conclusões dos primeiros investigadores no que respeita à velocidade inicial da reacção. Ou seja, em consonância com os desvios encontrados à teoria de Smith-Ewart, a concentração de emulsionante acima da cmc não determina uma maior velocidade no consumo de monómero (Talamini, Vidotto e Arnaldini, 1970; Alvarez, Ressia, Aparicio e Sarmoria 2001). De facto, os aspectos particulares da polimerização de VCM em emulsão, designadamente a elevada transferência de cadeia para o monómero e a subsequente desabsorção de radicais, levam à formação de um elevado número de partículas na fase aquosa - nucleação homogénea (Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

Apesar da discussão em torno da predominância dos mecanismos de nucleação, pode dizer-se que diferentes emulsionantes, com a mesma concentração, irão originar um número diferente de micelas que, por sua vez, estarão na base do número de partículas formadas e, conseqüentemente, da respectiva dimensão final (Butters, 1982).

A concentração micelar crítica de um emulsionante depende de vários factores, sendo geralmente, tanto menor quanto maior for a cadeia alifática (hidrófoba) (Holmberg, Jönsson, Kronberg e Lindman 2003). Testa e Vianello (1969), com base nos bons resultados obtidos com o estireno e acetato de vinilo, tentaram aplicar o conceito de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) na selecção de emulsionantes para a polimerização de VCM. No entanto, não foi alcançada qualquer correlação sustentável devido, segundo os autores, à elevada solubilidade do VCM na água e à insolubilidade do polímero no monómero. Ao comparar diversos tensoactivos (aniónicos e não iónicos), Hoff e Fakla (1970) concluíram que a utilização de emulsionantes do tipo aniónico com cadeia longa favorecia as condições da polimerização. Ou seja, a conversão alcançada era superior assim como a estabilização das partículas de polímero. Ragnes e Palmgren (1971) verificaram que, para a mesma concentração, o lauril-sulfato ou sulfonato de sódio (C_{12}) produzia partículas de menor dimensão do que o Octil-sulfato de sódio (C_8), embora não tenham correlacionado a dimensão das partículas com as propriedades dos emulsionantes testados.

Assim sendo, ao longo deste trabalho, partindo de uma técnica convencional de polimerização em emulsão, utilizaram-se vários emulsionantes aniónicos de modo a conhecer e sistematizar o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partícula obtidos no final da reacção, assim como correlacionar os dados obtidos com a respectiva cmc. Numa segunda fase, foi estudado o efeito da variação da concentração de alguns emulsionantes (no passo de nucleação) no tamanho médio final das partículas de polímero.

4.2 Trabalho Experimental

Materiais:

- Água Desionizada (DW): Utilidade industrial fornecida por CIRES, S.A. (Condutividade $< 10 \mu\text{S m}^{-1}$).
- Cloreto de vinilo: Fornecido por Shin-Estu Chem. B.V., pureza de 99% (m/m) (Determinado por Cromatografia gasosa)
- Emulsionantes: Laurato de Amónio (AL) produzido a partir da reacção de neutralização de ácido láurico (pureza min. 99% C_{12}) e uma solução aquosa de hidróxido de amónio (concentração de 20% m/m). Laurato de Sódio (NaL) produzido a partir da reacção de

neutralização de Ácido Láurico (pureza min. 99% C₁₂) e uma solução aquosa de Hidróxido de Sódio (concentração de 10% m/m) Produtos comerciais fabricados e fornecidos por Cognis Iberia S.A: Lauril-sulfato de Sódio (SLS) (concentração min. 95% m/m), Octil-sulfato de sódio (SOS) (concentração min. 39% C₉), Alquil-sulfonato de sódio (concentração min 98% m/m), Alquil-benzeno Sulfonato de sódio (concentração min 25% m/m), Lauril-éter Sulfato de Sódio (concentração min. 30% m/m), di-(Etil-hexil) Sulfosuccinato de Sódio (concentração min 70% m/m).

Foram preparadas soluções aquosas a 5,0% (m/m) com todos os emulsionantes comerciais para posterior utilização nos ensaios. O valor final da concentração foi verificado por um ensaio de termogravimetria no equipamento “*Moisture Analyzer - A&D Company, Limited – MX-50*”.

- Iniciador: Persulfato de amónio (NH₄)₂S₂O₈ (pureza min. 99%) fabricado e fornecido por Brenntag Iberia.

- Corrector pH: Hidróxido de Sódio (NaOH, 25% (m/m)) fabricado e fornecido por Quimitécnica, S.A..

Procedimento:

O trabalho experimental decorreu numa instalação piloto PARR[®] (fig. 4.2) equipada com um reactor cilíndrico de 5L (projecto da CIRES, S.A.) dotado de sistema de agitação e controlo da temperatura reaccional. A instalação dispõem também de tanques e bombas de carga de água, VCM e emulsionantes. O reactor tem ligado uma bomba de vácuo, que permite efectuar uma inertização inicial e reduzir a concentração final do monómero na mistura final. O agitador usado é do tipo âncora, ligado a um motor com controlo da velocidade de rotação. Numa fase inicial, vulgarmente denominada “Pré-carga”, são adicionados ao reactor a água desionizada (DW), o iniciador e, em alguns casos, o corrector de pH. O reactor é selado e, através da passagem de água quente na camisa, a mistura é aquecida até 45°C. Nestas condições, é aplicado vácuo até cerca de -0,70 barg durante 200 seg para remoção de oxigénio que, caso contrário, iria afectar a cinética (Garton e George, 1974). Segue-se o primeiro passo, com a carga do emulsionante seleccionado, logo seguido pelo VCM. A temperatura da mistura reaccional (T_{poly}) prossegue até ao valor de controlo (51,5°C). Quando for detectado um diferencial de 0,60 barg no valor da pressão do reactor relativamente ao valor de saturação do VCM, é iniciado um novo passo, com a consequente carga de emulsionante e monómero. No final do último passo, o monómero que não reagiu, é recuperado por despressurização do reactor até à pressão atmosférica e enviado, para posterior tratamento, na instalação industrial da CIRES, S.A.. O látex é descarregado e, simultaneamente, é recolhida a respectiva amostra para análise. No decorrer de todas as etapas, o agitador encontra-se em funcionamento com uma rotação pré-estabelecida (200 rpm). De referir que um circuito de água entre a camisa do reactor

e um banho termóstático com controlo linear do tipo PID, garante a operação com um desvio máximo de 1°C em cada um dos passos.

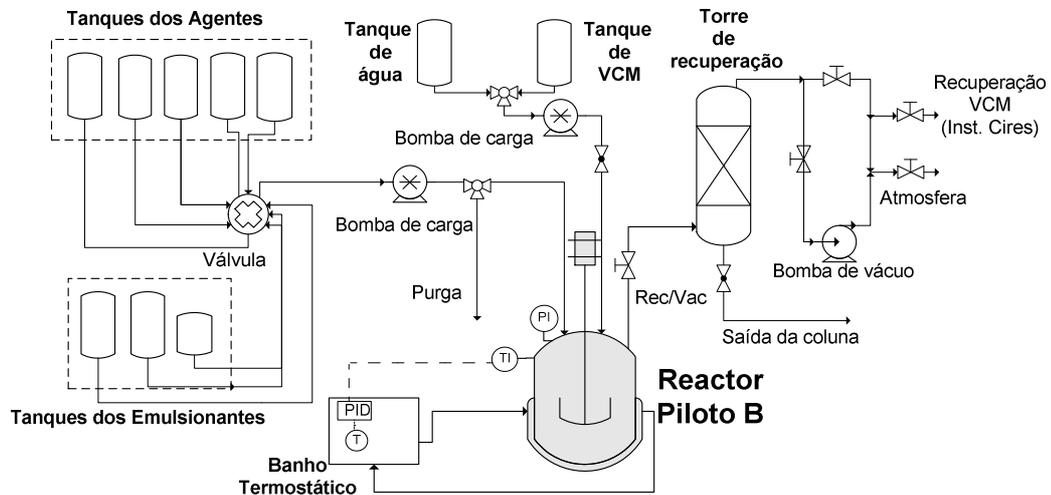


Figura 4.2: Representação esquemática da Instalação Piloto de Polimerização (cortesia CIRES, S.A.).

O doseamento de agentes (emulsionantes, água, monómero) é realizado ajustando o tempo de carga para um determinado caudal volumétrico das respectivas bombas de carga.

Receita de Polimerização:

Na tabela 4.1 encontram-se sistematizadas as condições de polimerização em emulsão utilizadas ao longo do estudo, tendo-se adoptado uma *receita* convencional em operação semi-contínua com a carga inicial de água desionizada (DW), iniciador e corrector de pH. Após a denominada Pré-carga, seguiu-se a etapa de vácuo inicial tal como descrita no procedimento adoptado. De seguida, três passos reaccionais consecutivos com a carga de emulsionante e monómero. Convencionou-se, desde logo, que o doseamento dos compostos químicos é calculado, ou com base na concentração (% m/m) relativa ao monómero total (VCMt) ou relativa à quantidade de monómero adicionado no respectivo passo reaccional (VCMp).

Tabela 4.1: Receita de polimerização.

Tpoly	51,5°C	rpm	200
Pré-carga		% VCMt	Massa, g
DW		150	1.650
Iniciador		0,292	3,21
(NH ₄ OH)*		0,015	0,17
Passo 1		% VCMp	
VCM			366
Emulsionante (variável)		0,59	2,2
Passo 2			
VCM			366
Emulsionante (AL)		1,1	4,0
Passo 3			
VCM			366
Emulsionante (AL)		1,3	4,6

(*) - Excepto aquando do Laurato Amónio (AL)

De referir ainda que, na utilização das condições da tabela 4.1, apenas o tipo e a quantidade de emulsionante no 1º passo sofreram alterações, mantendo-se os restantes itens em todos os ensaios realizados.

O iniciador usado foi o persulfato de amónio, (NH₄)₂S₂O₈, como substância produtora de radicais livres por decomposição térmica (cisão homolítica) do ião persulfato em radicais do tipo sulfato (Blacley, 1966):



Os diversos estudos publicados relativos à dissociação de iões persulfato em soluções aquosas, acabam por concordar na equação (i) com uma cinética de 1ª ordem relativa à concentração do ião persulfato (Blacley, 1966).

Distribuição granulométrica

Método de Espectroscopia por Difraccção Laser (“Laser diffraction spectroscopy” - LDS) no equipamento Malven – Mastersizer 2000 – Hydro 2000S. Como procedimento geral, antes da análise realizada em duplicado em cada amostra, é efectuada uma verificação do funcionamento do equipamento com uma outra amostra de referência.

De referir que, para melhorar a dispersão das partículas aquando da análise, a amostra de látex original foi previamente diluída numa solução aquosa de amónia (NH₄OH) com uma pequena quantidade de emulsionante.

Obtêm-se os seguintes parâmetros directamente da análise LDS:

d_{50} – diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 50% (nm).

d_{90} – diâmetro tal que 90% do material tem uma dimensão inferior (nm).

d_{10} – diâmetro tal que 10% do material tem uma dimensão inferior (nm).

$d_{3,2}$ – diâmetro médio baseado na área de superfície (nm).

Por definição:

$$d_{3,2} = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^3}{\sum_i n_i \cdot d_i^2} \quad (\text{nm}) \quad (4.1)$$

No qual, d_i é o diâmetro de cada partícula i e n_i o número de partículas com diâmetro d_i . Para além do significado numérico, o parâmetro $d_{3,2}$ da análise LDS, corresponde ao diâmetro médio de uma partícula esférica, com um rácio entre o volume e a superfície, correspondente a toda a distribuição.

Assim, a superfície específica (A_s) pode ser calculada considerando o rácio entre a área de total das partículas e a massa total de polímero, pelo que:

$$A_s = \frac{\pi \cdot \sum_i n_i \cdot d_i^2}{\rho_p \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \frac{1}{8} \cdot \sum_i n_i \cdot d_i^3} = \frac{1}{\rho_p \cdot \frac{1}{6} \cdot d_{3,2}} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ de polímero}) \quad (4.2)$$

Considerando, a massa específica do PVC (ρ_p) igual a $1,393 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (20°C) (Collins, Daniels e Witenhafer, 2003) e a equação 4.1), temos que:

$$A_s = \frac{4,31 \times 10^{-3}}{d_{3,2} \cdot 1 \times 10^{-6}} = \frac{4,31 \times 10^3}{d_{3,2}} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ de polímero}) \quad (4.3)$$

O número médio de partículas (N_p) por unidade de massa de polímero pode ser estimado a partir das expressões da A_s e do $d_{3,2}$ da seguinte forma:

$$N_p = \frac{A_s}{\pi \cdot (d_{3,2} \cdot 1 \times 10^{-6})^2} = \frac{4,31 \times 10^{-3}}{\pi \cdot (d_{3,2} \cdot 1 \times 10^{-6})^3} \quad (\text{Número de partículas} \cdot \text{g}^{-1} \text{ de polímero}) \quad (4.4)$$

4.3 Resultados e Discussão

Nas partidas experimentais realizadas utilizaram-se os emulsionantes aniônicos comerciais indicados na tabela 4.2 com o intuito de conhecer o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das partícula (DTP) obtidas na polimerização em emulsão de VCM. O conhecimento decorrente da tecnologia existente na CIRES, S.A., apenas o Laurato de Amónio (C) é usado na fase de nucleação (1º passo) na produção de distribuições de tamanhos de partícula to tipo unimodal, pelo que este emulsionante servirá como referência para o presente estudo. Nas tabelas 4.2 e 4.3, as linhas referentes a este emulsionante encontram-se sombreadas de modo a facilitar a comparação de resultados.

Tabela 4.2: Lista e propriedades dos emulsionantes aniônicos testados.

Ref.	Emulsionante	Grupo hidrófobo	Grupo hidrofílico	cmc ⁽¹⁾ (g.dm ⁻³)
A	Octil-Sulfato de Sódio	C ₈ -C ₁₀	OSO ₃ ⁻ Na ⁺	16,00
B	Lauril-Sulfato de Sódio	C ₁₂ -C ₁₄	OSO ₃ ⁻ Na ⁺	0,38
C	Laurato de Amónio	C ₁₂	OCNH ₄ ⁺	1,10
D	Alquil-Sulfonato de Sódio	C ₁₅	SO ₃ ⁻ Na ⁺	0,50
E	Alquil-Benzeno Sulfonato de Sódio	C ₁₀ -C ₁₃ / (C ₆ H ₄)	SO ₃ ⁻ Na ⁺	1,00
F	Lauril-Éter Sulfato de Sódio	C ₁₂ -C ₁₄	(OCH ₂ CH) ₂ OSO ₃ ⁻ Na ⁺	0,38
G	Laurato de Sódio	C ₁₂	OCONa ⁺	0,62
H	Di-(2-Etil-Hexil) Sulfosuccinato de Sódio	2C ₈	(OCO) ₂ CHOSO ₃ ⁻ Na ⁺	1,00

⁽¹⁾ Valores gentilmente fornecidos por Cognis Iberia S.A.

No 1º passo, a concentração de cada um dos emulsionantes na fase aquosa, é de **1,30 g.dm⁻³** o que, exceptuando no caso do emulsionante A, corresponde a uma concentração superior à respectiva cmc.

4.3.1 Efeito do Tipo de Emulsionante na Distribuição de Tamanhos

A primeira etapa do estudo visa analisar o efeito da alteração do emulsionante na distribuição final de tamanhos de partícula de polímero no látex. Na tabela 4.3 encontram-se sistematizados os resultados obtidos, assim como os valores calculados para a superfície específica (A_s) e número de partículas (N_p).

Tabela 4.3: Parâmetros da DTP e valores de A_s e N_p dos diferentes emulsionantes testados.

Ref.	cmc (g.dm ⁻³)	d ₅₀ (nm)	d _{3,2} (nm)	(d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	A _s (m ² .g ⁻¹)	N _p .10 ⁶ (N _p .g ⁻¹)
A	16,00	614	623	0,390	6,9	6
B	0,38	118	121	0,969	35,6	775
C	1,10	235	241	0,602	17,9	98
D	0,50	138	138	1,104	31,2	522
E	1,00	180	181	0,306	23,8	231
F	0,38	121	123	0,577	35,0	738
G	0,62	204	205	0,292	21,0	159
H	1,00	227	234	0,601	18,4	107

A partir dos resultados obtidos e indicados na tabela 4.3, observa-se uma elevada dependência do tamanho médio da partícula final em relação ao emulsionante usado. De facto, para a mesma concentração inicial de emulsionante (1,30 g.dm⁻³), obtém-se diâmetros médios (d₅₀) que variam entre os 118 nm (B) e 235 nm (C) entre os emulsionantes seleccionados com excepção do emulsionante A.

O diâmetro médio baseado na superfície (d_{3,2}) acompanha o valor de d₅₀ com uma ligeira diferença. A largura da amostra, traduzida pelo valor de (d₉₀-d₁₀)/d₅₀ apresenta uma grande variedade de valores consoante o tipo de emulsionante usado e o número médio de partículas (N_p) acompanha a variabilidade de A_s. No entanto, é possível verificar que quanto maior o d₅₀, menor o número de partículas (N_p) formado.

Estes resultados evidenciam a importância do tensioactivo no tipo da DTP do polímero disperso no látex e, consequentemente, nas propriedades do produto final.

A figura 4.3 ilustra graficamente os resultados obtidos, correlacionando o diâmetro médio (d₅₀) com a cmc de cada um dos emulsionantes. De facto, verifica-se uma coerência entre o valor da cmc e a evolução do d₅₀ obtido, isto é, quanto menor a cmc do emulsionante, menor o valor obtido de d₅₀. Este comportamento é explicado tendo em conta que, quanto menor a cmc, maior será o número de micelas formadas e, consequentemente, o número de locais de nucleação, resultando num menor valor de d₅₀. Ao invés, uma cmc superior leva à formação de partículas finais com maior diâmetro, uma vez que o número de partículas iniciais será menor. Esta correspondência está também patente na área superficial calculada na tabela 4.3, ou seja, quanto menor o valor da cmc, menor será o d₅₀ e, portanto, a superfície específica da amostra será maior.

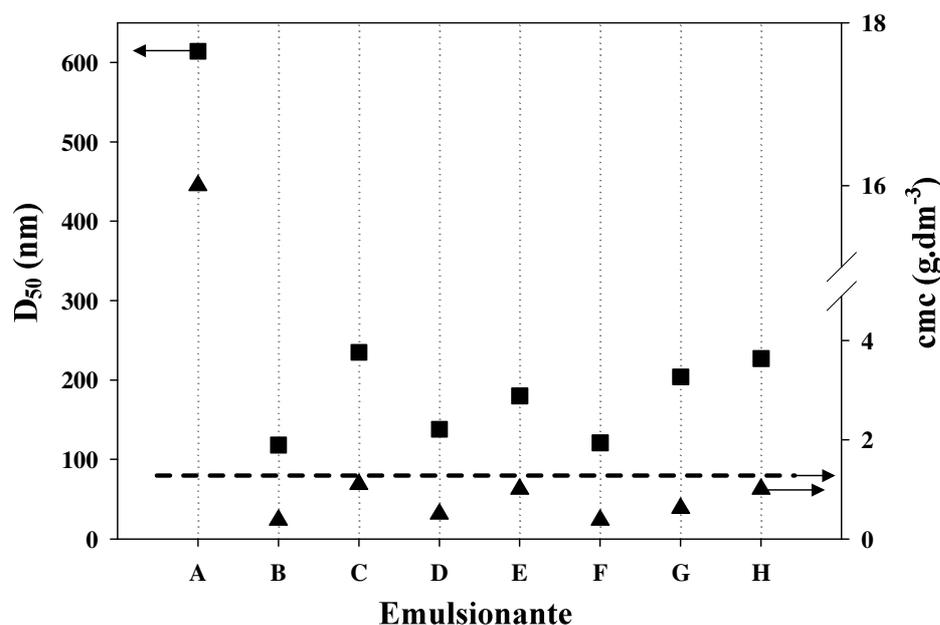


Figura 4.3: Tamanho médio das partículas de polímero e cmc do emulsionante utilizado na polimerização (■) d_{50} (nm); (▲) cmc ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$); (---) concentração do emulsionante na fase aquosa ($1,30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$); A – Octil-Sulfato de Sódio; B – Lauril-Sulfato de Sódio; C – Laurato de Amónio; D – Alquil-Sulfonato de sódio; E-Alquil-Benzeno Sulfonato de Sódio; F –Lauril-Eter Sulfato de Sódio; G – Laurato de Sódio; H – Di-Hexil-Sulfocuccinato de Sódio).

Os resultados obtidos com o emulsionante A acabam por indicar um comportamento bastante distinto dos demais. A respectiva justificação reside no elevado valor da cmc do octil-sulfato de sódio ($16 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) face à concentração usada de $1,30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ na fase aquosa. Assim, nestas condições, não haverá formação de micelas, o que, muito provavelmente, levará à elevada predominância de uma nucleação do tipo homogénea. Estes factos estarão na base do elevado d_{50} obtido, com uma reduzida superfície específica (A_s), destacando-se assim de todos os outros emulsionantes testados.

4.3.2 Efeito da Concentração Inicial de Emulsionante na Distribuição de Tamanhos

Em virtude do comportamento observado anteriormente na maioria dos emulsionantes, os ensaios realizados numa segunda etapa visaram estudar o efeito da concentração inicial de alguns emulsionantes na DTP do polímero final. Assim, foram seleccionados os emulsionantes B, C e D, como representativos da gama de valores de cmc em estudo ($0,38\sim 1,10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Conhecendo os valores de d_{50} obtidos para uma concentração inicial de $1,30 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (tabela 4.3), nesta nova etapa do estudo, foi diminuída a concentração de emulsionantes no passo de nucleação (passo 1), por forma a aumentar o valor de d_{50} .

Na figura 4.4, encontram-se sistematizados os resultados obtidos para cada um dos emulsionantes testados relativamente à média da DTP (d_{50}).

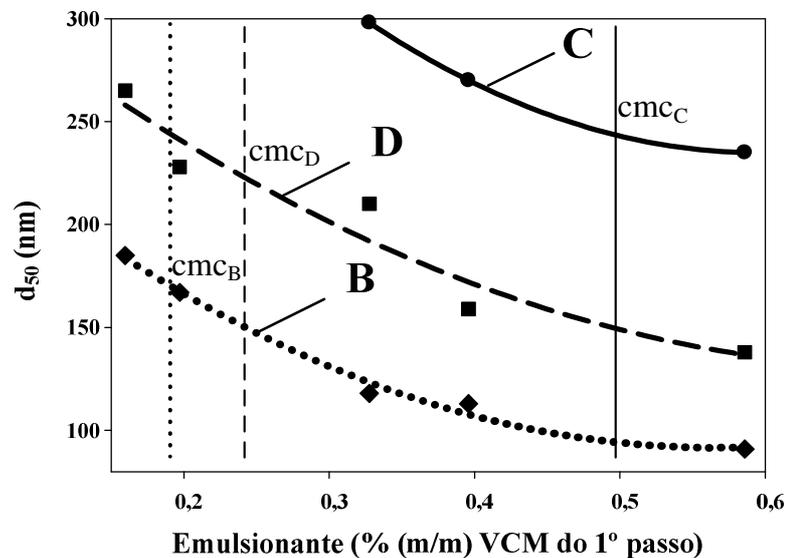


Figura 4.4: Variação do tamanho médio das partículas de polímero com concentração do emulsionante no 1º passo (% (m/m) no VCM): (◆) B: lauril-sulfato de sódio; (●) C: Laurato de amônio; (■) D: Alquil-sulfonato de sódio. (Linhas na vertical indicam as respectivas cmc's).

Tal como verificado anteriormente na figura 4.3, para a mesma concentração inicial (relativa ao monómero), o tipo de emulsionante usado condiciona o valor de d_{50} obtido no final da polimerização. Ou seja, atendendo ao valor da concentração de 0,59% (m/m VCMp), registaram-se três patamares distintos de variação do d_{50} (indicados pelas curvas da fig. 4.4), correspondentes a cada um dos emulsionantes testados.

Ao diminuir a concentração inicial de emulsionante verifica-se um aumento progressivo no valor de d_{50} , mantendo alguma equidistância entre si relativa aos pontos iniciais. Com o emulsionante B, de menor cmc ($0,38 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), obtêm-se partículas de menor diâmetro médio, numa gama variável entre os 91 nm e 185 nm. Após uma dosagem superior à cmc, o d_{50} evolui para valores próximos dos 100 nm. O emulsionante D (cmc: $0,50 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) permite a produção de partículas com um d_{50} entre a 138 nm e 265 nm. No entanto, após uma concentração superior à cmc, o d_{50} evolui, com alguma irregularidade, para valores na ordem dos 150 nm.

O emulsionante C, com a maior cmc ($1,10 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$), produz as partículas com maior d_{50} numa gama variável entre 250 e 300 nm. Não existe uma variação muito significativa antes e após a respectiva cmc. De forma comum aos emulsionantes B e D, não se observa uma diferença notória antes e após as condições de cmc. Ao invés, regista-se uma evolução progressiva no d_{50} com a dosagem do tensoactivo até atingir um valor mínimo que, indiscutivelmente, depende do emulsionante utilizado.

Na figura 4.5 estão representados os valores de d_{50} e área específica (A_s) para o caso da utilização dos emulsionantes B e D. Tal como esperado, verifica-se um comportamento inverso na evolução do d_{50} e A_s , para a mesma concentração do emulsionante, quanto menor o d_{50} obtido e, portanto menor $d_{3,2}$, maior será a respectiva área superficial específica (A_s) (vide equação 4.3).

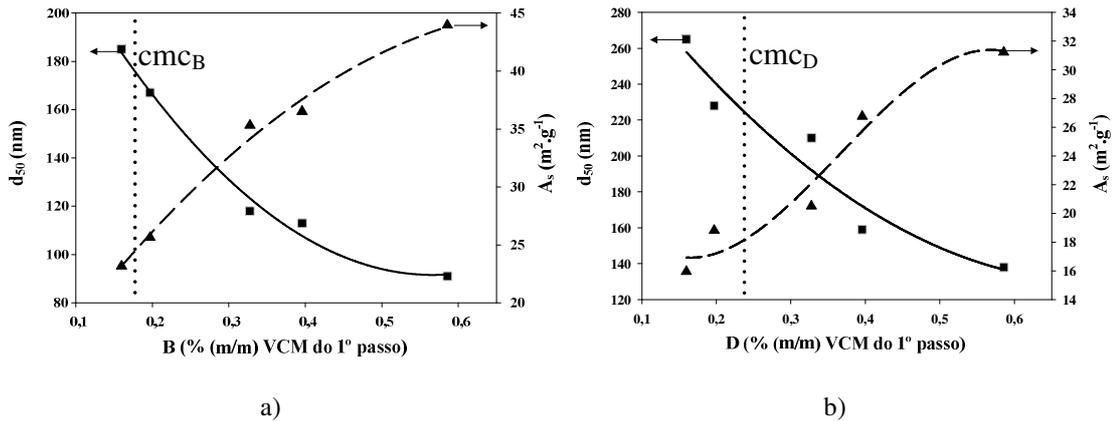


Figura 4.5: Tamanho médio das partículas de polímero, (■) d_{50} (nm), e área superficial, (▲) A_s ($m^2 \cdot g^{-1}$), com a variação da concentração dos emulsionantes (% (m/m) no VCM do 1º passo). a) B: lauril-sulfato de sódio; b) D: Alquil-sulfonato de sódio. (linhas a tracejado na vertical indicam as respectivas cmc's)

No seguimento dos resultados anteriormente obtidos com o emulsionante A, os quais, de forma notória, apresentavam um d_{50} muito elevado, foi estudado o efeito do aumento da dosagem deste emulsionante no primeiro passo reaccional no d_{50} da DTP. Na figura 4.6 encontram-se sistematizados os resultados obtidos.

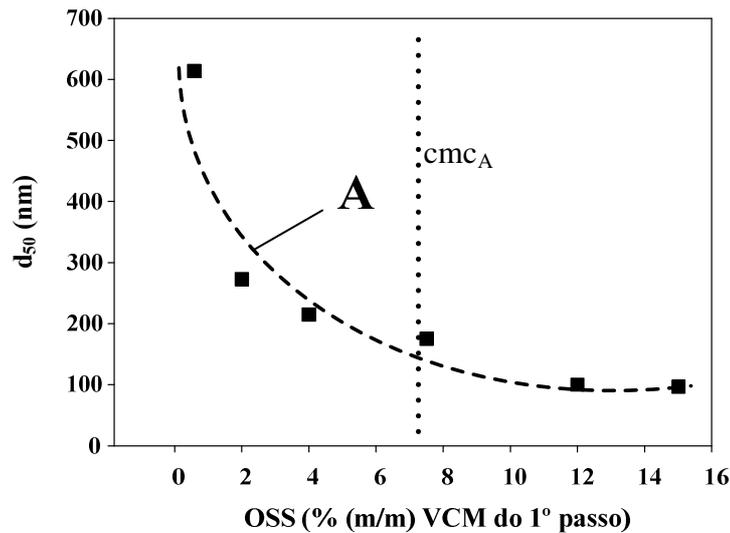


Figura 4.6: Variação do tamanho médio das partículas de polímero com a concentração do emulsionante A (% (m/m) no VCM do 1º passo): (■) A: Octil-sulfato de sódio (linha a tracejado vertical indica a respectiva cmc).

Considerando a elevada cmc do emulsionante A (16 g.dm^{-3}), ao usar uma concentração de $1,30 \text{ g.dm}^{-3}$ (vide figura 4.3), o valor de d_{50} obtido (614 nm) destacou-se claramente dos demais tensoactivos. No entanto, incrementando ligeiramente a concentração inicial, o valor de d_{50} diminui drasticamente para valores inferiores a 300 nm e, quando ultrapassada a cmc, o d_{50} obtido aproxima-se de forma assintótica aos 100 nm. Estes resultados demonstram bem a importância da concentração inicial do emulsionante face à respectiva cmc. De referir ainda que, para obter o mesmo d_{50} , as dosagens relativas do emulsionante A ultrapassam mais de vinte vezes as registadas com o emulsionante B.

À semelhança do comportamento verificado nos emulsionantes B, C e D, observa-se uma redução no d_{50} com o doseamento do tensoactivo A, com a obtenção de partículas de grande diâmetro para baixas concentrações e, após a cmc, um comportamento assintótico nos resultados do tamanho médio das partículas ($\approx 100 \text{ nm}$).

De acordo com a figura 4.7, a área superficial específica (A_s) evolui de uma forma directa e quase linear com o doseamento do tensoactivo A. Tal como já verificado nos emulsionantes B e D (figura 4.5a) e b)), não havendo uma diferença significativa entre os valores de d_{50} e $d_{3,2}$, quanto menor o valor de d_{50} , maior o número de partículas formadas e, conseqüentemente, maior o valor de A_s obtido.

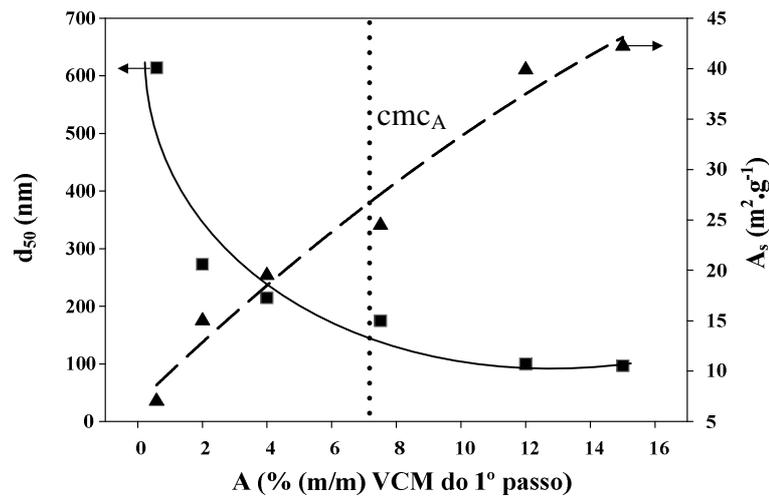


Figura 4.7: Tamanho médio das partículas de polímero, (■) d_{50} (nm), e área superficial, (▲) A_s ($m^2 \cdot g^{-1}$), com a variação da concentração dos emulsionantes (% (m/m) no VCM do 1º passo) para A: Octil-sulfato de sódio (linha a tracejado vertical indica a respectiva cmc).

4.4 Conclusão

Os resultados obtidos neste estudo estão em sintonia com as conclusões apresentadas na literatura e referidas na secção introdutória. De facto, uma vez mais foi possível verificar que, na polimerização em emulsão do cloreto de vinilo, o tamanho médio de partícula é altamente dependente do tipo e da concentração de tensoactivo utilizado.

Para os emulsionantes usados, mantendo a concentração inicial (de referência) usada na *receita* de polimerização (0,59% (m/m) em relação ao VCM do primeiro passo), o tamanho médio de partícula varia maioritariamente na gama de 100 a 200 nm, dependendo do valor da concentração micelar crítica do emulsionante. Destaca-se deste comportamento o emulsionante A (octil-sulfato de sódio), de menor cadeia alifática e maior valor da cmc.

Aquando da variação da concentração dos emulsionantes B, C e D, não se verifica uma alteração radical no diâmetro médio das partículas. Ao invés, observa-se um aumento progressivo no d_{50} de cerca de 100 nm, quando a concentração do emulsionante é reduzida para cerca de metade do valor inicial. Ou seja, mesmo quando a concentração do emulsionante é inferior à respectiva cmc, o número de micelas existente na fase aquosa deverá ser suficiente para controlar a nucleação de monómero e, assim regular o tamanho final das partículas de polímero. No entanto, quando usado um tipo particular de emulsionante (A) com elevada cmc na concentração da receita de referência, foi obtido um d_{50} de 614 nm. Também, quando aumentada a concentração daquele emulsionante, foi possível a produção de partículas com um d_{50} na ordem de 100 nm.

Estes resultados acabam por evidenciar que o tipo de emulsionante, assim como a sua concentração inicial, determinam o tamanho médio das partículas finais de polímero, também, verificando-se uma diminuição progressiva no tamanho médio de partícula com o aumento da concentração inicial do emulsionante. Este facto parece indicar que a predominância de uma nucleação do tipo homogénea na produção de partículas de grande diâmetro só é estabelecida na presença de um emulsionante com uma elevada cmc, assim como de uma reduzida concentração inicial. Ao invés, a utilização da maioria dos emulsionantes comerciais testados, leva à produção de partículas na gama 90~300 nm, revelando a importância do tipo de emulsionante, mesmo em concentrações aquém da cmc, na definição do número de partículas iniciais e, consequentemente, no respectivo tamanho médio obtido no final da polimerização.

Bibliografia

- Alvarez, A.E., Ressia, J.A., Aparicio, L.V. e Sarmoria, C. (2001). “Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride: Effect of Operating Variables on Reactor Performance”, *Latin American Applied Research*, 31, 317–323.
- Blackey, D.C. (1966). *Emulsion Polymerisation*, John Wiley and Sons, Reino Unido.
- Boieshan, V. (1990). “Formation of Latex Particles During Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Acta Polymerica*, 41(5), 298–303.
- Butters, G. (1982). *Particulate Nature of PVC–Formation, Structure and Processing*, Applied Science Publishers LTD, Londres, Reino Unido.
- Collins, E.A., Daniels, C.A. e Witenhafer, D.E. (2003). “Physical Constants of Poly(vinyl chloride)”, em Brandrup, J., Immergut, E.H. e Grulke, E.A. (Eds). *Polymer Handbook*, 4ª edição, pp. 67–74, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (1997). “Features of Emulsion Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 38–55, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- Garton, A. e George, M.H., (1974). “Effect of Oxygen on the Polymerization of Vinyl Chloride II. Polymer Properties”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 12, 2779–2788.
- Gerrens, H., Fink, Köhnlein, W. (1965). *I.U.P.A.C. International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Prague.
- Hoff, H. e Fakla, I. (1970). “Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Chemical Structure of the Emulsifier”, *British Polymer Journal*, 2, 40–44.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. e Lindman, B. (2003). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Reino Unido.
- Myers, D. (1999), “Surfacer, Interfaces and Colloids – Principles and Applications”, 2ª edição, John Wiley & Sons, EUA.

- Nakajima, N. e Harrel, E.R., (2001). “Rheology of PVC Plastisol: Particle Size Distribution and Viscoelastic Properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 238, 105–115,
- Peggion, E., Testa, F. e Talamini, G. (1963). “A Kinetic Study on the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Die Makromolekulare Chemie*, 71, 173–183.
- Rangnes, P. e Palmgren, O. (1971). “Particle Size of Poly(vinyl chloride) Latices and Rheology of Poly(vinyl chloride) Pastes”, *Journal of Polymer Science: Part C*, 33, 181–192.
- Suenaga, Y. e Akimoto, A. (1999). “Particle size control of PVC”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 153, 321–323.
- Talamini, G., Vidotto, G. e Arnaldi, C. (1970). “Kinetic Study of Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Die Makromolekulare Chemie*, 134, 41–55.
- Testa, F. e Vianello, G. (1969). “Applicability of HLB System in Selecting Emulsifiers for Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Journal of Polymer Science: Part C*, 27, 69–76.
- Ugelstad, J., Mørk, P.C. e Berge, A. (1969). “A Kinetic Investigation of Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride”, *Journal of Polymer Science*, C27, 49.
- Ugelstad, J., Mørk, P. C. e Hansen, F.K. (1981). “Kinetics and Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization”, *Pure & Applied Chemistry*, 53, 323–363.
- Ugelstad, J., Mørk, P. C. e Berge, A., (1997). “Vinyl Chloride Polymerization”, El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 590–618, John Wiley and Sons, New York, EUA.

CAPÍTULO 5

Distribuição de Tamanhos de Partícula: Aplicação de um Sistema Dual de Emulsionantes

O conteúdo deste capítulo está parcialmente publicado em: Tomás, A., Gil, M.H., Bordado, J.C., Gonçalves e P., Rodrigues, P. (2009), “Preparation of Poly(Vinyl Chloride) Latexes using a Dual Surfactant System: The Effect in the Particle Size Distribution”, Journal of Applied Polymer Science, 112, 1416-1424 .

Na polimerização em emulsão do cloreto de vinilo, o controlo do tamanho médio e da distribuição de tamanhos das partículas finais de polímero, desempenha um papel muito importante para determinar, não só as características do látex, mas também as propriedades reológicas da dispersão final do polímero (sólido) misturado no plastificante (líquido), commumente designada por pasta ou plastisol (Nakajima e Harrel, 2001). No Capítulo 4, recorrendo a uma técnica convencional, foram estudados vários emulsionantes aniónicos com diferentes tamanhos na cadeia alifática e tipos de grupos hidrofílicos. No entanto, tal como explanado na revisão do estado da técnica (sub-capítulo 3.1.3), é também possível manipular a distribuição de tamanhos de partícula (DTP) com a aplicação de uma mistura de um

tensioactivo aniónico com um álcool de cadeia longa, vulgo “gordo”. De acordo com as publicações iniciais de Ugelstad (Azad e Ugelstad, 1976; Ugelstad, El-Aasser e Vanderhoff, 1973; Hansen e Ugelstad, 1978), a aplicação de uma mistura de lauril-sulfato de sódio (SLS) com álcool cetílico (CA) na polimerização em emulsão de estireno, levou à produção de partículas de polímero com um tamanho final muito próximo das gotas iniciais de monómero. Ou seja, esta técnica permitiu maximizar a nucleação nas gotas de monómero, em prejuízo da nucleação convencional do tipo micelar e/ou homogénea.

No presente capítulo, tendo como base os estudos de Ugelstad e restantes colaboradores, foi investigada a utilização de um sistema dual de tensioactivos (aniónico e não iónico) na polimerização em emulsão do cloreto de vinilo, designadamente, o laurato de amónio (AL) previamente emulsionado com álcool cetílico (CA), em diferentes proporções e concentrações iniciais. Assim, foi possível produzir polímeros com diferentes tamanhos médios de partícula, e com distribuições de tamanhos do tipo bimodal, tendo-se obtido com este estudo um conhecimento mais profundo sobre a aplicação desta técnica não convencional de polimerização em emulsão. Numa segunda etapa, ficou bem patente a importância da selecção do tensioactivo aniónico no tipo de DTP obtida no final da polimerização, tendo-se correlacionando estes resultados com as respectivas concentrações micelares críticas (cmc) dos tensioactivos em estudo.

5.1 Âmbito

Na utilização da técnica convencional de polimerização em emulsão de VCM, é usada uma dispersão aquosa de um tensioactivo aniónico, um iniciador inorgânico e o respectivo monómero. No final da reacção, obtém-se normalmente uma DTP monomodal na região submicrométrica. Também, tal como já referido anteriormente, a utilização de uma “semente” juntamente com um novo passo de nucleação, permite a obtenção de uma DTP do tipo bimodal ou multimodal (Cadries e Zekol, 1994; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

A produção de partículas de polímero a partir da nucleação nas gotas de monómero em emulsão deu origem ao desenvolvimento da denominada técnica de miniemulsão, na qual as gotas de monómero são dispersas e estabilizadas de modo a minimizar os efeitos de difusão molecular (mecanismo 1) e coalescência (mecanismo 2) (Landfester, 2001; Ugelstad, Mørk e Berge, 1997).

De acordo com a publicação de Higushi e Misra (1962), o mecanismo 1 traduz-se no facto das gotas de menor dimensão, dispersas numa fase contínua, sofrerem um fenómeno de transporte

por difusão para as gotas de maior dimensão. Este efeito, normalmente designado por *Ostwald Ripening*, traduz-se no aumento do tamanho médio das gotas dispersas. O estudo dos mesmos autores previa também que as emulsões podiam ser estabilizadas recorrendo a pequenas quantidades de um terceiro composto, preferencialmente solúvel na fase dispersa e habitualmente designado por co-emulsionante. O mecanismo 2 é normalmente minimizado com recurso a tensoactivos que promovem a protecção das gotas no caso de colisão e coalescência. O controlo dos dois mecanismos permitiu o desenvolvimento da técnica de polimerização em mini-emulsão, na qual a mistura aquosa inicial de emulsionante, co-emulsionante e monómero é sujeita a condições de elevada tensão de corte para a produção de pequenas gotículas individuais e estabilizadas, antes do início da reacção (Landfester, 2001). No caso do cloreto de vinilo, a aplicação de tal técnica é normalmente acompanhada de grande complexidade devido, sobretudo, ao facto do VCM permanecer na fase gasosa nas condições de pressão e temperatura normais, assim como pelo seu carácter altamente tóxico e inflamável (Ugelstad, Mørk e Berge, 1997). De modo a ultrapassar este problema, Ugelstad propôs uma nova técnica, na qual apenas o tensoactivo iónico, juntamente com uma substância insolúvel na fase aquosa (Substância Y), sofreriam um processo de intensa homogenização em pequenas gotículas (Ugelstad, Mørk e Kaggerud, 1980; Ugelstad, Berge e Ellingsen, 1992). A elevada área de superfície, proporcionada pelo elevado número de gotículas, assim como a natureza do composto seleccionado, proporcionariam uma elevada capacidade de absorção de uma nova substância insolúvel na fase aquosa, num processo designado por inchamento ou inchaço por difusão (*diffusional swelling*). Esta nova substância, entretanto adicionada à pré-emulsão, apresenta normalmente propriedades semelhantes às de um monómero vinílico (Ugelstad, Berge e Ellingsen, 1992).

A fig. 5.1 ilustra a diferença entre o método de mini-emulsão e o método de difusão por inchamento.

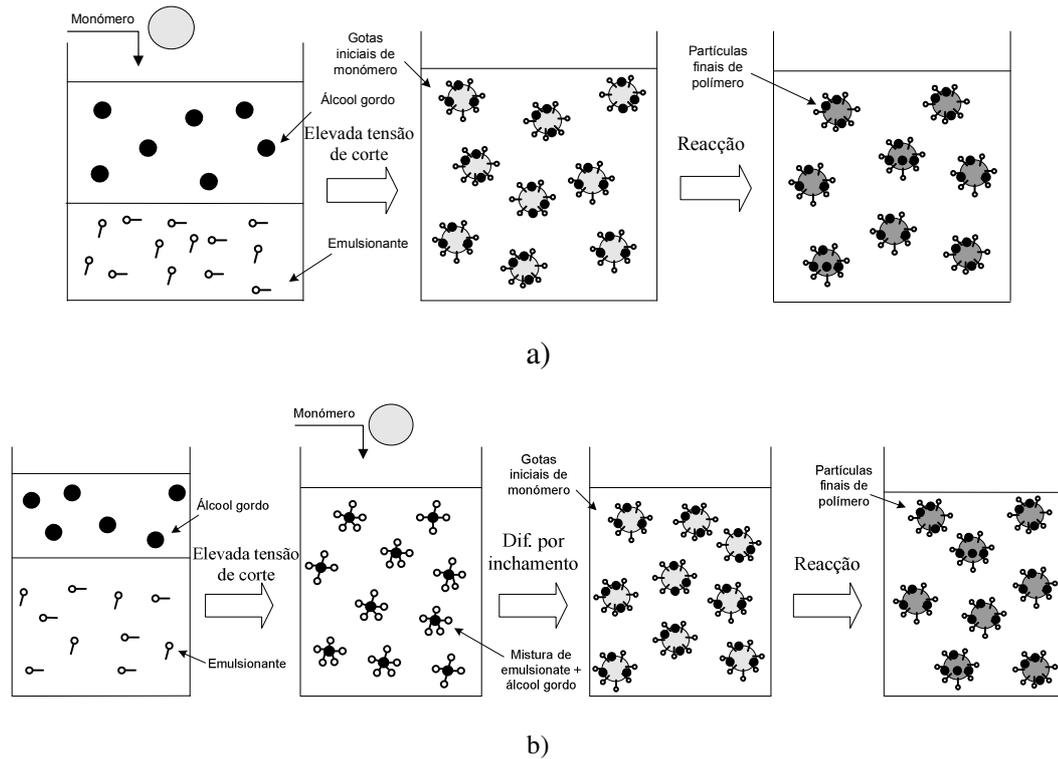


Figura 5.1: Representações esquemáticas de procedimentos prévios ao processo de polimerização em emulsão: a) Método de mini-emulsão seguida da reacção de polimerização, b) Método de difusão por “inchamento” seguido pela reacção de polimerização.

Na sequência de inúmeros estudos publicados acerca da utilização de ambos os métodos, as conclusões fundamentais baseiam-se sempre na importância das condições de homogeneização, concentração e tipo de emulsionantes usados na estabilidade e propriedades da dispersão final (Sæthre, Preben e Ugelstad, 1995; Ugelstad, Mørk e Kaggerud, 1980).

De salientar que, na sequência do método proposto por Ugelstad (*diffusional swelling*), não foi usada neste trabalho uma homogeneização intensiva dos emulsionantes recorrendo a uma elevada tensão de corte. Ao invés, foi apenas adoptada uma pré-mistura aquosa dos emulsionantes a uma temperatura acima da fusão do álcool cetílico ($>49^{\circ}\text{C}$). Ou seja, manteve-se um procedimento simplificado de homogeneização, o qual, no caso de *scale-up* industrial, será de rápida implementação, com um reduzido investimento em equipamento e alterações no processo de fabrico.

5.2 Trabalho Experimental

Materials:

- Água Desionizada (DW): Utilidade industrial fornecida por CIRES, S.A. (condutividade $< 10 \mu\text{S m}^{-1}$).
- Cloreto de vinilo: Fornecido por Shin-Estu Chem. B.V., pureza de 99% (m/m) (Determinado por Cromatografia gasosa). Laurato de Amónio (AL) produzido a partir da reacção de neutralização de ácido láurico (pureza min. 99% C_{12}) e uma solução aquosa de hidróxido de amónio (concentração de 20% m/m).
- Emulsionantes: Produtos comerciais produzidos e fornecidos por Cognis Iberia S.A: Lauril-sulfato de Sódio (SLS), Octil-sulfato de sódio (SOS) e Álcool cetílico (CA) (pureza min. 95% C_{16}).
- Iniciador: Persulfato de amónio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ (pureza min. 99%) produzido e fornecido por Brenntag Iberia.

Procedimento:

De acordo com o indicado no Capítulo 4 (sub-capítulo 4.2), para o mesmo arranjo experimental do reactor piloto de 5L com agitador do tipo âncora (fig. 4.2).

Receita:

Na tabela 5.1 encontram-se sistematizadas as condições de polimerização em emulsão utilizadas ao longo do estudo. Foi adoptada uma *receita* convencional em operação semi-contínua com a carga inicial de água (DW), tensioactivo aniónico e um co-emulsionante, estes últimos, com dosagens variáveis e com a possibilidade de serem adicionados conjuntamente de acordo com um procedimento de pré-mistura (*pré-mix*). Após o término do primeiro passo, é efectuada a adição de monómero e tensioactivo aniónico em mais dois passos reaccionais subsequentes. De salientar que as variáveis mais importantes são: a quantidade inicial de emulsionante e co-emulsionante, assim como a aplicação (ou não) do procedimento de *pré-mix*.

Tabela 5.1: *Receita* de Polimerização (3 passos).

Tpoly: 51,5°C		200 rpm
Pré-carga		Massa, g
DW		1650
NH ₄ (S ₂ O ₈) ₂		3,2
Emulsionante		Variável
Co-emulsionante		Variável
Pre-mix	Sim\Não	---
Passo 1		
VCM		366
Passo 2		
VCM		366
Emulsionante		4,0
Passo 3		
VCM		366
Emulsionante		4,6

O procedimento de pré-mistura (*pré-mix*) dos emulsionantes consiste em aquecer previamente a solução aquosa de tensoactivo aniónico (5% m/m) até 51°C e na adição lenta do álcool cetílico no estado líquido (após fusão) à mesma temperatura. A mistura é mantida com um agitador magnético a rodar a baixa velocidade durante 30 min. Antes da introdução desta mistura no reactor, é adicionada a quantidade de iniciador (NH₄(S₂O₈)₂) prevista na *receita* (tabela 5.1).

Determinação da Distribuição de Tamanhos de Partícula

De acordo com os parâmetros e conceitos já indicados no Capítulo 4 (sub-capítulo 4.2) do método de difracção laser (LDS).

Microscópio de Transmissão Electrónica (Transmission Electron Microscopy -TEM)

As amostras de látex obtidas no final da polimerização foram previamente diluídas com água destilada e aplicadas na forma de *spray* numa grelha de amostragem apropriada. Esta, por sua vez, foi introduzida no microscópio electrónico da marca JEOL JEM-100S para observação directa, selecção e recolha de imagens (micrografias).

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Efeito da dosagem do co-emulsionante e do procedimento de *pré-mix* na distribuição de tamanhos de partícula.

De modo a estabelecer uma base de comparação, foram realizados sete ensaios com o aumento progressivo do co-emulsionante (CA), mantendo a dosagem inicial do laurato de amónio (AL), conforme indicado na tabela 5.2. A receita adoptada na tabela 5.1, manteve a quantidade total de

VCM (1100g), de acordo com três passos reaccionais. Nos ensaios iniciais, designados por B1 e B2, não foi realizado o procedimento de *pré-mix* dos emulsionantes, ao invés, nos ensaios B3 a B7, o *pré-mix* foi adoptado, com a conseqüente carga conjunta de emulsionantes e iniciador.

Tabela 5.2: Condições operatórias e principais resultados com diferentes dosagens de co-emulsionante.

	unid.\ensaio	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
VCMt	g	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
Nº Passos	--	3	3	3	3	3	3	3
AL (Passo 1)	g	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24	2,24
CA (Passo 1)	g	--	2,24	2,24	6,73	11,22	17,95	22,44
CA:AL	---		1,00	1,00	3,00	5,00	8,00	10,00
Pré-mix	---	---	Não	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
d_{50}	nm	229	287	276	237	235	447	581
$d_{3,2}$	nm	236	292	298	311	315	421	588
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	--	0,590	0,590	0,583	1,858	1,784	1,055	0,409
DTP	--	Monomodal	Monomodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Bimodal	Monomodal
$N_p \cdot 10^6$	$N_p \cdot g^{-1}$	104,4	55,1	51,9	45,6	43,9	18,4	6,8
As	$m^2 \cdot g^{-1}$	18,3	14,8	14,5	13,8	13,7	10,2	7,3

O ensaio B1 representa a amostra de referência já estudada no Capítulo 4, onde se usou uma receita convencional com um tensoactivo aniónico (AL), com uma concentração acima da respectiva cmc, de modo a produzir uma DTP monomodal com um diâmetro médio na ordem dos 230 nm. Nos ensaios B2 e B3, mantendo a concentração de AL, foi introduzido o co-emulsionante (CA) na mesma proporção mássica. No entanto, ao contrário de B2, em B3 foi aplicado o procedimento de *pré-mix*.

Como informação adicional, refira-se que a concentração inicial de AL na fase aquosa em B1 é da ordem de $1,31 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, ou seja, ligeiramente superior à respectiva cmc ($1,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Este facto acaba por condicionar a predominância de um mecanismo de nucleação do tipo micelar no primeiro passo reaccional o que, conseqüentemente, justifica o tipo de DTP unimodal que foi produzido com um valor de N_p muito elevado.

Com o mesmo doseamento de CA em B2 e B3, a aplicação de *pré-mix* em B3 acabou por produzir uma DTP do tipo bimodal. Este resultado indica a importância daquele procedimento para a estabilização de algumas gotas de monómero, proporcionando desta forma a nucleação e, conseqüentemente, a obtenção de partículas finais de polímero com tamanho superior. Esta diferença encontra-se bem patente nos gráficos da DTP apresentados na fig. 5.2, onde se observa uma pequena diferença na DTP entre B1 e B2, com uma nova moda de tamanhos detectada em B3 (registada também na tabela 5.2).

Dadas as dificuldades na medição do tamanho das gotas iniciais de monómero dispersas na fase aquosa, as teorias apresentadas por Ugelstad (Ugelstad, Mørk e Hansen, 1981) podem ser aplicadas na justificação destes resultados, nomeadamente a existência de um processo de difusão do monómero para os agregados de emulsionante e co-emulsionante (*diffusional*

swelling). Também, dado que não foi realizada uma intensa homogeneização dos emulsionantes e com a conseqüente divisão em gotículas de pequeno diâmetro, poderá ter ocorrido uma migração do álcool gordo (CA) para as gotas de monómero, estabilizando as mesmas e, assim, proporcionando a captura de radicais da fase aquosa para o processo de nucleação. No entanto, dado que foi aplicado um procedimento de *pré-mix*, parece mais consistente considerar o mecanismo de transporte do monómero (*diffusional swelling*) aquando do início da polimerização.

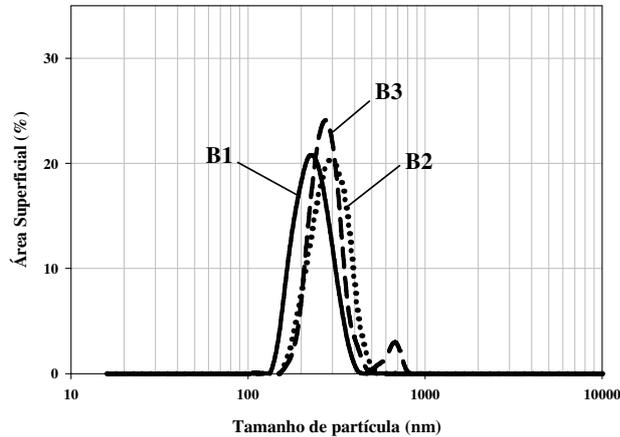


Figura 5.2: DTP dos ensaios B1 (referência), B2 (CA/AL=1, sem *pré-mix*) e B3 (CA/AL=1, com *pré-mix*).

Considerando o tipo de DTP obtido com o procedimento de *pré-mix*, nos ensaios posteriores (B4 a B7), o rácio CA:AL foi progressivamente alterado, mantendo o doseamento inicial de AL e aumentando o de CA. Nos resultados apresentados na tabela 5.2, verifica-se também o aumento progressivo do diâmetro $d_{3,2}$, com a conseqüente diminuição na área específica do polímero (A_s) e de N_p . Nas amostras resultantes dos ensaios B3 a B6, a DTP manteve-se bimodal, indicando a importância do emulsionante AL na nucleação micelar e, conseqüentemente, na formação da primeira moda de tamanhos, verificando-se também um efeito progressivo (de B4 a B6) do co-emulsionante na formação de uma segunda moda de tamanhos cada vez mais relevante (fig. 5.3 a)).

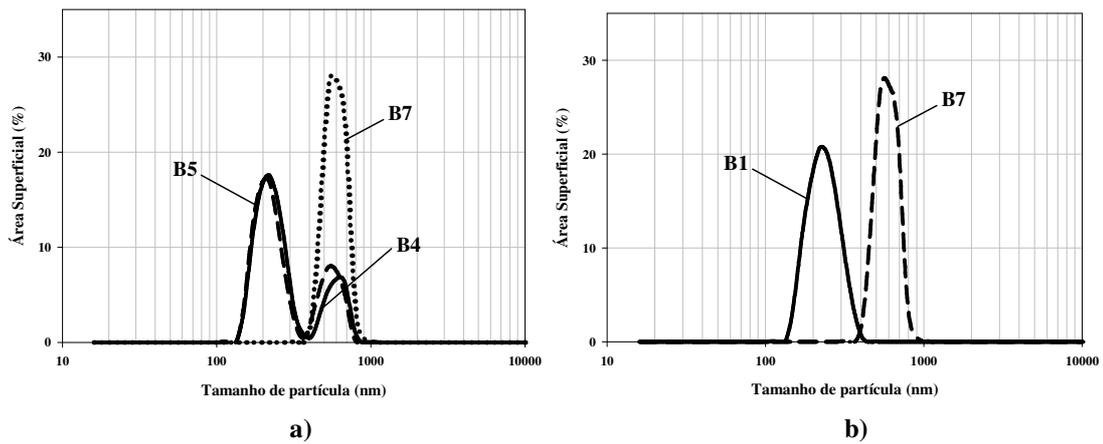


Figura 5.3: DTP dos ensaios de: a) B4 (CA\AL= 3), B5 (CA\AL= 5) e B7 (CA\AL= 10); b) B1 (referência) e B7.

Tal como está patente na fig. 5.3b), com o aumento na dosagem de CA em B7 num rácio mássico de 10 (em relação ao AL), é obtida uma nova DTP monomodal com um d_{50} na ordem de 581 nm, ou seja, mais de 2,5 vezes o tamanho médio da amostra de referência B1 (229 nm). Assim, o efeito do emulsionante aniónico conseguiu ser minimizado com uma elevada quantidade de CA no sistema, reduzindo desta forma o número de partículas no final da reacção (N_p).

As micrografias obtidas no microscópio de transmissão electrónica (TEM) e apresentadas na fig. 5.4, confirmam os resultados obtidos na DTP (figuras 5.2 e 5.3). Tendo como base a distribuição monomodal em B1, observa-se o aparecimento de uma segunda moda de tamanhos em B3 e, novamente, uma distribuição monomodal em B7 com diâmetro médio superior. Também se verifica uma redução no número de partículas de polímero o que, novamente, sugere uma diminuição da nucleação micelar em prol da nucleação nas gotas de monómero, conduzindo à obtenção de partículas com tamanho superior.

Perante o exposto, será de salientar novamente que, tais resultados foram obtidos apenas com recurso a uma simples mistura prévia do emulsionante e co-emulsionante.

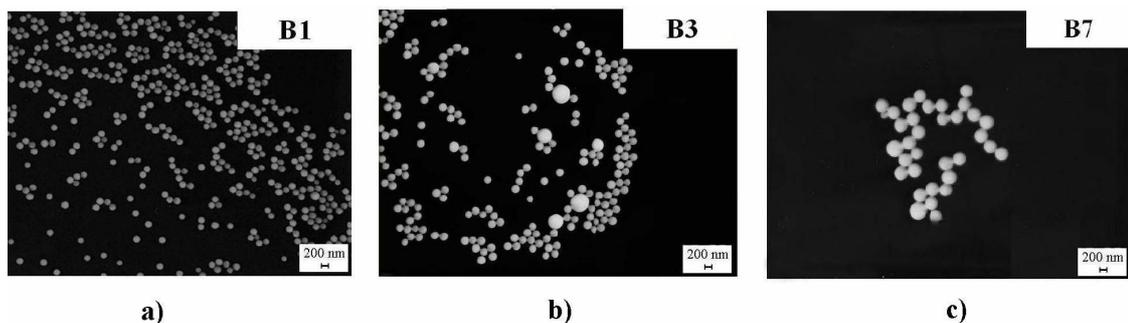


Figura 5.4: Micrografias de látex obtidas por TEM com uma ampliação de 7000x: a) B1, b) B3 e c) B7.

5.3.2 Efeito do rácio emulsionante: co-emulsionante na DTP

A partir dos resultados apresentados na tabela 5.2 e do efeito do CA sobre a DTP final, foi efectuado um novo estudo que teve como objectivo investigar a influência da variação do rácio CA:AL. Para este efeito, manteve-se a dosagem inicial de CA (2,24 g) reduzindo a quantidade de AL até ao mínimo necessário para manter emulsionado o CA aquando do procedimento de *pré-mix*.

Na tabela 5.3 encontram-se sistematizados os ensaios levados a cabo, nos quais o rácio de CA:AL foi aumentando progressivamente nos ensaios B8 a B10, passando de 1,33 a 4.

Tabela 5.3: Condições operatórias e principais resultados com diferentes rácios de CA:AL.

	unid.\ensaio	B8	B9	B10
VCMt	g	1100	1100	1100
Nº Passos	--	3	3	3
AL (Passo 1)	g	1,68	1,12	0,56
CA (Passo 1)	g	2,24	2,24	2,24
CA:AL	---	1,33	2,00	4,00
Pré-mix	---	Sim	Sim	Sim
d₅₀	nm	234	241	626
d_{3,2}	nm	273	332	633
(d₉₀-d₁₀)/d₅₀	--	1,246	1,737	0,402
DTP	--	Bimodal	Bimodal	Monomodal
Np.10⁶	Np.g ⁻¹	67,5	37,5	5,4
As	m ² .g ⁻¹	15,8	13,0	6,8

Comparando com os resultados da tabela 5.2, mantendo a dosagem de CA, a diminuição na concentração inicial de AL, levou à produção de uma DTP do tipo bimodal. Do ensaio B8 para B9, verifica-se um aumento no d₅₀ e d_{3,2} e uma diminuição de N_p. Ora, estes resultados indicam uma contribuição progressiva da segunda moda de tamanhos, com a consequente redução na As e maior variância na DTP, traduzida pelo parâmetro (d₉₀-d₁₀)/d₅₀.

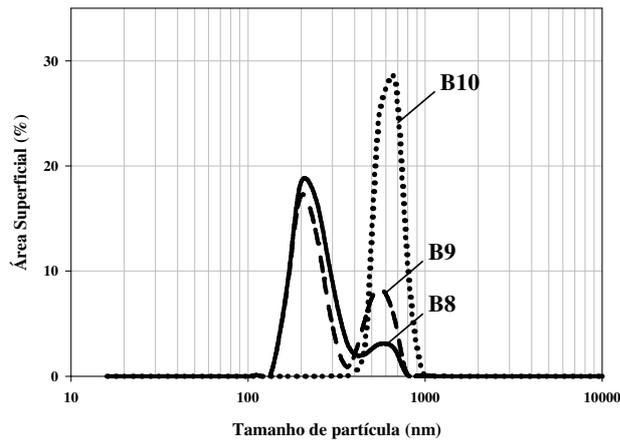


Figura 5.5: DTP dos ensaios B8 (CA:AL= 1,33), B9 (CA:AL= 2) e B10 (CA:AL= 4).

A redução na concentração inicial de AL, parece incrementar o efeito do co-emulsionante com a consequente redução da nucleação micelar. Comparando os resultados desta segunda série de ensaios com os o ensaio B7 (tabela 5.2), fica patente a possibilidade de obtenção de uma DTP monomodal com uma dosagem muito inferior de CA, desde que, tal como atestado em B10, seja diminuída a quantidade de AL.

Esta conclusão fica demonstrada nos resultados dos ensaios B7 e B10 (fig. 5.3b e fig 5.5), nos quais, com uma quantidade muito diferente de CA, foi alcançado o mesmo tipo de DTP (monomodal) com diâmetros medios muito semelhantes.

As diferenças nas DTP estão novamente comprovadas pelas micrografias apresentadas na fig. 5.6. De facto, é possível passar de uma distribuição bimodal para uma nova distribuição monomodal, através da optimização do rácio CA:AL.

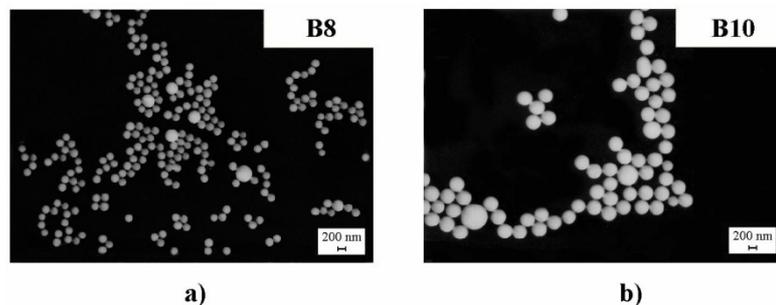


Figura 5.6: Micrografias representativas de amostras de látex com uma ampliação de 7000x: a) B8 e b) B10.

5.3.3 Efeito do tipo de emulsionante aniónico na DTP

Atendendo aos resultados obtidos nas séries de ensaios anteriores, foram realizados seis novos ensaios de modo a investigar o efeito do tipo de tensoactivo aniónico nas DTP obtidas, em quatro das quais foram aplicadas condições de *pré-mix* com CA. Assim, foram utilizados os lauril-sulfato de sódio (SLS) e o octil-sulfato de sódio (SOS) como representantes de emulsionantes com valores de cmc bastante distintos.

Dos resultados da tabela 5.4, torna-se possível concluir que a utilização de lauril-sulfato de sódio (SLS), com uma cmc na ordem de $0,38 \text{ g.dm}^{-3}$, promove o mecanismo de nucleação micelar, já que com aquele emulsionante não se verifica o aparecimento de partículas de maior dimensão. De facto, de B11 para B12, o d_{50} regista um pequeno aumento (103 para 110 nm), com um alargamento generalizado da DTP em B12. Com o incremento da concentração relativa de CA em B13, a DTP permanece alargada, registando-se um aumento do d_{50} e $d_{3,2}$. As DTP's obtidas naqueles ensaios diferem bastante das observadas com o emulsionante AL, não se conseguindo produzir partículas de uma dimensão significativamente superior à de referência B11 ($d_{50} = 103 \text{ nm}$, fig. 5.7).

Tabela 5.4: : Condições operatórias e principais resultados com novos emulsionantes aniónicos (SLS e SOS) e diferentes rácios com CA.

	unid.\ensaio	B11	B12	B13	B14	B15	B16
VCMt	g	1100	1100	1100	1100	1100	1100
Nº Passos	--	3	3	3	3	3	3
SLS (Passo 1)	g	2,24	1,12	0,56	--	--	---
SOS (Passo 1)	g	--	--	--	2,24	1,12	0,56
CA (Passo 1)	g	--	2,24	2,24	--	2,24	2,24
CA:SLS (SOS)	---	--	2	4	--	2	4
Pré-mix	---	---	Sim	Sim	---	Sim	Sim
d_{50}	nm	103	110	178	614	658	736
$d_{3,2}$	nm	109	156	202	623	662	750
$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	--	0,833	1,834	1,449	0,390	0,384	0,399
DTP	--	Monomodal	Bimodal	Monomodal	Monomodal	Monomodal	Monomodal
$Np \cdot 10^6$	$Np \cdot g^{-1}$	1059,9	361,6	166,5	5,7	4,7	3,3
As	$m^2 \cdot g^{-1}$	39,5	27,6	21,3	6,9	6,5	5,7

Aquando da utilização do emulsionante SOS, com uma cmc na ordem dos 16 g.dm^{-3} , verifica-se apenas uma pequena diferença no tipo de DTP obtida nos ensaios B14 a B16 (fig. 5.7b)). Parece pois evidente, que não havendo condições para formação de micelas, o funcionamento da mistura de emulsionantes será mais efectivo na produção de partículas de tamanho superior. Nas DTP da fig. 5.7 e nas micrografias de TEM da fig. 5.8, estas conclusões estão bem patentes,

quer na utilização de SLS, com a produção de um número elevado de pequenas partículas (figs. 5.8a) e b)), quer na utilização de SOS, com uma DTP apertada e com diâmetros médios elevados (fig. 5.8 c)).

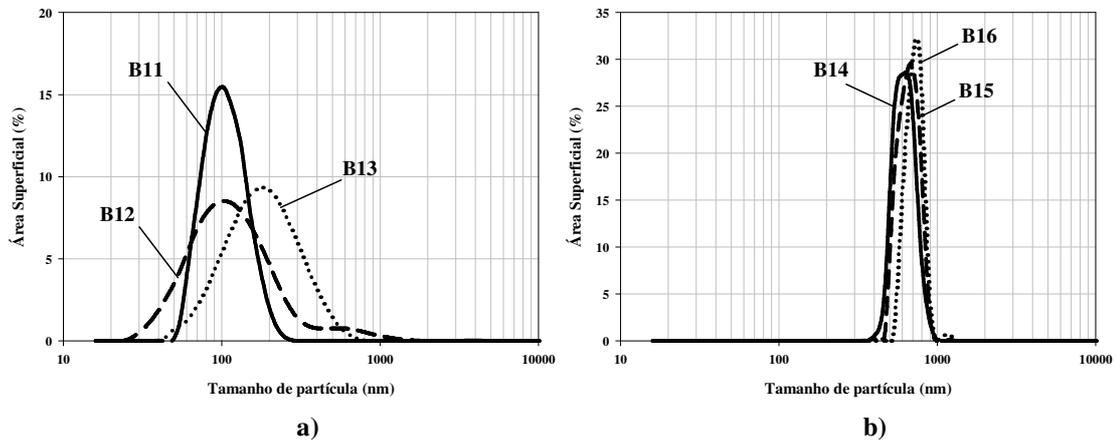


Figura 5.7: DTP dos ensaios: a) B11 (referência com SLS), B12 (CA:SLS= 2) e B13 (CA:SLS= 4); b) B14 (referência com SOS), B15 (CA:SOS= 2) e B16 (CA:SOS= 4).

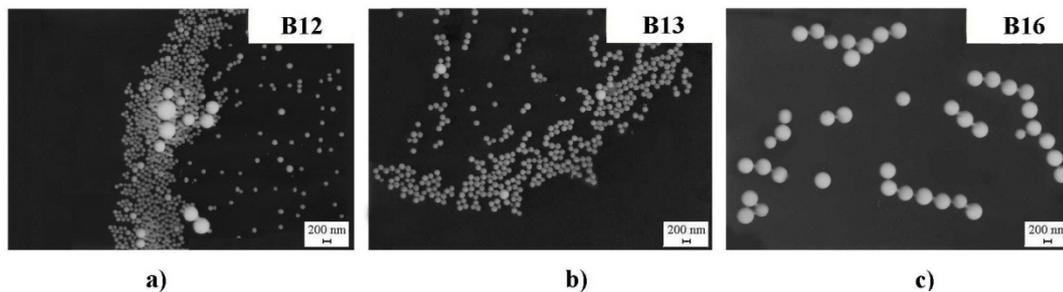


Figura 5.8: Micrografias representativas de amostras de látex com uma ampliação de 7000x: a) B12, b) B13 e c) B16.

Em suma, quanto menor a cmc do emulsionante aniónico, maior será a predominância do mecanismo de nucleação micelar na fase aquosa, ocorrendo a produção de um elevado número de partículas de tamanho reduzido. De facto, comparando a utilização de SLS com AL, foi possível produzir com AL partículas com um tamanho médio muito superior à respectiva referência (B1). Ao invés, com SLS, a nucleação micelar persistiu como mecanismo predominante, mantendo de forma genérica o tipo de DTP, com uma elevada área superficial específica (A_s).

No caso do SOS, a não predominância de estruturas micelares, conduziu apenas a um pequeno efeito do co-emulsionante, logo a passagem de um mecanismo de nucleação homogénea em

B14 para a nucleação nas gotas de monómero em B15 e B16, não se traduziu em grandes diferenças no tipo de DTP obtidas.

5.4 Conclusão

Tal como referido inicialmente, o controlo da distribuição de tamanhos na polimerização em emulsão de cloreto de vinilo desempenha um papel fundamental na definição das características da dispersão aquosa de partículas (látex), assim como das propriedades do produto final.

Os resultados apresentados neste capítulo permitiram consolidar um maior conhecimento na adaptação de uma técnica não convencional de polimerização em emulsão. Também, dada a relativa simplicidade na implementação do procedimento de *pré-mix*, a obtenção de DTP's com diâmetros médios superiores a 600 nm afigura-se como rapidamente viável a nível industrial. Acresce o facto de, dependendo da mistura e rácio de emulsionantes usados, ser possível obter uma DTP do tipo bimodal sem recurso à técnica convencional de utilização de “semente”. Obviamente, durante o *scale-up* da nova técnica para o nível industrial, serão necessários ensaios preliminares de reprodutibilidade e robustez para aferir o seu desempenho.

Atendendo às diferenças no comportamento obtido na utilização dos diferentes emulsionantes aniónicos, é possível afirmar a elevada dependência das propriedades destes na mistura com o co-emulsionante nas DTP finais do látex. Dependendo das características desejadas para o produto final, com a eventual variação do tipo de emulsionante, a manipulação da DTP a partir da técnica de *pré-mix* deverá ser sempre objecto de um estudo prévio para determinação da quantidade óptima de co-emulsionante e previsão do comportamento do processo, quanto à DTP do polímero final.

Bibliografia

- Azad, A., Fitch, R.M. e Ugelstad, J. (1976). “Emulsification and Emulsion Polymerization using Cationic Surfactants and Long Chain Fatty Alcohols”, *ACS Symposium Ser.*, 24, 1.
- Cadries, P., Zekol, H. (1994). “Process for the Production for Multimodal Latices of Vinyl Chloride Polymers”, US patent 5,300,551. Solvay. 5 de Abril de 1994
- El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (1997). “Features of Emulsion Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 38–55, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- Landfester, K. (2001). “Polyreactions in Miniemulsions”, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 896–936.
- Hansen, F.K. e Ugelstad, J. (1978). “Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. I. A Theory for Homogeneous Nucleation”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 16, 1953–1979.
- Higuchi W.I. e Misra, J. (1962). “Physical Degradation of Emulsions Via the Molecular Diffusion Route and the Possible Prevention Thereof”, *Journal Pharmaceutical Sciences*, 51, 459–466.
- Nakajima, N. e Harrel, E.R. (2001). “Rheology of PVC Plastisol: Particle Size Distribution and Viscoelastic Properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 238, 105–115.
- Sæthre, B., Preben, C. M. e Ugelstad, J. (1995). “Preparation of Poly(vinyl Chloride) Latexes by Polymerization of Stabilized Monomer Droplets”, *Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 33, 2951–2959.
- Ugelstad, J., El-Aasser, M.S. e Vanderhoff, J.W. (1973). “Emulsion Polymerization: Initiation of Polymerization in Monomer Droplets”, *Journal of Polymer Science, Polymer Letters*, 11, 503–513.
- Ugelstad, J., Mørk, P. C. e Kaggerud, K.H. (1980). “Swelling of Oligomer-Polymer Particles. New Methods of Preparation of Emulsions and Polymer Dispersions”, *Advances In Colloid and Interface Science*, 13, 101–140.

Ugelstad, J., Mørk, P. C., Hansen, F.K., Kaggerud, K.H. e Ellingsen, T. (1981). “Kinetics and Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization”, *Pure and Applied Chemistry*, 53, 323–363.

Ugelstad, J., Berge, A., Ellingsen, T. (1992), “Preparation and Application of New Monosized Polymer Particles”, *Progress in Polymer Science*, 17, 87–161.

Ugelstad, J., Mørk, P. C. e Berge, A. (1997). “Vinyl Chloride Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 590–618, 1997, John Wiley and Sons, New York, EUA.

**Secção III. Polimerização em Emulsão:
Efeito do Tipo de Emulsionante na
Viscosidade dos Plastisóis e na Qualidade
de Espumas Vinílicas**

CAPÍTULO 6

Efeito do Tipo de Emulsionante na Viscosidade dos Plastisóis e na Qualidade de Espumas Vinílicas

A secção anterior versou a procura de novas condições de polimerização do cloreto de vinilo em emulsão. Em particular, no Capítulo 4 estudou-se a utilização de vários tipos de emulsionantes aniónicos e o respectivo efeito na distribuição de tamanhos de partícula de polímero.

No Capítulo 2 (secção 2.5.2) foi realizada uma abordagem sucinta aos métodos de transformação e aplicações finais do poli(cloreto de vinilo) produzido pelo processo de emulsão. Assim, de forma a complementar aos estudos levados a cabo nos capítulos anteriores, o presente capítulo tem como objectivo apresentar, numa primeira fase, o efeito da utilização de três emulsionantes aniónicos na viscosidade do plastisol e, numa segunda fase no processamento dos plastisóis num tipo particular de aplicação, designadamente em espumas tipicamente usadas em isolamentos acústicos e térmicos, revestimentos e amortecedores de impacto (Sarvetnick, 1972).

6.1 Âmbito

O poli(cloreto de vinilo) produzido pelo processo de emulsão insere-se na gama dos polímeros de dispersão (Shah e Poledna, 2005). O polímero, normalmente na forma de um pó, é sujeito a uma mistura prévia com um plastificante, dando origem a uma suspensão, vulgarmente denominada por Pasta ou Plastisol (Alsopp e Vianello, 2003; Sarvetnick, 1972).

Na selecção do tipo de polímero de dispersão, existe um conjunto de características básicas que o respectivo produtor deverá conhecer, nomeadamente: a distribuição de pesos moleculares, distribuição de tamanhos de partícula (incluindo a fracção e dimensão de aglomerados) e tipo e quantidade dos emulsionantes presentes na superfície das partículas. Tais características irão influir sobre as propriedades do plastisol e, conseqüentemente, sobre os parâmetros de qualidade do produto final (Alsopp e Vianello, 2003; Sarvetnick, 1972).

Na literatura especializada, é possível aceder a algumas formulações de base para uma dada aplicação (Sarvetnick, 1972; Hoffman e Garcia, 1981; Nakajima e Harrell, 2004). No entanto, o conhecimento específico das características do polímero, assim como de todos os parâmetros da formulação do plastisol, é normalmente mantido dentro da propriedade industrial ou do estrito conhecimento dos intervenientes no processo de desenvolvimento.

O processo de produção industrial do PVC em emulsão encontra-se descrito no Capítulo 2 (secção 2.4). Após a reacção de polimerização e processo de secagem, o polímero encontra-se sob a forma de um pó muito fino, com uma distribuição de tamanhos de partícula da ordem de 0,1 a 15 μm (Nakajima e Harrell, 2001; Sarvetnick, 1972). As partículas de maior dimensão constituem, normalmente, agregados de partículas formados aquando da secagem do látex (Burgess, 1982).

Recorrendo às técnicas micrográficas, torna-se possível observar o arranjo das partículas de polímero no látex e o tipo de agregados existentes na distribuição do pó seco. A título de exemplo, são apresentadas na fig. 6.1 micrografias de um látex com uma distribuição bimodal (fig. 6.1a)) e do pó correspondente (fig. 6.1b)).

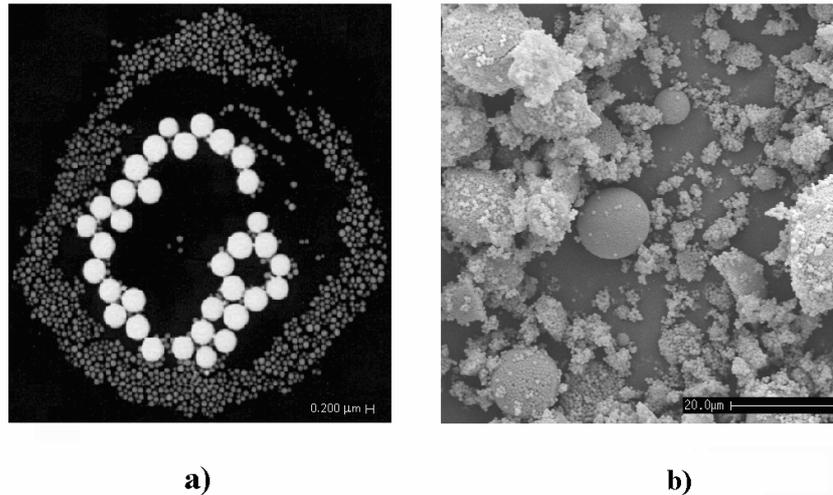


Figura 6.1: a) Imagens de látex, com distribuição de tamanhos de partícula bimodal (ampliação 2100X), obtidas por microscópio de transmissão electrónica (TEM); b) Imagens de polímero de emulsão após processo de secagem “flash” (ampliação 1000X), obtidas por microscópio electrónico de varrimento (SEM) (cortesia da CIRES, S.A.).

Os plastisóis são normalmente produzidos com recurso a equipamentos dinâmicos, onde são misturados o(s) polímero(s) e o(s) plastificante(s). De acordo com a formulação adoptada, poderão ser adicionados outros compostos, tais como: pigmentos (cor), protectores UV, carga (“filler”) e estabilizantes térmicos.

Após este processo inicial, seguir-se-á a aplicação da referida dispersão sobre um suporte ou substrato, que servirá como veículo de transporte para um forno onde, recorrendo a temperaturas na ordem dos 180~200°C, o polímero sofrerá gelificação e fusão (Nakajima e Harrell, 2001). O processo de gelificação está relacionado com a dissolução do polímero (fase dispersa) no plastificante (fase contínua), com a conseqüente formação de um gel. Algumas publicações indicam a presença de estruturas micro-cristalinas do polímero responsáveis pelas propriedades mecânicas do fluido (Garcia e Marcilla, 1988; Nakajima, Yavornitzky, Roche e Harrel, 1986). O processo contíguo de fusão, consiste na destruição da estrutura micro-cristalina e na formação de um estado homogéneo da pasta (Sarvetnick, 1972). A fase final do processamento compreende o arrefecimento e o acabamento do produto final (referido na secção 2.5.2).

O estudo do comportamento reológico dos plastisóis é normalmente dividido em dois campos distintos. O primeiro refere o plastisol enquanto suspensão a ser aplicada sobre o suporte, ao qual está normalmente associada uma tensão de corte, tal como no processo típico de endução ou de moldagem rotacional. O segundo, debruça-se sobre as alterações na reologia durante os processos de fusão e gelificação.

Neste trabalho tratar-se-á apenas do comportamento reológico do plastisol, designadamente a determinação da sua viscosidade de acordo com um método de ensaio usado como instrumento de controlo de qualidade na empresa CIRES, S.A.. Em paralelo, é apresentado no Apêndice A um estudo mais detalhado do comportamento reológico e viscoelástico de cada um dos plastisóis, em correlação com o tipo de distribuição de tamanhos de partícula verificado no pó e no próprio plastisol. Também, no Apêndice C é apresentada uma revisão sucinta dos tipos de plastificantes e dos mecanismos de plastificação do poli(cloreto de vinilo) de forma a uma melhor compreensão dos assuntos tratados no âmbito do presente trabalho.

No estudo do comportamento reológico dos plastisóis existe uma particularidade relacionada com a variação da sua viscosidade com o tempo. Isto é, após a preparação da pasta, a viscosidade, para uma determinada velocidade de corte, aumenta com o tempo. Esta característica, normalmente referenciada como “envelhecimento” (“aging”), depende genericamente de vários factores, tais como: características do polímero, tipo e concentração do plastificante e temperatura da mistura (Hoffman e Garcia, 1981; Nakajima e Harrell, 2001; Nakajima e Harrell, 2004). Na prática corrente industrial, o tempo entre a preparação e a aplicação do plastisol poderá variar entre 1 a 2 dias, podendo alcançar até cerca de 7 dias (Barroso, Duarte, Couto e Maia, 2007; Nakajima e Harrell, 2005; Rasteiro, **Tomás**, Ferreira e Figueiredo, 2009). No Apêndice A esta problemática é novamente retomada mediante as diferenças no comportamento reológico dos plastisóis observado ao longo de um determinado horizonte temporal.

De acordo com os objectivos enunciados para o presente capítulo, após a preparação e caracterização dos plastisóis, seguiu-se a produção de amostras de espumas. De forma a uma melhor compreensão da técnica utilizada, faz-se, de seguida, uma revisão sucinta relativa à produção de espumas a partir de plastisóis.

Segundo Sarvetnick (1972), as espumas vinílicas podiam ser obtidas por agitação mecânica intensa do polímero misturado com emulsionantes que, quando correctamente seleccionados, tornavam possível a produção de células uniformes através da sustentação do ar no interior do plastisol (Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006). No entanto, a complexidade normalmente associada aos equipamentos mecânicos, levou ao desenvolvimento posterior de métodos de produção de espumas por via química, utilizando para o efeito compostos químicos misturados na pasta que, durante o processo de fusão, se decompunham rapidamente com a consequente libertação de um gás. Tais compostos, são normalmente designados por agentes expansores (“blowing agents”), sendo preferencialmente seleccionados de modo a que o gás produzido seja inodoro e não tóxico. Apesar de na literatura se encontrarem muitos compostos químicos

classificados como agentes expansores, a selecção industrial imposta ao longo do tempo pela melhor performance, custo e facilidade de utilização, acabou por determinar uma lista muito restrita. A título de exemplo, entre os agentes expansores inorgânicos, destacam-se o Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO_3) e o Borohidreto de Sódio (NaBH_4); nos agentes expansores de natureza orgânica, são muito comuns o 2,2-Azobisisobutironitrilo (AIBN) e a 1,1-Azobisformamida, vulgo Azodicarbonamida (ABFA) (Sarvetnick, 1972). Este último, é muito frequente quer em trabalhos de investigação (Bergounhon e Ernst, 1999; Thomas e Harvey, 1999; Høvic, 1985; Renshaw, 1976; Sarvetnick, 1972).

A Azodicarbonamida (ABFA) é um composto estável à temperatura ambiente, mas a cerca de 215°C decompõe-se com a libertação de N_2 (cerca de 60% (v/v)), CO_2 , CO e NH_3 (Thomas e Harvey, 1999). Conjuntamente com este composto, normalmente são usados sais de zinco ou de cálcio que, actuando com estabilizantes térmicos do PVC, têm um efeito catalítico sobre a decomposição da ABFA (Renshaw, 1976; Sarvetnick, 1972) e são vulgarmente designados por “Kikers”.

Após a preparação cuidada do plastisol, com a dispersão homogénea de todos os componentes, segue-se a sua aplicação sobre o suporte e o transporte para o forno. Aqui, por efeito da elevada temperatura, verifica-se a decomposição do agente expansor, em simultâneo com a gelificação e fusão do polímero misturado com o plastificante. A formação das células de gás é acompanhada por processos de transformação complexos na massa circundante, pelo que o controlo da morfologia da espuma (artigo final) tem normalmente uma sincronização com as condições processuais do polímero (Bergounhon e Ernst, 1999).

Na literatura referenciada ao longo do texto, em particular Sarvetnick (1972), Bergounhon e Ernst (1999) e Thomas e Harvey, (1999), é possível aceder a mais informações e dados sobre as condições específicas de produção de espumas a partir de plastisóis.

Na tabela 6.1 estão indicadas algumas propriedades de polímeros (para dispersão) e a sua correlação, por grau de relevância, com os factores de qualidade do plastisol e do respectivo produto final. Estes dados realçam a importância do tipo e da quantidade de emulsionante, presente na superfície das partículas, sobre a maioria das propriedades da pasta e, conseqüentemente, sobre a qualidade do artigo final.

Tabela 6.1: Influência qualitativa de algumas propriedades do polímero nas características do plastisol e do produto final (Alsopp e Vianello, 2003; Sarvetnick, 1972).

Características do plastisol e do produto final	Efeitos das Propriedades do Polímero ^{a)}			
	Peso molecular	Tamanho médio de partícula	Distribuição dos tamanhos de partícula	Tipo e quantidade de emulsionante
Formação da pasta		F	F	F
Viscosidade do plastisol		F	F	F
Libertação de ar				F
Gelificação	M	M	M	F
Fusão	F			
Propriedades mecânicas	F			
Brilho		F	M	
Transparência		F		F
Formação de espuma		M		F
"Fogging" (Quant. de voláteis)	F			F
Resistência à água				F

^{a)} M = efeito moderado; F = efeito forte

Na prática industrial, os produtores de polímero classificam os diferentes produtos (“grades”) de acordo com a aplicação para a qual se destinam. Este tipo de organização levou, ao longo do tempo, à existência de determinadas propriedades estandardizadas no mercado e comuns na maioria dos produtores do polímero. Assim, face a uma determinada aplicação, o produtor detém, normalmente, o conhecimento técnico adequado para indicar o tipo de polímero com as características mais adequadas.

No entanto, até ao momento na literatura, não existe qualquer estudo publicado onde se tente correlacionar o tipo de emulsionante com a qualidade das espumas obtidas a partir de plastisóis.

6.2 Trabalho Experimental

O trabalho experimental realizado abrange, numa primeira fase, a polimerização do VCM em emulsão com a utilização de diferentes emulsionantes, com a consequente determinação de algumas propriedades dos polímeros. Numa segunda fase, foram preparados os respectivos plastisóis, tendo sido determinada a respectiva curva de viscosidade e o perfil de “envelhecimento” entre 1 e 168h após a sua preparação. O trabalho prosseguiu com a preparação de novos plastisóis para aplicação sobre um suporte, seguindo-se a etapa de processamento dos mesmos numa estufa a uma temperatura de 210°C.

Materials

- Água Desionizada (DW): Utilidade industrial fornecida por CIRES, S.A. (condutividade $< 10 \mu\text{S m}^{-1}$).
- Cloreto de vinilo: Fornecido por Shin-Estu Chem. B.V., pureza de 99% (m/m) (determinado por Cromatografia gasosa)
- Emulsionantes: Laurato de Amónio (AL) produzido a partir da reacção de neutralização de ácido láurico (pureza min. 99% C₁₂) e uma solução aquosa de hidróxido de amónio (concentração de 20% m/m). Produtos comerciais fabricados e fornecidos por Cognis Iberia S.A: Lauril-sulfato de Sódio (C₁₂-C₁₄) (SLS) com uma concentração de 5% (m/m), n-Alquil-Benzeno-Sulfonato de Sódio (C₁₀-C₁₃) (SABS) com uma concentração de 5% (m/m). Fabricado e fornecido por Leuna Tenside GmbH: Alquil-Sulfonato de Sódio (C₁₅) (SAS) com uma concentração de 5% (m/m). As concentrações micelares críticas (cmc) dos emulsionantes foram fornecidas gentilmente pelos serviços técnicos de Cognis Iberia S.A..
- Iniciador: Persulfato de amónio ((NH₄)₂S₂O₈) (pureza min. 99%) fabricado e fornecido por Brenntag Iberia.
- Estabilizante térmico: Mark BZ505 (Bário-Zinco) fabricado e fornecido por Crompton Vinyl Additives GmbH.
- Plastificante: Ftalato de di-2-etilo(hexilo) (DEHP) fabricado e fornecido por BASF GmbH.
- Agente expensor: Azobul (Azodicarbonamida: ABFA) fabricado e fornecido por Arkema.
- “Kicker”: Lankromark LZK232 (base Ca\Zn) fabricado e fornecido por Akros Chemicals.

Preparação das Amostras de Polímero

Na tabela 6.2 encontram-se sistematizadas as condições de polimerização em emulsão utilizadas ao longo deste estudo. Foi adoptada uma *receita* convencional em operação semi-contínua com carga inicial de água, tensoactivo aniónico (AL) e uma determinada quantidade de “semente”. Após o término do primeiro passo, está considerada a adição de monómero e de tensoactivo aniónico em mais três passos reaccionais subsequentes. De salientar que o emulsionante AL foi utilizado apenas no primeiro passo reaccional, seguindo a reacção com a utilização de cada um dos emulsionantes em estudo nos passos seguintes (2,3 e 4).

Tabela 6.2: *Receita de Polimerização (4 passos).*

Tpoly: 52°C		rpm	200 rpm
Pré-carga		% VCMt	Massa, g
DW		70,0	1400
Iniciador	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,072	1,44
"Semente" (d ₅₀ : 200 nm)			30-40
Passo 1		% VCMp	
VCM			428
Emulsionante	AL	0,822	3,5
Passo 2			
VCM			506
Emulsionante	Variável	1,49	7,5
Passo 3			
VCM			506
Emulsionante	Variável	1,19	6,0
Passo 4			
VCM			558
Emulsionante	Variável	1,18	6,6

Após a reacção de polimerização, a dispersão aquosa de partículas (látex) foi seca numa secagem do tipo “flash” *Niro Mobile Minor*®, já descrita de forma genérica no Capítulo 2 (sub-capítulo 2.4.1), com uma temperatura do ar de entrada de cerca de 150°C. Após o processo de secagem, foram recolhidas amostras de polímero, sob a forma de pó, com uma percentagem de humidade inferior a 1% (m/m). De acordo com a utilização de cada um dos três emulsionantes SLS, SABS e SAS, foram produzidas três amostras de polímero designadas por E-PVC 1, 2 e 3, respectivamente.

Determinação de algumas Propriedades dos Polímeros

Foram determinadas algumas propriedades das amostras de polímeros, nomeadamente o peso molecular médio em massa (Mw), numérico (Mn) e o respectivo índice de polidispersividade (Mw/Mn) através da técnica de cromatografia de exclusão por tamanhos, vulgo “Size exclusion chromatography” (SEC), num equipamento Viscotek Dual223 detector 270 (Viscotek, Houston, EUA), de acordo com o procedimento publicado em Coelho, Gonçalves, Miranda e Gil (2006). Paralelamente, foi determinado o valor K de cada amostra pelo método de viscosidade inerente segundo a Norma ISO 1628-2, discutido no Capítulo 2 (secção 2.2).

Preparação dos Plastisóis

Nas formulações industriais é comum usar a unidade phr (“parts per hundred of polymer) para definição das quantidades de cada componente na formulação do plastisol.

Neste trabalho foram consideradas duas formulações usadas na prática industrial que são apresentadas na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Formulações utilizadas na preparação dos plastisóis.

Item	Referência	Formulação (phr)	
		A -Controlo	B-Aplicação
Polímero	E-PVC 1~3	100	100
Plastificante	DEHP	70	70
Estabilizante térmico (Ba\Zn)	Mark BZ 505	2	--
Agente expensor	Azobul	--	4
"Kicker" (base Ca\Zn)	Lankromark LZK232	--	2

Seguindo a prática industrial da empresa CIRES, S.A., temos a considerar uma formulação para o controlo da viscosidade do plastisol (A) e uma formulação (B), gentilmente cedida pelos serviços de Assistência Técnica da CIRES, S.A., como sendo representativa no mercado para o tipo de aplicação em causa.

A preparação dos plastisóis foi realizada num misturador planetário (ver fig. 6.2) durante 15~20 minutos até obtenção de uma pasta homogénea. Durante o período de “envelhecimento”, as pastas foram mantidas numa sala fechada com uma temperatura constante (23°C) e uma humidade relativa na ordem dos 35%.

**Figura 6.2:** Misturador planetário para mistura e preparação de pastas de PVC (cortesia CIRES, S.A.).

Caracterização Reológica dos Plastisóis

A caracterização reológica dos plastisóis foi realizada num reómetro do tipo *Brookfield* (Model DV-II+), normalmente usado na prática industrial. Foi usado um sensor de disco com 6mm para medição da viscosidade a uma velocidade constante (10rpm), em diferentes períodos do “envelhecimento”. Em alternativa, pode ser medida a viscosidade do fluido a diferentes velocidades do disco de modo a obter a respectiva curva reológica.

Preparação das Espumas

Considerando a formulação B, foram preparados os respectivos plastisóis para posterior aplicação sobre um suporte. Neste trabalho, foi utilizado um papel com revestimento de silicone como suporte para a distribuição da pasta.

O procedimento de aplicação da pasta no suporte está ilustrado no fig. 6.3: a fig. 6.3a) apresenta uma imagem global do equipamento utilizado e a fig. 6.3b) mostra o processo de espalhamento da pasta sobre o suporte, recorrendo a uma “faca” ou racla amovível representada na fig. 6.3c).

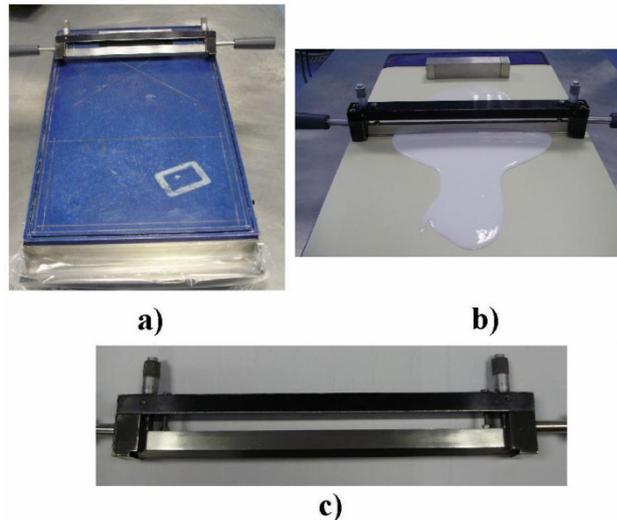


Figura 6.3: Figuras ilustrativas da aplicação do plastisol no suporte de papel de silicone: a) Mesa de aplicação; b) Espalhamento do plastisol no suporte de papel de silicone; c) Faca de aplicação (cortesia CIRES, S.A.).

A fase seguinte compreende a gelificação e fusão do plastisol num forno ou estufa a uma temperatura de 210°C. Apesar da enorme quantidade e variedade dos equipamentos industriais, a avaliação laboratorial foi realizada com um forno “Werner-Mathis”, no qual o ar circula a uma temperatura constante e de forma homogénea no interior da câmara (fig. 6.4). As amostras são inicialmente colocadas num tabuleiro que recolhe para o interior da câmara. As amostras permanecem durante um período de tempo previamente definido, que deverá ser suficiente para que ocorra a formação da espuma. Terminado aquele tempo, o tabuleiro é automaticamente enviado para o exterior da estufa.

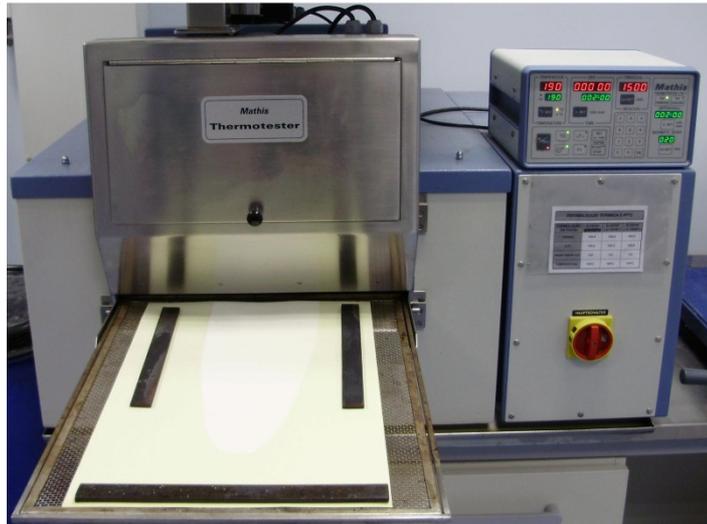


Figura 6.4: Imagem do forno “Werner-Mathis” (cortesia CIRES, S.A.).

Medição de Cor das Espumas

A cor do artigo final é, normalmente, um parâmetro muito importante no controlo de qualidade. Para medir a cor das espumas produzidas foi adoptado o sistema de medição de coordenadas de cor CIELAB desenvolvido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE). Este método permite a especificação das percepções de cor em termos de um espaço tridimensional (L^* , a^* , b^*), sendo que a coordenada L^* traduz a luminosidade/claridade (“lightness”) e varia entre 0 (preto) e 100 (branco) e as outras duas coordenadas de cromaticidade, a^* e b^* , representam, respectivamente o eixo vermelho ($a^*>0$) / verde ($a^*<0$) e o eixo amarelo ($b^*>0$) / azul ($b^*<0$). Na fig. 6.5 encontra-se representado um esquema tridimensional das três coordenadas de cor.

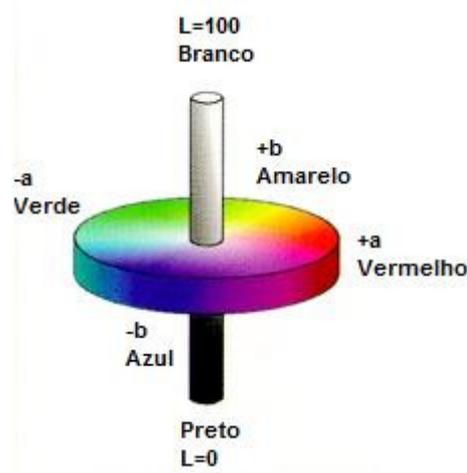


Figura 6.5: Representação esquemática das coordenadas de medição de cor.

A medição das coordenadas de cor foi efectuada num espectrofotómetro Minolta CM-3610d. De referir que, para o estudo apresentado, é assumida como referência de qualidade a maior luminosidade ou claridade das amostras, traduzida por um valor da coordenada L^* próximo de 100.

6.3 Resultados e Discussão

6.3.1 Propriedades dos Polímeros

As características das amostras de PVC produzidas pelo processo de emulsão (E-PVC 1,2,3) encontram-se listadas na tabela 6.4, incluindo o tipo de emulsionante secundário utilizado durante a polimerização (passos reaccionais 2,3 e 4) e algumas das propriedades principais dos polímeros, tais como, peso molecular médio em massa (M_w) e número (M_n), índice de polidispersividade (M_w/M_n) e o respectivo valor K.

Tabela 6.4: Algumas Propriedades dos Polímeros produzidos.

Amostra PVC	Emulsionante	M_n	M_w	Polidispersividade	Viscosidade inerente (ml/g-1)	Valor K
		Da	Da	M_w/M_n		
E-PVC 1	SLS	49223	94079	1,91	102,28	72,3
E-PVC 2	SABS	51069	92566	1,81	104,06	73,0
E-PVC-3	SAS	49752	93646	1,88	102,79	72,5

Analisando os dados da tabela 6.4, verifica-se que o tipo emulsionante presente nas partículas dos polímeros não influencia significativamente as propriedades analisadas. De facto, o peso molecular médio, traduzido pelo valor K, sofre apenas uma ligeira variação entre 72,3 e 73.

Tal como referido na parte introdutória deste capítulo, no Apêndice A são apresentados alguns parâmetros da distribuição de tamanhos de partícula no pó, assim como algumas diferenças morfológicas entre as amostras consideradas neste estudo.

6.3.2 Análise da Viscosidade (*Brookfield*) dos Plastisóis

Na fig. 6.5 é possível verificar as diferenças na evolução da viscosidade das pastas medida no viscosímetro do tipo *Brookfield*. Na fig. 6.6a) apresentam-se as curva reológicas numa gama de velocidades do disco entre 0 e 20 rpm. Na fig. 6.6b) apresentam-se as curvas de “envelhecimento” medidas a 10 rpm, em diferentes momentos após a preparação das pastas, ou seja após 1, 3, 24, 72, 120 e 168 h (7 dias).

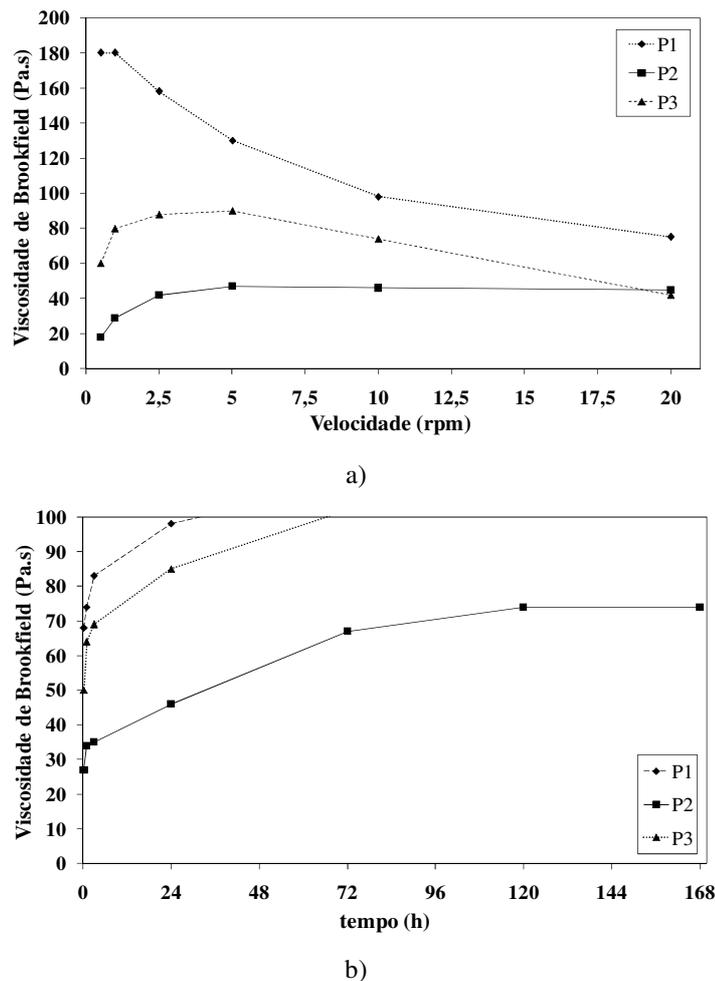


Figura 6.6: a) Curvas viscosidade vs velocidade (rpm) num viscosímetro *Brookfield* para P1, P2 e P3, b) Evolução da Viscosidade *Brookfield* a 10 rpm dos Plastisóis (“envelhecimento”).

Da fig. 6.6a), relativamente ao comportamento reológico, é possível afirmar que todos os plastisóis possuem um comportamento pseudoplástico, embora P2 possua um nível inferior de viscosidade, principalmente para as menores velocidades de rotação. As amostras P2 e sobretudo P3, exibem um efeito tixotrópico a baixas velocidades de corte, seguido de uma diminuição progressiva da viscosidade. De acordo com Collins e Hoffmann (1979), este tipo de

comportamento pode ser explicado com o facto de, para baixas velocidades de rotação do disco, a tensão aplicada pode não ser suficiente para ultrapassar as forças electrostáticas e de van der Waals entre as camadas de partículas, induzindo inicialmente um aumento brusco da viscosidade. Este efeito é ligeiramente observado em P2 e, de forma acentuada em P3, dando origem ao comportamento tixotrópico na fase inicial. Tomando como referência a velocidade de rotação do disco a 10 rpm, temos a seguinte ordem no valor da viscosidade: $P1 > P3 > P2$.

Na fig. 6.6b) é possível analisar a evolução da viscosidade dos plastisóis ao longo do tempo. Assim, o efeito do “envelhecimento” pode ser observado claramente com o aumento da viscosidade em todos os plastisóis. Novamente, as amostras P1 e P3 apresentam um aumento acentuado da viscosidade até às 72 h e a amostra P2, partindo dum valor inferior da viscosidade, tende para um comportamento assintótico após as 72 h.

Estas diferenças observadas no comportamento reológico dos plastisóis poderão ser justificadas com base na natureza dos diferentes emulsionantes usados na polimerização e, conseqüentemente, presentes na superfície das partículas dos polímeros.

De acordo com as hipóteses avançadas por Collins e Hoffmann (1979), o tipo de curva de “envelhecimento” observado poderá ter como justificação a redução no efeito da repulsão entre partículas com o progressivo inchaço (“swelling”) destas pelo plastificante, acabando por suprimir o aumento acentuado da viscosidade no período de tempo inicial.

De forma complementar, no Apêndice A são apresentados ensaios num reómetro de tensão controlada de cone e prato para a determinação de curvas da evolução da viscosidade dos plastisóis com a velocidade de corte a 1, 24 e 168 h, assim como ensaios de reologia oscilatória para a avaliação do comportamento viscoelástico.

De forma a correlacionar as propriedades dos emulsionantes com o nível de viscosidade dos plastisóis, encontram-se sistematizados na tabela 6.4 os valores da concentração micelar crítica (cmc) dos emulsionantes e a respectiva viscosidade (*Brookfield*, 10 rpm) dos plastisóis às 24 h.

Tabela 6.5: Sistematização das propriedades dos polímeros, cmc dos emulsionantes e viscosidade *Brookfield* (10 rpm) às 24 h.

Amostra	Plastisol	Emulsionante	cmc (g.L ⁻¹)	η , 24h (<i>Brookfield</i> , 10rpm) (Pa.s)
E-PVC 1	P1	SLS	0,38	98
E-PVC 2	P2	SABS	1,00	46
E-PVC 3	P3	SAS	0,50	85

Da tabela 6.5, é possível observar a correlação entre a cmc e o valor de viscosidade correspondente no plastisol. De facto, a cmc, profundamente ligada ao comprimento da cadeia carbonada (alquilo) e natureza do grupo aniónico (Myers, 2006), parece condicionar o valor da

viscosidade (*Brookfield*) do plastisol, na medida em que um valor superior de cmc acaba por se traduzir na obtenção de um nível inferior da viscosidade do plastisol. Todavia, dado o pequeno número de emulsionantes testados, face à multiplicidade e complexidade de emulsionantes existentes no mercado (iónicos e não iónicos), tal consideração deverá ficar restrita aos emulsionantes estudados no presente capítulo.

6.3.3 Caracterização das Espumas Vinílicas

Mediante o procedimento experimental descrito anteriormente, foram produzidas amostras de espuma a partir de cada um dos plastisóis, onde se variou apenas o tempo de permanência na estufa. Na tabela 6.6 apresentam-se os resultados quantitativos e qualitativos obtidos com estas espumas.

A análise quantitativa efectuada compreende a medição da espessura, massa volúmica (vulgarmente designada por densidade) e parâmetros de cor das amostras de espuma produzidas; a análise qualitativa diz respeito à uniformidade das células (vazias) no interior da amostra.

Dependendo da aplicação final, os parâmetros de qualidade exigidos podem diferir de forma bastante significativa. No entanto, são normalmente requeridos produtos de elevada espessura (baixa densidade), com elevado índice de brancura e boa uniformidade na estrutura das células.

Tabela 6.6: Condições de Ensaio e Parâmetros de Qualidade das Espumas.

Amostra	Condições do Ensaio		Análise da Espuma					
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Espessura média (cm)	Massa Volúmica (mg.cm ⁻³)	Cor da Espuma			Qualidade da Espuma
					L*	a*	b*	
E-PVC 1	210	2min 15s	0,752	183,4	90,61	-0,32	14,29	Regular
	210	2min 30s	0,775	162,6	90,41	-0,12	9,55	Irregular
E-PVC 2	210	2min 15s	0,738	184,1	88,90	0,56	14,70	Regular
	210	2min 30s	0,808	166,9	89,88	0,99	11,91	Ligeiramente irregular
E-PVC 3	210	2min 15s	0,750	178,5	91,29	-0,33	13,92	Regular
	210	2min 30s	0,788	164,0	90,29	1,51	10,16	Ligeiramente irregular

De acordo com os resultados da tabela 6.6, não se verificam diferenças significativas nos parâmetros de qualidade das espumas produzidas a partir das amostras de E-PVC 1, 2 e 3. No entanto, uma análise mais cuidada revela que a amostra resultante de E-PVC 2 registou o maior valor de espessura média (0,808 cm a 210°C, 2 min 30s), mantendo a massa volúmica e apenas com uma ligeira irregularidade nas células.

De forma comum a todas as amostras, o valor da coordenada b* diminuiu com o aumento da temporização no interior da estufa. Este resultado está correlacionado directamente com a coloração amarela que a adição do agente expensor (ABFA) proporciona ao plastisol, ou seja,

quanto maior o tempo de permanência na estufa, maior a degradação da ABFA e, portanto, menor a quantidade residual deste composto no produto final.

Na fig. 6.7 são apresentadas fotografias em perfil (corte) das seis espumas produzidas, de forma a ilustrar as diferenças observadas. Assim, para além dos parâmetros quantitativos, torna-se possível comprovar na amostra de E-PVC 3, uma boa uniformidade no tamanho das células, sobretudo nas condições 210°C/2 min 30s (fig. 6.7f).

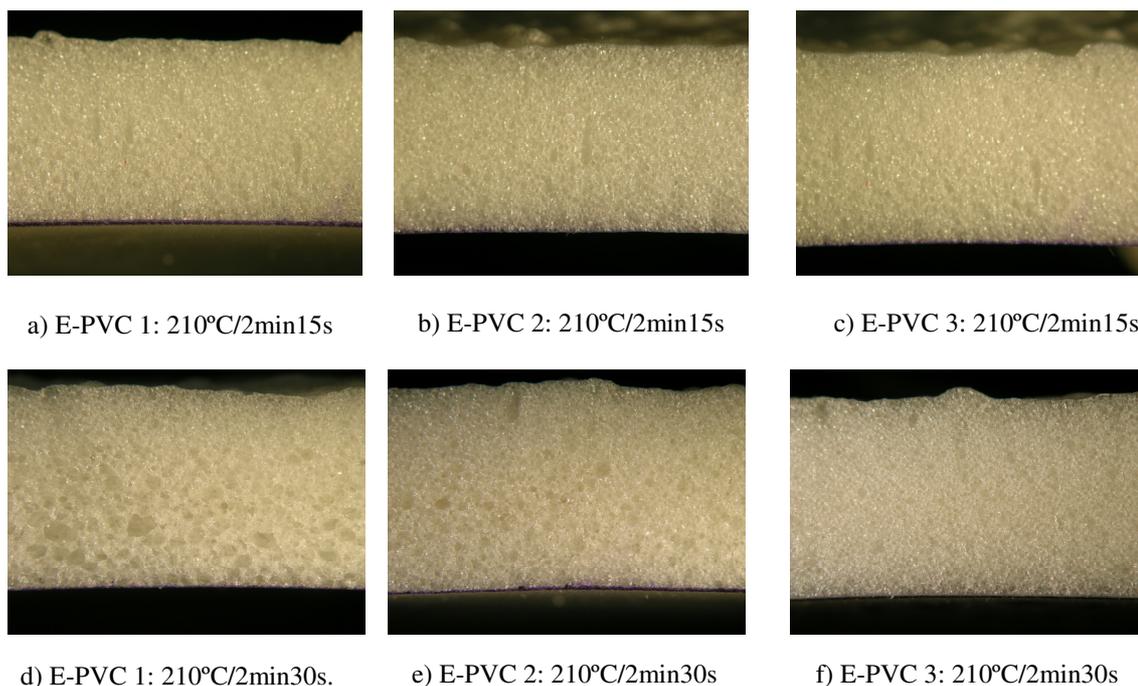


Figura 6.7: Fotografias (em perfil) das amostras de espumas vinílicas (ampliação de 3x).

Na espuma de maior espessura (E-PVC 2 a 210°C/2 min 30s), na fig. 6.7e), verifica-se o aparecimento de alguma irregularidade no tamanho das células, ainda assim, em menor escala do que a observada em E-PVC 1 (fig. 6.7d)).

6.3.4 Considerações de Índole Económica e Ambiental

De acordo com os resultados discutidos anteriormente, o tipo de emulsionante usado na polimerização de VCM pelo processo de emulsão condiciona significativamente a viscosidade e “envelhecimento” do plastisol. De facto, os bons resultados obtidos com a utilização do emulsionante SABS permitem, de forma opcional, usar uma menor quantidade de plastificante ou maiores velocidades de processamento, com o conseqüente aumento da produtividade.

De acordo com a informação proveniente de vários fornecedores (Cognis Iberia S.A. e Huntsmann Corp.) apesar de, actualmente, o SABS registar um preço 50% acima dos restantes

emulsionantes, tem vindo a registar-se um aumento no seu consumo mundial. Assim, de acordo com as mesmas fontes de informação, será expectável no futuro uma aproximação do preço do SABS ao dos restantes emulsionantes. Assim, pese embora a diferença actual no preço, as vantagens verificadas no comportamento reológico deverão ser consideradas no estudo de aplicação industrial.

De acordo com a respectiva ficha de dados de segurança, o SABS é considerado um produto irritante o que, conseqüentemente, obriga a um cuidado suplementar no seu manuseamento, designadamente o uso de luvas e óculos de protecção.

Do ponto de vista ecológico, o SABS é considerado um tensoactivo biodegradável de acordo com a Directiva Europeia 82/243/EEC (“anionic surfactants”), pelo que não se perspectivam limitações na sua utilização.

6.4 Conclusão

As condições específicas do processo de produção de poli(cloreto de vinilo) pelo processo de emulsão são, regra geral, mantidas dentro dos estritos limites de conhecimento dos respectivos produtores industriais. Ainda que reportado genericamente na bibliografia, o efeito de um determinado emulsionante ou aditivo nos parâmetros de qualidade do produto final não é, normalmente, dado a conhecer em publicações da especialidade. Foi este facto que motivou o estudo experimental apresentado no presente capítulo, dirigido para a avaliação da qualidade numa aplicação comum de poli(cloreto de vinilo) de emulsão no fabrico de espumas vinílicas.

Perante o trabalho agora apresentado, ficou bem patente a importância do emulsionante, utilizado na etapa de polimerização, nos valores de viscosidade e “envelhecimento” dos plastisóis. Concretamente, a utilização do SABS pode, por exemplo, conduzir a uma redução na concentração do plastificante ou a outra melhoria na formulação, como seja a adição de carga (“filler”), de forma a reduzir os respectivos custos de produção do artigo final.

Os resultados quantitativos e qualitativos obtidos com as espumas não permitiram destacar nenhum dos emulsionantes. No entanto, a amostra E-PVC 2, produzida com o emulsionante SABS, deu origem a um plastisol de menor viscosidade, como indicado pelo valor da viscosidade *Brookfield* medido às 24 h (10 rpm) de 46 Pa.s, o que sugere uma correlação directa com a maior espessura da respectiva espuma. Também, a amostra E-PVC 3, produzida com o emulsionante SAS, conduziu à obtenção de um valor de viscosidade do plastisol bastante superior (85 Pa.s) e, ainda assim, deu origem a espumas com uma boa regularidade no tamanho das células e com uma espessura muito próxima da da amostra proveniente do polímero E-PVC 2.

Em resumo, perante os resultados obtidos nesta série de ensaios, torna-se difícil eleger o melhor emulsionante, no que diz respeito à dualidade de critérios na obtenção de um menor valor da viscosidade e de uma boa qualidade do produto final. Muito frequentemente, este tipo de problemas de natureza quase oposta são resolvidos recorrendo a ensaios industriais nos quais, dependendo do processo e/ou dos requisitos da aplicação, são eliminadas amostras ou, por sua vez, são estabelecidos alguns compromissos entre aqueles dois parâmetros de avaliação. De acordo com a experiência recolhida até ao momento, decorrente de testes em alguns utilizadores finais (clientes da empresa CIRES, S.A.), a utilização de SABS permite uma maior optimização da formulação devido, sobretudo, à menor viscosidade do respectivo plastisol, mantendo as características do produto final dentro da gama de especificações pré-definidas.

Bibliografia

- Alsopp, M.W. e Vianello, G. (2003). “Poly(vinyl chloride)”, em Mark, H.F. (Ed). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol 8, pp. 437–476, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Adamson, A.W. (1990). *Physical Chemistry of Surfaces*, 5ª edição, John Wiley & Sons, Los Angeles, EUA.
- Bergounhon, P. e Ernst, B. (1999). “Plastisol Foams – A Rheological and Rheo-optical Approach to Develop New Grades”, *International PVC Conference – PVC 99*, Bristol, Reino Unido.
- Barroso, E. G., Duarte, F.M., Couto, M. e Maia, J.M. (2008). “A Rheological Study of Ageing of Emulsion and Microsuspension–Based PVC Plastisols”, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 664–673.
- Burgess, R.H. (1982). *Manufacture and Processing of PVC*, 1ª edição, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido.
- Coelho, J.F., Gonçalves, P., Miranda, D. e Gil, M.H. (2005), “Characterization of suspension poly(vinyl chloride) resins and narrow polystyrene standards by size exclusion chromatography with multiple detectors: Online right angle laser-light scattering and differential viscometric detectors”, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 751-763.
- Directiva 82/243/CEE (1982). *Directiva do Conselho de 31 de Março de 1982 que Altera a Directiva 73/405/CEE Relativa à Aproximação das Legislações dos Estados-membros Respeitantes aos Métodos de Controlo da Biodegradabilidade dos Agentes de Superfície Aniónicos*. Conselho da Europa.
- Garcia, J.C. e Marcilla, A. (1998). “Influence of the Type of Resin in the Gelation and Fusion Processes of PVC Plastisols”, *Polymer*, 39, 431–435.
- Hoffman, D.J., Collins, E.A. e Soni, P.L. (1979). “Rheology of PVC Dispersions I. Effect of Particle Size and Particle Size Distribution”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(1), 21–29.

- Hoffman, D.J. e Garcia, L.G. (1981). “Rheology of PVC Plastisols. II: Effect of time and Temperature”, *Journal of Macromolecular Science, Physics*, B20(3), 335–348.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. e Lindman, B. (2003). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Reino Unido.
- Høvik, D. (1985). “Studies of Decomposition of a Foaming Agent in PVC Plastisols”, *Thermochimica Acta*, 95, 319–324.
- Myers, D. (2006). *Surfactant Science and Technology*, 3ª edição, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Nakajima, N., Yavornitzky, C.M., Roche, E.J. e Harrell, E.R. (1986). “The Glass Transition and Gelation of PVC Resins in Plastisol”, *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 3749–3759.
- Nakajima, N. e Harrell, E.R. (2001). “Rheology of PVC Plastisol: Particle Size Distribution and Viscoelastic Properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 238, 105–115.
- Nakajima, N. e Harrell, E.R. (2004). “Viscosity Aging of Poly(vinyl chloride) Plastisol: The Effect of the Resin Type and Plasticizer Type”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 448–464.
- Rasteiro, M.G., Tomás, A., Ferreira, L. e Figueiredo, S. (2009). “PVC Paste Rheology: Study of Process Dependencies”, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2809–2821.
- Renshaw, J.T. (1976). “Parameters Affecting the Processability of Vinyl Foams”, *Polymer Plastics Technologies Engineering*, 6(2), 137–156.
- Rodolfo, A., Luciano, N. e Ormanji, W. (2006). *Tecnologia do PVC*, 2ª edição, Braskem, Brasil.
- Sarvetnick, H.A. (1972). *Plastisols e Organosols*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, EUA.
- Shah, A., Poledna, D.E. e Olah, A. (2005). “Speciality Grade PVC Resins”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 57-93, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.

Thomas, N.L. e Harvey, R. (1999). “Statistical Experimental Design to Optimize Formulations for Foam Vinyl Applications”, *Journal of Vinyl & Additives Technology*, 5(2), 63–70.

Secção IV. Polimerização em Emulsão: Optimização do Processo Industrial

CAPÍTULO 7

Optimização Energética do Processo Industrial de Secagem

De acordo com um estudo de Burgess (1982), o custo global de produção do poli(cloreto de vinilo) tem várias componentes, nas quais o custo monómero, juntamente com o custo de utilidades (vapor, água, efluentes, ar, etc.) e todos os compostos químicos usados, representa cerca de 70% do total. Obviamente que o custo de aquisição do monómero é largamente predominante, sobretudo em empresas não integradas, isto é, sem a produção local de monómero a montante do processo de polimerização (Smalley, 2005). Neste caso, ao recorrer ao mercado de compra e venda de monómero, para além de eventuais riscos cambiais e taxas aduaneiras, os custos logísticos de transporte acabam também por constituir uma nova parcela a ter em conta no custo final de transformação (Smalley, 2005).

A CIRES, S.A., não possuindo actualmente produção própria de VCM, insere-se claramente no grupo das empresas não integradas e, portanto, os esforços de optimização da produtividade e redução do respectivo custo acabam por tornar-se uma ferramenta extremamente relevante na gestão financeira e na necessidade de rentabilidade da exploração industrial. Neste particular, tem especial interesse a optimização energética da produção de PVC pelo processo de emulsão. Como ficará patente, a evolução bastante significativa no custo das utilidades de cariz energético, tais como o gás natural e electricidade, e a respectiva contribuição para o custo variável total, colocam de forma premente a redução dos respectivos consumos específicos.

Tratando-se maioritariamente de um produto estandardizado no mercado (“comoditie”), a concorrência exerce também uma pressão constante sobre as margens praticadas o que, de forma muitas vezes cíclica, acaba por inviabilizar o sucesso de toda a opera o financeira (Smalley, 2005).

Assim sendo, e na sequência dos objectivos traçados neste trabalho, o presente capítulo apresenta um estudo de optimiza o efectuada numa área do processo de fabrico industrial – a secagem- visando a redu o do consumo de energia e, conseqüentemente, a redu o do custo de produ o do polímero produzido.

7.1 Avalia o Energética do Processo de Produ o de E-PVC

O processo de produ o industrial de poli(cloreto de vinilo) em emulsão foi descrito no Capítulo 2. Normalmente, de modo a obter uma melhor organiza o das diferentes áreas, a instala o industrial   dividida em sec es ou unidades de processo (Burgess, 1982; Saeki e Emura, 2002), representadas esquematicamente na fig. 7.1:

- Armazenamento de VCM e prepara o de aditivos (usados aquando da polimeriza o)
- Polimeriza o
- Processos de arrefecimento e refrigera o (em articula o directa com a sec o de polimeriza o)
- Separa o e Recupera o de VCM (inclui desabsor o, compressão e condensac o do mon mero)
- Secagem
- Embalagem e Expedi o

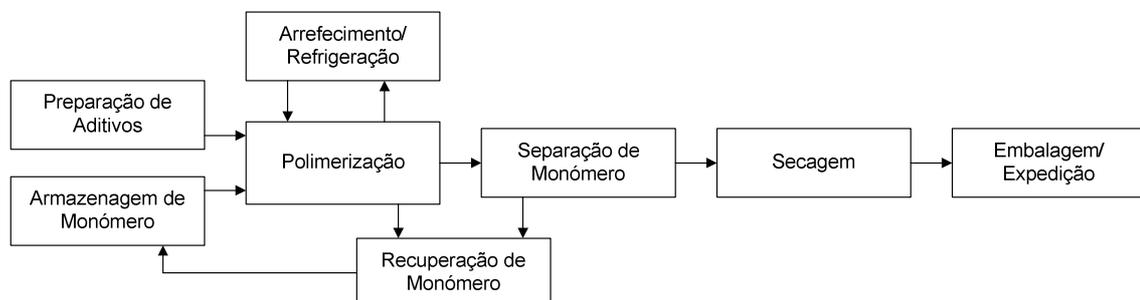


Figura 7.1: Representa o esquemática das várias sec es do processo industrial de produ o de PVC.

Na tabela 7.1 apresentam-se os dados referentes ao consumo energético específico de cada sec o, nomeadamente nas formas de energia eléctrica e térmica. De referir que, embora a

sec o de arrefecimento e refrigera o dos reactores seja indissociável do processo de polimeriza o, na tabela 7.1 aquele item   considerado separadamente, de modo a conhecer melhor o seu contributo individual para o custo. Também, no que respeita   energia térmica, foi considerado o consumo de vapor de água saturado para a fase de aquecimento inicial da polimeriza o e de desabsor o do mon mero do látex (*stripping*). Na secagem *flash*, considera-se apenas o aquecimento do ar através da queima directa de gás natural (GN).

Tabela 7.1: Consumo específico de Energia Eléctrica e Térmica no Processo Industrial (dados fornecidos por CIRES, S.A.).

	Energia Eléctrica		Energia Térmica	
	kWh.ton ⁻¹	%	kWh.ton ⁻¹	%
Polimeriza�o	68,9	15,2	568,7	27,7
Rec. VCM	8,0	1,8		0,0
Refrigera�o	161,6	35,7	--	--
Secagem	202,5	44,8	1486,5	72,3
Embalagem	11,5	2,5	--	--
Total	452,5	100,0	2055,1	100,0

Da análise da tabela 7.1, fica bem patente a enorme contribui o da opera o de secagem no consumo específico de energia eléctrica e térmica. De facto, considerando ambas as formas de energia, o processo de secagem representa perto de 60% de toda a energia consumida. Comparando, o total da energia térmica consumida representa mais do quádruplo de toda a energia eléctrica.

A tabela 7.2 representa a evolu o do preço da energia eléctrica e do gás natural (GN) (energia térmica) de 2003 a 2008.

Tabela 7.2: Evolu o no preço de Energia Eléctrica e Gás Natural (GN) de 2003 a 2008 (dados fornecidos por CIRES, S.A.).

Ano	Energia Eléctrica		GN	
	x10 ⁻² €/kWh	%	x10 ⁻² €/kWh	%
2003	4,49	--	1,69	--
2004	4,34	-3,3	1,71	1,12
2005	4,84	11,5	1,95	13,9
2006	5,04	4,1	2,39	22,9
2007	5,41	7,3	2,20	-7,9
2008	5,80	7,2	2,90	31,6

Constata-se assim, atendendo aos dados apresentados na tabela 7.2, que o preço do gás natural (GN) tem vindo a sofrer um incremento anual médio na ordem dos 12,3%, contra os 5,4% registados para a energia eléctrica. Considerando como referência o ano de 2003, o GN registou

até 2008 um aumento na ordem de 71%, enquanto que o aumento relativo no preço da energia eléctrica foi de 29%. Estes dados encontram-se representados graficamente na fig. 7.2 de forma a ilustrar melhor a evolução dos preços no período de tempo considerado.

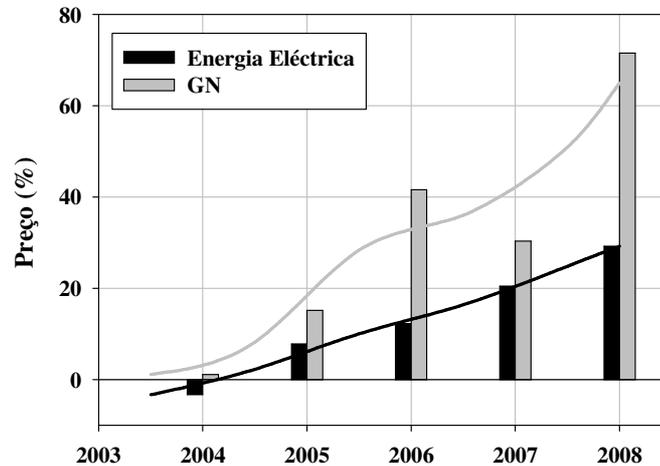


Figura 7.2: Representação da evolução percentual nos preços da Energia Elétrica e Gás Natural (GN) entre 2003 e 2007 e andamento das respectivas médias anuais (dados gentilmente fornecidos por CIRES, S.A.).

Atendendo ao exposto anteriormente, torna-se evidente a importância que assume a optimização das condições de consumo energético do processo de secagem de látex.

Tal como já referido no Capítulo 2, a eliminação da água do látex ocorre numa secagem do tipo *flash*, na qual o produto é introduzido previamente num atomizador para a formação de pequenas gotículas dispersas (*spray*) que, por sua vez, irão entrar em contacto com ar atmosférico aquecido a temperaturas superiores a 150°C (Butters, 1982; Masters, 1979), num equipamento, vulgarmente denominado por *spray dryer*. O processo de secagem do tipo *spray* é aplicado industrialmente para inúmeros produtos, tais como: materiais cerâmicos, farmacêuticos, emulsionantes, pesticidas e mesmo na indústria alimentar (leite, polpa de fruta, etc.) (Masters, 1979).

No caso particular do PVC produzido pelo processo de emulsão, o *spray dryer* consiste numa câmara com uma forma cónica invertida, com o atomizador montado no topo e a recolha de produto seco na base. Para a separação da mistura ar-pvc, é usado a jusante da câmara de secagem um filtro de mangas. Por sua vez, o produto recolhido na base da câmara de secagem e do filtro de mangas é enviado para a secção de embalagem através de um sistema de transporte

pneumático. Na fig. 7.3 encontra-se um diagrama simplificado do processo industrial de secagem de látex.

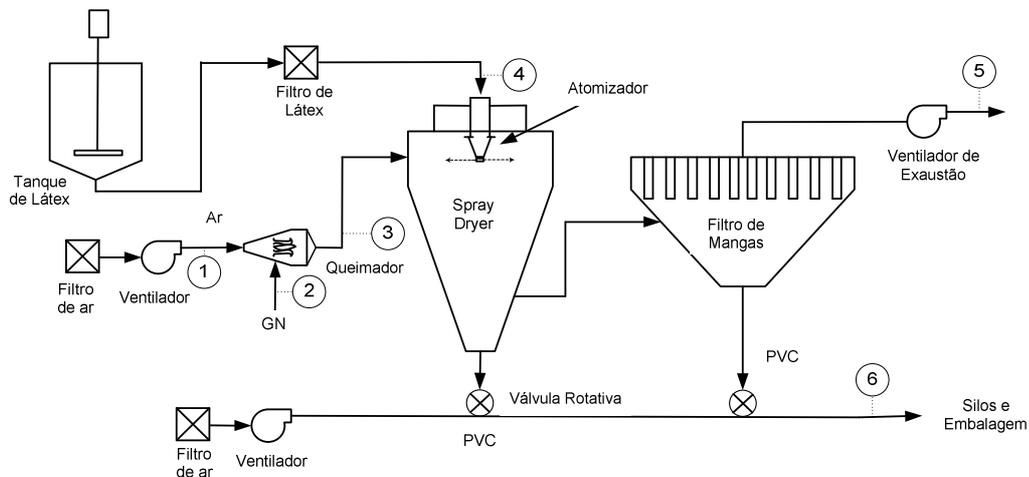


Figura 7.3: Representação esquemática da instalação de secagem industrial de PVC previamente produzido através do processo de emulsão (cortesia de CIRES, S.A.).

As particularidades do processo de emulsão levam a que, normalmente, o látex produzido tenha uma concentração em polímero na ordem dos 40 a 45% (m/m) (Burgess, 1982; Butters, 1982). No entanto, de modo a minimizar o consumo energético na separação água-pvc, algumas instalações podem recorrer à concentração de látex num passo intermédio, anterior à secagem (Butters, 1982; Masters, 1979).

7.2 Optimização Energética da Secagem *Flash* – Aproveitamento Parcial da Energia da Corrente de Exaustão

Tal como já referido no Capítulo 2, e ao contrário do que acontece no processo de suspensão, a etapa de secagem do látex é bastante complexa e pode influir directamente na qualidade do produto final (Alsopp, 1982; Alsopp, 2003; Butters, 1982; El-Aasser e Lovell, 1997). Ou seja, qualquer análise às condições de operação, deverá ter sempre em conta que eventuais modificações podem condicionar alterações nos parâmetros de qualidade do produto final.

De seguida, são apresentados alguns dados de operação da secagem industrial instalada na CIRES, S.A.:

- A secagem tem uma capacidade nominal de tratamento de 1250 kg.h^{-1} de PVC.
- A concentração de PVC no látex de entrada no atomizador é de 40% (m/m).
- O ar de entrada é aquecido no queimador de GN desde a temperatura ambiente até 190°C .

- A Humidade relativa do ar considerada na entrada   na ordem de 60%,   qual corresponde uma humidade absoluta de $0,00756 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{ar seco}}$ a 15°C (Coulson e Richardson, 1990).
- O caudal mássico de água evaporada na secagem   de $1875 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$
- A combustão estequiométrica de 1 Nm^3 de GN (fig. 8.3, corrente 2) produz, aproximadamente, 2,15 kg de CO_2 e 1,63 kg de H_2O , na fase gasosa (considerando a composi o de referência do fornecedor Galp Energia S.A..
- A temperatura do ar na exaustão   de 70°C .
- A quantidade máxima admissível de água no produto final   de 0,3% (m/m).
- A perda de PVC pela exaustão   de $60 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$, ou seja, $1,81 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$.

Na tabela 7.3, encontram-se sistematizados os dados médios relativos às correntes de ar e PVC no processo de secagem representado na figura 7.4.

Tabela 7.3: Dados médios das correntes do processo de secagem *flash* de látex.

	Unidade	1	2	3	4	5	6
Caudal ar seco	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	39745	--	40164	--	40164	--
Temperatura	$^\circ\text{C}$	15	15	190	40	70	70
PVC	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	--	--	--	1250	1,81	1248
�gua	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	255	--	563	1875	2435	3,76

Ao caudal de água e ar seco na exaustão (corrente 5), corresponde uma humidade absoluta de cerca de $0,0606 \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}^{-1}_{\text{ar seco}}$ o que, atendendo   temperatura da corrente (70°C) representa cerca de 22% de humidade relativa (Coulson e Richardson, 1990). Assim, o aproveitamento da energia da corrente de exaustão parece interessante no sentido de maximizar a eficiência da opera o.

Decorrendo deste estudo, a op o de recircula o parcial da corrente de exaustão, embora possa surgir   partida como uma soluço simples e viável, levanta algumas questões que importa explicitar:

- i) Instala o sem recurso a permutadores de calor e/ou fluidos intermédios de permuta.
- ii) O aumento da humidade da corrente de saída poderá acarretar altera es na qualidade do produto.
- iii) Dada a quantidade de PVC emitido na exaustão, aquando da recircula o, a passagem pelo queimador de GN poderá levar ao aparecimento de partículas de polímero degradadas pela chama, originando a presença de partículas carbonizadas que, habitualmente, são classificadas como matérias estranhas, que afectam e podem comprometer algumas das aplica es finais do produto.

iv) Maior complexidade no controlo dos caudais do ar de recirculação e ar atmosférico.

Tratando-se de correntes de ar com elevado caudal e, relativamente baixa temperatura, o recurso a permutadores ar-ar acarretaria uma elevada área de transferência, devido, sobretudo, ao valor muito baixo do coeficiente global de transferência de calor. Simultaneamente, a maior complexidade de constru o daquele tipo de permutadores, traduzir-se-ia num investimento final muito elevado. Assim sendo, a opção de instala o de dois permutadores de calor ar-água na entrada e saída da secagem, com recurso a um fluido de permuta intermédio (ver fig. 7.4), afigura-se como sendo uma soluço de optimiza o sem qualquer impacto na qualidade do produto e com permutadores de muito menor dimensão.

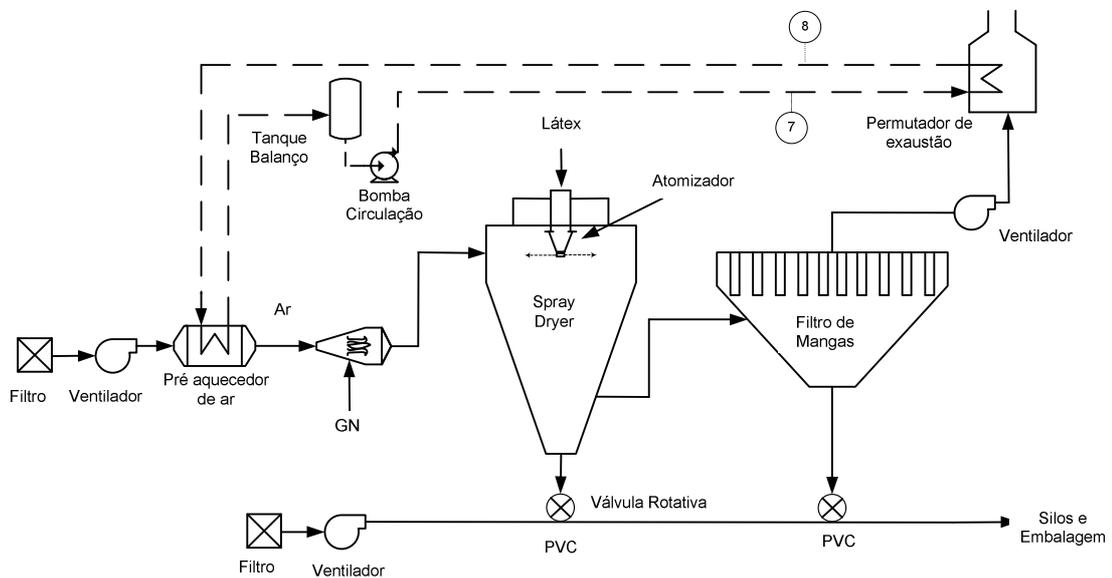


Figura 7.4: Representa o esquemática da secagem industrial de PVC com instala o de circuito de recupera o de energia da corrente de exaustão.

Nestas condi es de funcionamento, seria realizado um aproveitamento da corrente de saída do ar de secagem, pr -aquecendo o ar de entrada. O resultado final traduzir-se-ia na redu o do consumo de GN necessário para elevar a mesma corrente para 190 C.

Na tabela 7.4, mediante balanço energético ao ar de entrada, encontra-se sistematizado o consumo de GN (corrente 2) nas actuais condi es de funcionamento e a respectiva diferença resultante da optimiza o preconizada na figura 7.4.

No balanço entálpico, sistematizado na tabela 7.4, foram usadas as seguintes condições de referência: $T_{ref}=25^{\circ}C$; Estado físico da  gua: Gasoso.

Tabela 7.4: Balanço Energético e Cálculo do consumo de gás natural (GN).

$T_{ref}: 25^{\circ}C$		Unidades		Corrente 1		Corrente 3	
Situação actual							
		Ar seco	água (ar)	Ar seco	água (ar)		
Temperatura	$^{\circ}C$	15	15	190	190		
Caudal	kg/h	39.745,0	563,3	40.164,2	255,2		
Cap. Calorífica	$kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	1,0	1,9	1,0	1,90		
Entalpia	$MJ.h^{-1}$	-401,4	-10,5	6.693,4	80,0		
Entalpia Corrente	$MJ.h^{-1}$	(1)	-412,0	(3)	6.773,4		
Diferença Entalpia (3)-(1)	$MJ.h^{-1}$	(4)	7185,3				
				Corrente 2			
PCI GN	$MJ.Nm^{-3}$				37,91		
Corrente 2 (GN)	$Nm^3.h^{-1}$				189,5		
Optimização							
Temperatura	$^{\circ}C$	43	43	190	190		
Caudal	kg.h ⁻¹	39.745,0	563,3	40.164,2	255,2		
Cap. Calorífica	$kJ.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1}$	1,0	1,9	1,0	1,9		
Entalpia	$MJ.h^{-1}$	715,4	19,1	6.693,4	80,0		
Entalpia Corrente	$MJ.h^{-1}$	(1)	734,5	(3)	6.773,4		
Diferença Entalpia (3-1)	$MJ.h^{-1}$	(5)	6038,9				
Diferença Entalpia (4)-(5)	$MJ.h^{-1}$		1146,4			Corrente 2	
PCI GN	$MJ.Nm^{-3}$				37,91		
Corrente 2 (GN)	$Nm^3.h^{-1}$				159,3		
Diferença Consumo GN	$Nm^3.h^{-1}$				30,2		

* PCI – Poder calorífico Inferior do GN (dado fornecido por Galp Energia, S.A.)

Segundo os cálculos efectuados, obt m-se uma redução estimada de $30,2 Nm^3.h^{-1}$ no consumo de GN, correspondente a uma diminuição de $1146,4 MJ.h^{-1}$ no respectivo queimador.

Na tabela 7.5, apresentam-se as novas condições de funcionamento da secagem, assim como dos novos permutadores de calor.

Tabela 7.5: Dados médios das correntes do processo de secagem *flash* de látex após circuito de optimização energética.

Unidade	1	2	3	4	5	6	7	8
Caudal ar seco	kg.h ⁻¹	39745	--	40098	--	40098	--	--
Temperatura	$^{\circ}C$	43	15	190	40	44,4	70	53
PVC	kg.h ⁻¹	--	--	--	1250	1,81	1248	--
�gua	kg.h ⁻¹	255	--	514	1875	2386	3,76	39564

Comparando com os dados actuais de funcionamento, verifica-se que a temperatura da corrente de exaustão passou de $70^{\circ}C$ para $44,4^{\circ}C$, com o pré-aquecimento da corrente de entrada de $15^{\circ}C$ (ambiente) para $43^{\circ}C$. De referir que ainda que, de acordo com balanço energético, a corrente de água que circula entre os dois novos permutadores tem uma temperatura variável entre $53^{\circ}C$ (entrada do permutador 2) e $60^{\circ}C$ (saída permutador 2).

Por outro lado, a instalação dos novos permutadores e circuito de permuta, acarreta um aumento da perda de carga nos ventiladores de compressão e exaustão da secagem e implica a existência de um novo equipamento eléctrico (bomba de circulação). Assim, à poupança energética em consumo de GN, deverá ser deduzido o acréscimo no custo da operação. Na tabela 7.6, apresentam-se os cálculos da poupança no consumo de GN e respectivo incremento do custo de operação, decorrente do aumento no consumo de energia eléctrica.

Tabela 7.6: Estimativa da redução efectiva no custo de produção de PVC.

Item	Unidade	
Poupança GN		
Capacidade de Secagem ⁽⁺⁾	kg.h ⁻¹	1250
Produção de PVC ⁽⁺⁾	ton.ano ⁻¹	10000
Redução Consumo de GN	Nm ³ .h ⁻¹	30,2
Preço GN (Janeiro 2008) ⁽⁺⁾	Euro.Nm ⁻³	0,27
Poupança GN	Euro.h ⁻¹	8,04
Redução Custo Produção PVC (1)	Euro.ton ⁻¹	6,44
(2)	Euro.ano ⁻¹	64352,4
Aumento Consumo Energia Eléctrica		
Ventilador compressão ⁽⁺⁾	kWh.ano ⁻¹	10000
Ventilador de exaustão ⁽⁺⁾	kWh.ano ⁻¹	10000
Bomba circulação ⁽⁺⁾	kWh.ano ⁻¹	40000
Total (3)	kWh.ano ⁻¹	60000
Preço kWh ^(*)	Euro.kWh ⁻¹	0,055
(5): (3)x(4)	Euro.ano ⁻¹	3300,0
Redução Efectiva Custo Produção PVC (2)-(5)		
	Euro.ano ⁻¹	61052,4
	Euro.ton ⁻¹	6,11

^(*) Dados fornecidos por CIRES, S.A.

⁽⁺⁾ Dados fornecidos por NIRO AS.

Analisando estes resultados, verifica-se que a redução de custo de GN equivale actualmente a 8,04 Euro.h⁻¹ o que, considerando a capacidade nominal da secagem, se traduz numa redução de 6,44 Euro.ton⁻¹ no custo variável de produção de PVC de emulsão. No entanto, deduzindo o aumento do consumo energético da instalação, a redução efectiva situar-se-á nos 6,11 Euro.ton⁻¹ de PVC. De forma a simplificar, em todos os cálculos posteriores, será considerada uma poupança anual na ordem de 60 000 Euro.

7.2.1 Avaliação Económica do Projecto de Optimização

Após o estudo de optimização, no qual foi calculada a redução efectiva no consumo energético da secagem e avaliados os eventuais impactos no processo bem como da qualidade do produto, o desenvolvimento do projecto industrial em causa deverá prosseguir com a análise do investimento e respectivo fluxo financeiro. Em suma, deverá ser realizado um estudo de viabilidade económica do projecto, como ferramenta de apoio à gestão e essencial para a decisão sobre a respectiva implementação (Marques, 2006; Peters e Timmerhaus, 1991).

Mediante especificação técnica e após consulta à empresa fabricante do equipamento de secagem (NIRO A\S), encontram-se sistematizados na tabela 7.7 valores estimados para várias parcelas referentes ao investimento do projecto de optimização do *spray dryer*.

Tabela 7.7: Estimativa do Investimento do projecto.

Item	Valor do Investimento, Euro
Equipamento	120 000 ^(*)
Instalação mecânica	10 000 ⁽⁺⁾
Instalação eléctrica	1 000 ⁽⁺⁾
Construção civil	2 000 ⁽⁺⁾
Instrumentação	1 500 ⁽⁺⁾
Total	134 500

^(*) Dados fornecidos por NIRO A\S (fabricante da secagem industrial da CIRES, S.A.).

⁽⁺⁾ Dados fornecidos por CIRES, S.A. (Direcção de Projectos)

A avaliação financeira de um projecto de investimento apoia-se na projecção do fluxo de tesouraria ao longo do tempo de vida útil do projecto, comparando as parcelas de investimento com as parcelas decorrentes da exploração. Na literatura (Marques, 2006; Peters e Timmerhaus, 1991) são discutidos detalhadamente os vários métodos de avaliação de projectos de investimentos. Neste trabalho, será usado directamente o conceito de fluxo de tesouraria (*cash-flow*):

$$Cash-flow_{\text{líquido}} = Cash-flow_{\text{Exploração}} - Cash-flow_{\text{Investimento}} \quad (8.1)$$

A este cálculo é, normalmente, aplicada uma taxa de actualização de modo a prever o fluxo financeiro real no futuro, atendendo, por exemplo, à inflação, risco e eventual desvalorização cambial.

$$Cash-flow_{\text{actualizado}} = Cash - flow_{\text{líquido}} \times (1 + i)^{-n} \quad (8.2)$$

i – Taxa de actualização (%)

n – Número de anos do projecto

Normalmente, são usados os seguintes indicadores na avaliação financeira de projectos de investimento (Marques, 2006; Peters e Timmerhaus, 1991):

- Valor actualizado líquido (VAL)
- Taxa interna de rentabilidade (TIR)
- Período de recuperação do capital (TR)

De referir ainda, no caso em estudo, as seguintes premissas de cálculo:

- Tempo de vida do projecto (n): 10 anos
- Preços de GN e energia eléctrica: Constantes (no tempo de vida do projecto)
- Valor residual (no final do projecto) VR: 6 725 Euro (5% do Investimento inicial)
- Amortização (depreciação): Constante em 10 anos (13 450 Euro)
- Taxa de actualização anual (i): 5%
- Imposto (incluindo derrama): 26,5 %

Na tabela 7.8, apresentam-se os valores calculados para o *cash-flow* ao longo da vida do projecto.

Tabela 7.8: Cálculo do *cash-flow* do projecto de optimização (Euro).

1. Ano	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2. Investimento	134.500	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3. Valor Residual (5%x(2))	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	6.725
4. Poupança anual		60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000
5. Amortização (2./n)		13.450	13.450	13.450	13.450	13.450	13.450	13.450	13.450	13.450	13.450
6. Resultado antes imposto ((4)-(5))		46.550	46.550	46.550	46.550	46.550	46.550	46.550	46.550	46.550	46.550
7. Imposto (26,5%) (0,265x(6))		12.336	12.336	12.336	12.336	12.336	12.336	12.336	12.336	12.336	12.336
8. Resultado líquido ((6)-(7))		34.214	34.214	34.214	34.214	34.214	34.214	34.214	34.214	34.214	34.214
9. Factor actualização (5%)	1,00	0,95	0,91	0,86	0,82	0,78	0,75	0,71	0,68	0,64	0,61
10. Cash-flow actualizado ((8+5)x(9))	-134.500	45.395	43.233	41.174	39.213	37.346	35.568	33.874	32.261	30.725	29.987
11. Cash-flow acumulado	-134.500	-89.105	-45.873	-4.698	34.515	71.861	107.429	141.303	173.564	204.289	240.276

Dos cálculos apresentados na tabela 7.8, importa reter as seguintes conclusões:

- Valor Actualizado Líquido (*Cash flow*) acumulado no ano 10 (incluindo VR): 240 276 Euro
- Taxa interna de Rentabilidade: 27,2%
- Período de recuperação do capital (TR): 3,1 anos

Na fig. 7.5 pode ser visualizada a evolução do *Cash flow* acumulado do projecto ao longo do período de tempo considerado, destacando-se a transição verificada entre o 3º e 4º ano do projecto, correspondente ao período de recuperação do capital investido.

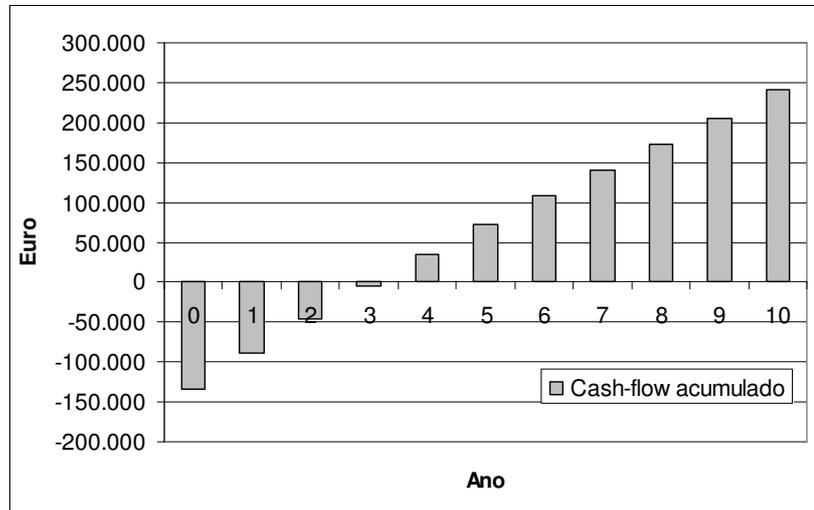


Figura 7.5: Evolução do valor anual líquido acumulado ao longo do tempo de vida do projecto de optimização da secagem industrial de PVC de emulsão.

O conjunto de critérios aplicados para a avaliação do projecto acaba por indicar um elevado valor acumulado do fluxo de tesouraria previsional (VAL), assim como uma taxa de rentabilidade do capital aplicado (TIR) muito superior à taxa de actualização considerada.

O período de recuperação do capital investido (TR), que traduz o momento no qual as receitas geradas e acumuladas recuperam o investimento, ultrapassa ligeiramente os três anos (fig. 8.5). De referir também que, no cálculos apresentados, o preço do gás natural foi considerado constante no horizonte temporal de 10 anos. Ou seja, no caso de se verificar uma subida no preço daquela utilidade, o investimento em causa apresentará indicadores de viabilidade mais interessantes.

Face ao exposto, de acordo com todos os cálculos e considerações anteriores, o projecto proposto de optimização da secagem de PVC de emulsão afigura-se como economicamente viável para implementação no processo industrial.

Bibliografia

- Alsopp, M.W. e Vianello, G. (2003). “Poly(vinyl chloride)”, em Mark, H.F. (Ed). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, pp. 437–476, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Burgess, R.H. (1982). *Manufacture and Processing of PVC*, 1ª edição, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido.
- Butters, G. (1982). *Particulate Nature of PVC-Formation, Structure and Processing*, Applied Science Publishers LTD, Londres, Reino Unido.
- Coulson, J.M. e Richardson, J.F. (1990). *Chemical Engineering*, Vol. 1, 4ª edição, Pergamon Press, Oxford, Reino Unido.
- Emura, T. e Saeki, Y. (2002). “Technical Progress for PVC Production”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2055–2131.
- Marques, A. (2006). *Concepção e Análise de Projectos de Investimento*, 3ª edição, Edições Sílabo, Lisboa, Portugal.
- Masters, K. (1979). *Spray Drying Handbook*, 3ª edição, George Godwin Limited, Reino Unido.
- Peters, M. S. e Timmerhaus, K. D. (1991). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 4ª edição, McGraw-Hill Ed., Singapura.
- Smalley, D. (2005). “PVC Industry Structure and Dynamics”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds), *PVC Handbook*, pp. 679–700, Hanser Publishers, EUA.
- Ugelstad, J., Mørk, P. e Berge, A. (1997). “Vinyl Chloride Polymerization”, El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 589–616, John Wiley and Sons, New York, EUA.

CAPÍTULO 8

Redução de Custos Variáveis do Processo Industrial de Produção

Todos os parâmetros de optimização da produtividade e de redução do custo de produção, acabam por representar na indústria química uma importante ferramenta na manutenção da competitividade e, conseqüentemente, na rentabilidade de toda a operação financeira subjacente. Assim, para além dos estudos e projectos de optimização energética, têm também especial interesse medidas que promovem a melhoria contínua dos processos, sob o ponto de vista técnico e económico. Neste particular, será de destacar a pesquisa de alternativas comerciais aos aditivos químicos utilizados no processo e/ou a alteração de algumas das suas especificações para reduzir, por exemplo, os custos envolvidos na respectiva produção, transporte, logística e manuseamento.

O presente capítulo tem como objectivo apresentar um conjunto de medidas que foram implementadas com sucesso no processo industrial de produção de PVC em emulsão da CIRES, S.A., com vista à redução do custo variável industrial de produção do polímero.

8.1 Âmbito

No decorrer do presente trabalho foram introduzidas no processo de fabrico algumas alterações no tipo e teor dos aditivos químicos utilizados, assim como de alguns procedimentos operacionais. Encontrando-se o processo industrial da CIRES, S.A. sob licença e, portanto, obrigado a acordos prévios de confidencialidade, as referências que irão ser apresentadas dizem respeito unicamente a medidas genéricas que foram implementadas. Ainda assim, trata-se de parâmetros de melhoria da performance industrial que se enquadram plenamente nos objectivos iniciais deste trabalho.

Dados os pressupostos e condicionantes anteriores, solicita-se ao leitor a melhor compreensão para o tipo de codificação apresentado, ressaltando o mais possível os resultados alcançados.

8.2 Plano de Redução de Custos Variáveis de Produção

Na tabela 8.1 estão sistematizadas e descritas de modo sucinto, um conjunto de medidas implementadas no processo industrial de produção de PVC em emulsão com vista à redução dos custos variáveis de produção.

Tabela 8.1: Descrição genérica das alterações levadas a cabo no processo industrial e quantificação da incidência no respectivo custo variável unitário.

Item	Alteração no Processo Industrial	Redução Custo Unitário
Aditivos químicos/Função		
	Descrição sumária	Euro.ton⁻¹
1	Tensioactivo aniónico (BE) Aumento Concentração de 29,5 para 95% (m% _m)	0,50
2	Tensioactivo aniónico (BR) Aumento Concentração de 27 para 70% (m% _m)	0,42
3	Tensioactivo aniónico (EO) Alternativa comercial (novo fornecedor)	0,80
4	Ácido Gordo (LS) Alternativa comercial (novo fornecedor)	0,58
5	Anti-espuma (AS) Nova mistura de anti-espumas (novo fornecedor)	2,00
6	"Anti-escamas" (OY) Alteração embalagem (garrafas 1,5kg para contentores 1ton)	0,32
7	Peróxido inorgânico (VX) Alternativa comercial (novo fornecedor)	0,01
8	Peróxido inorgânico (MP) Alternativa comercial (novo fornecedor)	0,18
Sub-total 1		4,81
Energia Eléctrica		
9	Água Refrigorada Alteração procedimento na transição entre passos reaccionais	0,20
Sub-total 2		0,20
Energia Térmica (Vapor água saturado a 10bar)		
10	Custo Produção Vapor Pré-aquecimento água de reposição às caldeiras	0,50
11	Pré-aquecimento HDW Pré-aquecimento água desionizada para a reacção	1,80
12	Pré-aquecimento HDW Pré-aquecimento água desionizada para a preparação soluções	0,20
Sub-total 3		2,50
Total		7,51

Considerando vários itens passíveis de melhoria no processo industrial, o plano de redução nos custos variáveis apresentado na tabela 8.1 contribuiu, globalmente, para uma redução total de 7,51 Euro.ton⁻¹. Na área dos aditivos químicos utilizados, a alteração de especificações de alguns tensioactivos (BE, BR), permitiram reduções substanciais no respectivo preço de aquisição. No caso dos aditivos EO e LS, a consulta efectuada ao mercado permitiu obter alternativas comerciais mais económicas mantendo, todavia, a especificação original. Os testes laboratoriais e industriais com uma nova mistura de aditivos anti-espuma (usados na etapa de recuperação de monómero não convertido), permitiram uma redução de cerca de 2,0 Euro.ton⁻¹ o que, *per si*, perfaz cerca de 41% do sub-total 1, relativo a alterações nos aditivos.

Na área das utilidades (ver Capítulo 7, sub-capítulo 7.1), a alteração de algumas sequências no processo reaccional levou à redução de 0,20 Euro.ton⁻¹ referente ao custo unitário de energia eléctrica utilizada na produção de água refrigerada. Também alguns projectos de optimização energética (cruzamento de correntes de processo), levados a cabo na produção de vapor e aquecimento da água desionizada para a polimerização e preparação de soluções, contribuíram com uma redução na ordem de 2,50 Euro.ton⁻¹.

Dada a complexidade inerente a todo o processo industrial, a introdução de alterações na especificação de aditivos químicos, assim como nas variáveis processuais, obriga a um conjunto de testes, muitas vezes exaustivo e de longa duração, por forma a adaptar o processo e/ou ajustar a qualidade do produto. Apesar de condensados numa única tabela, os dados apresentados resultaram de um trabalho intenso desenvolvido no processo industrial, que acarretou, necessariamente, avaliações e estudos preliminares, testes de curta e longa duração e, consecutivamente, avaliações industriais do comportamento dos produtos nos utilizadores finais.

8.3 Conclusão

Considerando uma produção anual de polímero pelo processo de emulsão, de cerca de 10 000 ton, o resultado final anual (bruto) terá, assim, um acréscimo na ordem dos 75 100 Euro. Atendendo ao projecto de optimização da secagem industrial apresentado no Capítulo 7, a redução total no custo variável de produção poderá ascender a 13,0 Euro.ton⁻¹ o que, como referência, representa um decréscimo global de cerca de 9,0% no custo variável de produção (dados fornecidos por CIRES, S.A., considerando apenas os custos de aditivos químicos e utilidades).

Na prossecução dos objectivos enunciados para este trabalho, os estudos de viabilidade e medidas levadas a cabo no processo industrial, visaram a melhoria da performance industrial do

polímero, o que representa uma vertente de extrema importância para a melhoria da competitividade e consolidação do produto num mercado exigente e cada vez mais global. De forma paralela, mas igualmente importante, algumas das medidas apresentadas e realizadas têm um impacto bastante positivo na área ambiental. São bem exemplo desta componente, a redução na emissão de CO₂, conjuntamente com a optimização do consumo energético (sob a forma de energia térmica). Para além da área económico-financeira, as medidas apresentadas garantem também à exploração industrial um elevado grau de sustentabilidade no futuro.

**Secção V. Polimerização em Suspensão:
Desenvolvimento e Caracterização de
Poli(cloreto de vinilo) Reticulado**

CAPÍTULO 9

Copolimerização de Cloreto de Vinilo com Monómeros Bifuncionais

O conteúdo deste capítulo está parcialmente publicado em:

Tomás, A., Gil, M.H., Bordado, J.C., Gonçalves, P., Rodrigues, P., “Synthesis of Crosslinked Poly(vinyl chloride): Study of Polymer Properties”, 10th Inter. Chemical & Biological Eng. Conf., CHEMPOR 2008, Braga, Portugal.

Tal como já referido no Capítulo 2 (secção 2.6) e no Capítulo 3 (secção 3.2), a larga maioria das aplicações dos polímeros de cloreto de vinilo (VCM) está directamente relacionada com as suas excelentes propriedades mecânicas, compatibilidade com aditivos de desempenho e boa relação preço/desempenho.

A técnica de copolimerização do VCM tem vindo a ser aplicada de modo a melhorar algumas desvantagens inerentes ao homopolímero, nomeadamente a sua reduzida estabilidade térmica que limita a gama de aplicações finais (Beltran e García, 1998; Yong-Zhong e Zhi-Xue, 1999; Shah, Poledna e Olah, 2005). Em simultâneo, o desenvolvimento de polímeros para aplicações muito específicas torna possível o acesso a novos mercados, assim como um maior potencial de crescimento na cadeia de valor (Burgess, 1982; Shah, Poledna e Olah, 2005).

Em sintonia com os objectivos deste trabalho, a produção de um copolímero para a aplicação em superfícies sem brilho (mate) abre novos campos de aplicação, da mesma forma que coloca o novo produto na área das “especialidades”, à qual está, normalmente, associado um *premium* comercial (Shah e Poledna, 2003; Shah Poledna e Olah, 2005)

No seguimento da revisão bibliográfica apresentada no Capítulo 3 (secção 3.2.1), o presente capítulo terá como objectivo primordial o estudo e selecção de comonómeros bifuncionais para a obtenção de um copolímero do tipo reticulado que, de acordo com o conhecimento actual, poderá ser vir a ter uma utilização bastante específica na produção de superfícies com acabamentos “mate” (Burgess, 1982; Yong-Zhong e Zhi-Xue, 1999; Koga, Shigemitsu, Matsumoto *et al*, 1997).

9.1 Âmbito

Aquando do processamento típico de um composto de PVC, tendo em vista uma aplicação final rígida ou flexível, a superfície costuma apresentar um bom acabamento (suave), assim como um brilho considerável (Shah Poledna e Olah, 2005). No entanto, num mercado diversificado e exigente, em alguns produtos finais, é exigido um tipo de acabamento sem brilho (mate), por exemplo, em aplicações para interiores de automóveis, imitação da borracha no revestimento de cabos eléctricos, mangueiras, etc., de uma forma geral, sempre que se pretenda disfarçar as irregularidades ou defeitos na superfície dos artigos finais, como por exemplo em pavimentos (Shah e Poledna, 2003; Shah Poledna e Olah 2005).

Um tipo particular de copolimerização consiste na utilização de uma pequena percentagem de um monómero bifuncional (dialílico ou divinílico), de forma a sintetizar um copolímero de PVC reticulado (Burgess, 1982). Esta técnica de polimerização tem sido continuamente estudada e desenvolvida para produção de polímeros especiais que, por sua vez, conferem um efeito “mate” na superfície do produto acabado (Amaro e Hoshida, 1992; Yong-Zhong e Zhi-Xue, 2000; Koga Shigemitsu, Matsumoto *et al*, 1997).

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre o efeito de comonómeros bifuncionais na copolimerização de cloreto de vinilo, tais como: maleato de dialilo (DAM), dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), poli(etilenoglicol) dimetacrilato (PEG Mn~550) e poli(etilenoglicol) dimetacrilato com maior peso molecular (PEG Mn~750). Na figura 9.1 encontram-se representadas as fórmulas moleculares de cada um dos compostos.

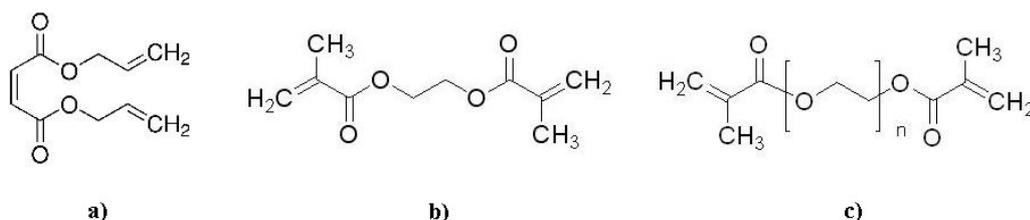


Figura 9.1: Representação das fórmulas moleculares dos monómeros bifuncionais utilizados:
 a) DAM; b) EGDMA; c) PEG Mn~550 e Mn~750.

Tal como referido no Capítulo 3, o DAM e EGDMA já se encontram referenciados como comonómeros para a obtenção de polímeros de PVC reticulados. No entanto, a publicação de maior importância de Yong-Zhong e Zhi-Xue (1999), apenas diz respeito a uma temperatura de polimerização de 43°C numa escala reaccional máxima de 5L. Também, a utilização de poli(etilenoglicol) dimetacrilato na copolimerização de VCM, não se encontra referenciada na literatura, representando, por isso, um factor de diferenciação deste trabalho.

9.2 Trabalho Experimental

Materials

- Água Desionizada (DW): Utilidade industrial fornecida por CIRES, S.A. (condutividade < 10 $\mu\text{S m}^{-1}$).
- Cloreto de vinilo: Fornecido por Shin-Estu Chem. B.V., pureza de 99% (m/m) (Determinado por Cromatografia gasosa).
- Comonómeros bifuncionais: Maleato de Dialilo (DAM), pureza mín. de 93% (m/m). Dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), pureza mín. de 98% (m/m), poli(etilenoglicol) dimetacrilato (PEG Mn~550) e poli(etilenoglicol) dimetacrilato (PEG Mn~750), pureza mín. de 99% (m/m). Compostos fornecidos por Sigma Aldrich.
- Agentes de suspensão: Álcool Poli(vinílico) parcialmente hidrolisado (PVA), com grau de hidrólise de 72,5% (PVA 72,5) e de 88% (PVA 88), pureza mínima de 95% (m/m) - produtos comerciais fabricados e fornecidos pela Synthomer Ltd.
- Iniciador: Peroxidoneodecanoato de tert-Butilo, pureza mín. de 95% (m/m) - produto comercial produzido e fornecido pela Akzo Nobel Polymer Chemicals BV.
- Tetrahidrofurano (THF), pureza mín. de 99,9% (m/m) e Ciclohexanona, pureza mín. 99,5% (m/m) - produtos comerciais fornecidos pela Riedel-den Haën.

Polimerização

No Capítulo 2 (secção 2.3) foi realizada uma descrição da tecnologia de polimerização de VCM em suspensão, designadamente a função de cada um dos compostos usados, bem como o processo de produção.

Todas as amostras foram produzidas num reactor piloto de 150L equipado com um sistema de agitação e uma camisa externa de arrefecimento e/ou aquecimento. O procedimento de carga do reactor obedece a uma determinada sequência, sendo iniciada com a carga de água desionizada e, simultaneamente, com a mistura dos agentes de protecção coloidal (álcoois poli(vinílicos) parcialmente hidrolisados- PVA's). Segue-se uma selagem (fecho) e aplicação de vácuo (-0,8 bar G) para remoção parcial do oxigénio no volume livre do reactor. Após esta fase, é carregado o iniciador (Peroxidoneodecanoato de tert-Butilo), seguindo-se a quantidade pré-determinada de comonómero. Finalmente, o cloreto de vinilo, mantido em fase líquida sob pressão, é carregado para o reactor. Após a sequência de carga, é utilizada água quente na camisa do reactor de modo a elevar a temperatura da mistura reaccional até valores próximos da temperatura de controlo. Nesta fase, com o agitador em pleno funcionamento, a reacção de polimerização decorreu a uma temperatura constante de 53°C. Dado tratar-se de uma reacção fortemente exotérmica, a manutenção da temperatura da mistura reaccional foi realizada com o controlo da temperatura da água de arrefecimento a circular na camisa do reactor.

A reacção de polimerização decorreu até que se verificou uma pressão interior do reactor de 6,60 bar G, isto é, uma diferença de cerca de 1 bar G em relação às condições de saturação do monómero. Nesta fase, o monómero que não reagiu é recuperado por diferença de pressão, e o reactor é descarregado pela zona inferior. O polímero em suspensão é encaminhado para um pequeno filtro para remoção da água. Após este primeiro tratamento, a suspensão, já bastante enriquecida em sólidos (“bolo”), é enviada para uma secagem piloto de leito fluidizado, para a obtenção de um polímero com uma concentração em água (humidade) inferior a 1% (m/m).

Receita

Na tabela 9.1 é apresentada a “receita de polimerização” usada no presente estudo. Tomando como base de cálculo a quantidade de monómero principal (VCM), estão indicadas as quantidades relativas e absolutas de cada um dos componentes usados (água desionizada, agentes de suspensão, iniciador e comonómero), assim como a temperatura e velocidade do agitador.

Tabela 9.1: *Receita* base usada na copolimerização em suspensão de VCM com monómeros bifuncionais.

Compostos		% (m/m base VCM)	Massa, g
VCM		--	37000
Água desionizada		190,0	70300
PVA 72.5		0,055	20,4
PVA 88		0,012	4,44
Iniciador		Variável	
Comonómero bifuncional		Variável	
Tpoly	°C	53,0	
Velocidade agitação	rpm	350,0	

Separação e caracterização do gel (insolúvel) e solução

As amostras de copolímero, previamente secas até cerca de 1% (m/m) de humidade, foram imersas em THF durante 24h à temperatura de 20°C. O gel (insolúvel) entretanto formado, foi separado por centrifugação, seguindo-se a respectiva secagem a 50°C numa estufa até massa constante. À fase de solução (polímero dissolvido), foi adicionado metanol para precipitação do polímero. Após nova secagem do polímero precipitado, seguiu-se a determinação do peso molecular médio através da obtenção do valor K (ver Capítulo 2, secção 2.2). Foi adoptada a norma ISO 1628-2, utilizando a ciclohexanona como solvente e efectuando medições de viscosidade reduzida das soluções diluídas (polímero+ciclohexanona).

Com base nos resultados experimentais, atendendo ao procedimento anterior, a fracção de gel (w_g) obtida é a razão entre a massa de gel seco e a massa de polímero inicial. A massa molecular no gel (M_c), é determinada usando a equação de Flory–Rehner (Flory, 1951):

$$M_c = \frac{-\rho_{PVC} \cdot V_{THF} \cdot V_2^{1/3}}{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi \cdot V_2^2} \quad (g \cdot mol^{-1}) \quad (9.1)$$

Onde, ρ_{PVC} é a massa específica do PVC (1310 kg.m⁻³), V_{THF} é o volume molar do THF (0,0811 dm³.mol⁻¹) e χ é o parâmetro de interacção polímero-solvente (0,14) (Brandrup e Immergut, 1975).

A fracção de volume de copolímero no gel, V_2 , é calculada usando a Eq. (9.2):

$$V_2 = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{PVC} \cdot w_s - w_0}{\rho_{THF} \cdot w_0}} \quad (9.2)$$

Onde, ρ_{THF} é a massa volúmica do THF ($0,889 \text{ kg.dm}^{-3}$), w_s é a massa de gel e w_0 é a massa de PVC inicial.

A massa específica molar da fase gel (ν) é determinada usando o valor de M_c (Eq. 9.1) e usando a Eq. (9.3):

$$\nu = \frac{\rho_{\text{PVC}}}{M_c} \text{ (mol.dm}^{-3}\text{)} \quad (9.3)$$

A fracção de gel (w_g) é calculada através da Eq. (9.4):

$$w_g = \frac{w_s}{w_0} \times 100 \text{ (\% m/m)} \quad (9.4)$$

De uma forma aproximada, o valor de w_g traduz a percentagem de reticulação, isto é, a componente de copolímero obtida em cada amostra.

9.3 Resultados e Discussão

De acordo com os procedimentos referidos anteriormente, foram produzidas amostras de copolímeros variando a dosagem inicial de comonómero bifuncional em função da quantidade de VCM (ver tabela 9.1).

Após as etapas de copolimerização e de obtenção das amostras secas, seguiu-se a caracterização laboratorial dos copolímeros, designadamente a determinação da percentagem de reticulação (w_g), massa específica da fase gel (ν) e valor K.

9.3.1 Eficiência dos Diferentes Comonómeros Bifuncionais

Os gráficos da fig. 9.2 permitem analisar a variação na fracção de gel obtida (w_g) em cada uma das amostras em função da respectiva concentração inicial de cada comonómero (F_x) (tendo por base a massa total de VCM).

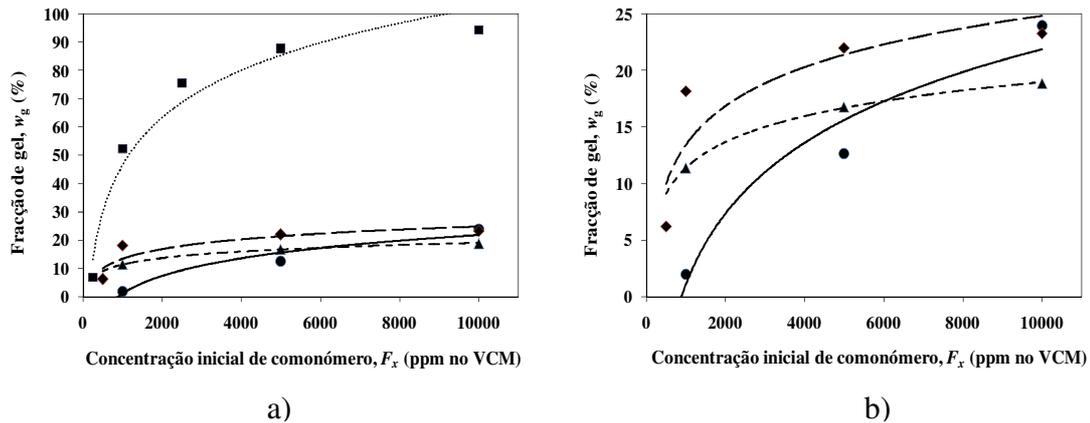


Figura 9.2: Efeito da concentração inicial (F_x) dos diferentes comonómeros bifuncionais na fracção de gel (w_g) obtida: (●) VC/PEG Mn550; (◆) VC/PEG Mn750; (▲) VC/EGDMA; (■) VC/DAM.

Analisando a fig. 9.2a), é assim possível comprovar que a fracção de gel (w_g) aumenta com a concentração inicial (F_x) do respectivo comonómero. No entanto, esta evolução é significativamente distinta para os diferentes comonómeros. De facto, observa-se um aumento bastante acentuado no caso do VC/DAM, no qual a fracção de gel aumenta muito rapidamente com F_x , ao passo que no caso dos restantes comonómeros, w_g evolui de uma forma mais lenta, o que, dadas as experiências efectuadas, acaba por impossibilitar a obtenção de copolímeros com uma fracção de gel superior a 25% (m/m).

Devido a esta desproporção nos resultados obtidos, representam-se novamente na fig. 9.2b) as curvas referentes aos comonómeros EGDMA, PEG Mn550 e PEG Mn750, de modo a analisar com maior detalhe as respectivas diferenças. Assim, para uma concentração inicial de comonómero de 1000 ppm, o PEG Mn550 apresenta o valor mais baixo de fracção de gel (2% m/m), seguindo-se o EGDMA com 11% (m/m) e o PEG Mn750 com 18% (m/m). Para valores mais elevados de F_x , estas diferenças vão sendo mais atenuadas com uma fracção de gel obtida aproximadamente igual a 24% (m/m) para os dois PEG (Mn550 e Mn750).

O diferente comportamento dos comonómeros utilizados na polimerização, traduzido nas diferenças observadas na fracção de reticulação, está directamente correlacionado com as

reactividades relativas entre os comonómeros e o VCM. Num trabalho anterior de Yong-Zhong e Zhi-Xue (2000), foram publicadas algumas reactividades relativas para pares VC/monómeros divinílicos calculados de acordo com a equação de Mayo-Lewis para um sistema de copolimerização radicalar livre, de onde se retiraram os valores que constam na tabela 9.2.

Tabela 9.2: Reactividades relativas dos pares VC/Comonómeros bifuncionais a 45°C (Yong-Zhong Zhi-Xue, 2000).

(segundo monómero-2)	DAM	EGDMA
r_1	0,425	0,844
r_2	0,48	23,1
r_1/r_2	0,885	0,0365

Dos valores apresentados na tabela 9.2, é possível observar que os valores de r_1 e r_2 do sistema VC/DAM são menores que 1, evidenciando uma grande tendência para a copolimerização alternada o que, conseqüentemente levará à produção de um copolímero com grande incorporação de DAM (Stevens, 1990).

Relativamente ao sistema VC/EGDMA, este apresenta um rácio r_1/r_2 menor que 1, mas com um valor de r_2 bastante superior a r_1 , indicando uma elevada tendência do EGDMA para a homopolimerização. Assim, perante os dados anteriores, poderá ser justificada a reduzida eficiência de incorporação do EGDMA. A este facto não deverá ficar alheio o procedimento adoptado, uma vez que o comonómero foi carregado no reactor de uma só vez, maximizando a concentração de comonómero o que, consecutivamente, aumenta a probabilidade de obtenção de homopolímero de EGDMA.

Embora os valores de reactividade relativa dos sistemas VC/PEG Mn550 e VC/PEG Mn750 não se encontrem publicados torna-se possível concluir, tendo em conta os resultados obtidos, que esses valores serão semelhantes aos do sistema VC/EGDMA, ou seja, a existência do bloco polimérico de etilenoglicol (ver fig. 9.1c)) parece não alterar a reactividade relativa dos novos comonómeros face ao VCM.

9.3.2 Massa específica da Fase Gel para os Diferentes Copolímeros

Utilizando a equação 9.3, calcularam-se as massas específicas da fase gel para os vários copolímeros. Na fig. 9.3 estão apresentados os valores obtidos.

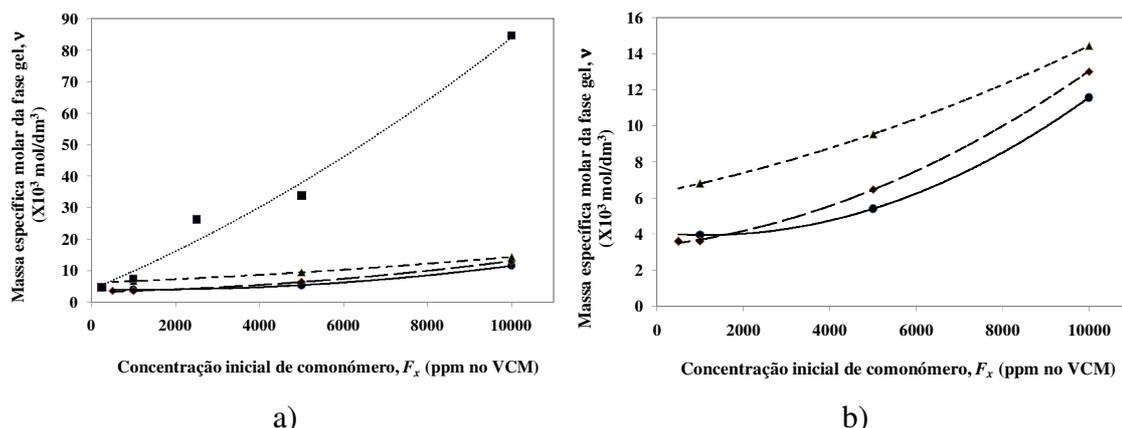


Figura 9.3: Efeito da concentração inicial de comonómero na massa específica molar da fase gel: (●) VC/PEG Mn550; (◆) VC/PEG Mn750; (▲) VC/EGDMA; (■) VC/DAM.

Embora a massa específica da fase gel aumente com a fracção obtida de gel para todos os comonómeros, no caso da utilização de DAM este aumento é muito mais pronunciado, como evidencia a fig. 9.3a).

De facto, para o maior doseamento de comonómero considerado (10 000ppm), obtém-se para o DAM uma massa específica da fase gel de cerca de 85×10^3 mol.dm⁻³, muito superior aos valores registados para os restantes comonómeros situados na gama de $12 \sim 14 \times 10^3$ mol.dm⁻³, tal como evidenciado na fig. 9.3b). Este resultado está em plena concordância com os valores elevados da fracção de gel evidenciados pelo DAM (ver figura 9.2a)).

Em resumo, parece evidente a correlação entre a massa específica da fase gel e a respectiva fracção em cada amostra. De facto, quanto maior fracção da fase gel (insolúvel) obtida, maior será a respectiva massa específica molar. Este tipo de comportamento foi também observado por Yong-Zhong e Zhi-Xue (2000) no caso da utilização ftalato de dialilo (DAP) como comonómero. De acordo com aqueles autores, a quantidade de gel obtida resulta da contribuição da reticulação química entre as cadeias, assim como de algumas cadeias lineares enredadas (“aprisionadas”) pelo processo de reticulação em curso. De tal forma que, esta contribuição é ainda mais significativa para valores mais elevados da percentagem de gel (insolúveis). Perante os resultados apresentados, com o comonómero DAM, a hipótese avançada por Yong-Zhong e Zhi-Xue (2000) poderá ser aplicada novamente, sobretudo para fracções de insolúveis superiores a 30% (m/m).

9.3.3 Valor K da Solução para os Diferentes Copolímeros

De acordo com o procedimento referido anteriormente, foi determinado o valor K respeitante à fracção solúvel de cada copolímero. Como referência, foi determinado o valor K do homopolímero, produzido de acordo com o mesmo procedimento.

Na fig. 9.4, é possível observar a variação do valor K com a concentração dos diferentes comonómeros e o valor obtido do respectivo homopolímero.

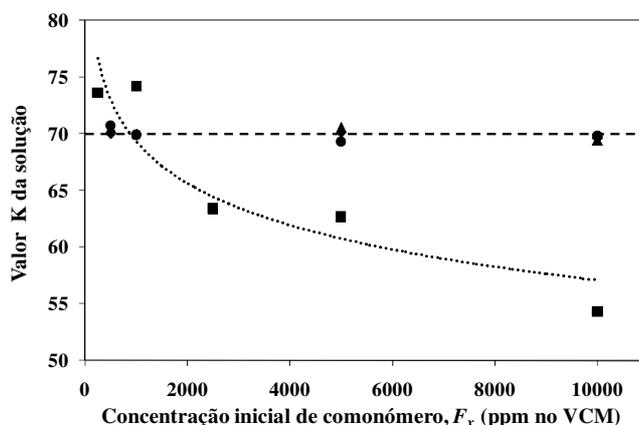


Figura 9.4: Efeito da concentração inicial de comonómero no valor K da solução: (--) valor K do homopolímero; (●) VC/PEG Mn550; (◆) VC/PEG Mn750; (▲) VC/EGDMA; (■) VC/DAM.

O peso molecular médio do poli(cloreto de vinilo) é, como já referido anteriormente, altamente dependente da temperatura da reacção de polimerização. O homopolímero, representado pela linha a tracejado da fig. 9.4, apresenta um valor K de 70. No caso dos copolímeros, o valor K obtido é muito próximo de 70, à excepção do VC/DAM onde se verifica uma diminuição significativa do valor K para concentrações superiores a 1000 ppm. Articulado com os resultados da fig. 9.2, verifica-se que para uma fracção muito elevada de gel (> 50% (m/m)), ocorre uma diminuição significativa do valor K do copolímero em solução. Este facto evidencia a elevada probabilidade de reticulação das cadeias poliméricas de maior tamanho. Na publicação de Yong-Zhong e Zhi-Xue (2000), perante o mesmo resultado, foi avançada esta hipótese, no caso da utilização de ftalato de dialilo (DAP) como comonómero bifuncional.

9.4 Conclusão

A produção de polímeros de PVC com estrutura reticulada (“crosslinked”) pode ser obtida com a utilização de monómeros bifuncionais, sendo a percentagem de reticulação altamente dependente do tipo e da concentração do comonómero bifuncional utilizado.

Considerando o presente estudo, a eficiência de reticulação segue uma ordem de grandeza relativa do tipo: DAM >> PEG Mn750 > PEG Mn550 > EGDMA.

De acordo com a análise dos rácios de reactividade de cada comonómero, a probabilidade de homopolimerização do EGDMA é muito elevada. Assim, e atendendo também ao procedimento adoptado, os resultados obtidos apontam para uma baixa eficiência de copolimerização do par

VC/EGDMA. De forma semelhante, os resultados do PEG Mn750 e PEG Mn550, acabam por indicar o mesmo tipo de comportamento do EGDMA.

A massa específica da fracção insolúvel (gel) aumenta à medida que a concentração dos comonómeros aumenta, mas, mais acentuada para o DAM. Também, no caso deste monómero, o peso molecular médio, traduzido pelo valor K da parte solúvel do copolímero, diminui com o aumento da fracção de gel obtida.

Na prossecução dos objectivos iniciais, o estudo levado a cabo no presente capítulo lançou as bases para a produção de um copolímero de cloreto de vinilo com uma estrutura parcialmente reticulada. De acordo com os resultados, o DAM revelou-se um comonómero bastante eficiente para este propósito.

Este trabalho irá prosseguir com a formulação e transformação dos copolímeros obtidos, seguida da avaliação do brilho do produto final, após processamento por métodos convencionais à escala laboratorial.

Bibliografia

- Amano, T. e Hoshida, S. (1992). "Process for Producing Vinyl Chloride Polymer", US patent 5,130,387. Shin-Etsu Chemical Co. 14 de Julho de 1992.
- Beltran, M.I. e García, J.C. (1999). "Thermal Decomposition Behaviour of Crosslinked Plasticized PVC". *Polymer Degradation and Stability*, 65, 65–73.
- Brandrup, J. e Immergut, E.H. (1975). *Polymer Handbook*, 2nd ed., Vol. 4, pp. 132, Londres, Reino Unido.
- Flory, P.J. e Krigbaum, W.R. (1951). "Thermodynamics of High Polymer Solutions", *Annual Review of Chemical Physics*, 2, 383-402.
- Koga, T., Shigemitsu, Y. e Matsumoto, M. e Suzuki, M. (1997). "Preparation of Matte Vinyl Chloride Polymer and Composition Thereof", US patent 5,614,593. Shin-Etsu Chemical Co. 25 de Março de 1997.
- Shah, A. e Poledna, D. (2003). "Review of PVC Dispersion and Blending Resin Products", *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9(3), 146–154.
- Shah, A., Poledna, D. e Olah, A. (2005). "Speciality Grade PVC Resins", em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 365–394, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.
- Stevens, M.P. (1990). *Polymer Chemistry*, 2^a edição, Oxford University Press, New York, EUA.
- Yong-Zhong, B. e Zhi-Xue, W. (2000). "Synthesis of Chemically Crosslinked Poly(vinyl chloride) by Vinyl Chloride/Divinyls Suspension Polymerization". *European Polymer Journal*, 36, 981–986.

CAPÍTULO 10

Processamento e Caracterização de Poli(cloreto de vinilo) Reticulado

No Capítulo 9 foi apresentado um estudo da utilização de diferentes comonómeros bifuncionais na copolimerização por radicais livres de cloreto de vinilo, onde se verificou que a percentagem de copolímero obtido (medida pela fracção de massa insolúvel) dependia fortemente do tipo e concentração do comonómero bifuncional utilizado. De acordo com o mesmo estudo, a utilização do maleato de dialilo (DAM) apresentava uma elevada eficiência na produção de polímero reticulado, também patente na publicação de **Tomás, Gil, Bordado, Gonçalves e Rodrigues** (2008).

Perante os resultados alcançados na copolimerização, e na prossecução do objectivo de produção de um polímero de cloreto de vinilo para aplicações especiais do tipo sem brilho (mate), o presente capítulo visa o processamento e caracterização dos copolímeros já referenciados no Capítulo 9.

10.1 Âmbito

No Capítulo 2 (secção 2.5) foram apresentadas as noções gerais subjacentes às fases de formulação (aditivação) e processamento do poli(cloreto de vinilo), para a obtenção do produto nas formas finais. De acordo com Throne (2005) e Burgess (1982), cada passo da transformação actua de forma fundamental e integrante para a qualidade e sucesso técnico e comercial do polímero, fortemente influenciada pela selecção das características do polímero, tipo e quantidade de aditivos e a técnica de transformação utilizada.

Após a etapa de formulação, as partículas de polímero, com diâmetro médio na ordem dos 130 a 150 μm , sofrem uma acção conjunta da temperatura, pressão e tensão de corte, para a destruição da sua estrutura morfológica original. Este processo é normalmente denominado como gelificação, dando origem a um material fundido com características aproximadamente homogéneas (Gilbert, 1985).

As interpretações do mecanismo de gelificação têm vindo a sofrer alterações ao longo do tempo. Nomeadamente, na década de sessenta, o comportamento do polímero durante a transformação, era apenas entendido do ponto de vista da estrutura molecular (Terselius e Ranby, 1981). No entanto, vários estudos experimentais na década de 1970 demonstraram a importância da textura dos grânulos de PVC nas condições de processamento, ao verificar que a gelificação implicava a destruição progressiva dos grânulos em domínios sucessivamente mais pequenos. Assim, numa primeira fase, pelo efeito da elevação da temperatura, verifica-se uma desagregação dos grãos em partículas primárias (ver Capítulo 2, secção 2.3.2) e, ao aumentar progressivamente a temperatura, estas sofrem uma nova desagregação e, quase simultaneamente, decorre o processo de fusão. Desta forma, desaparecem gradualmente as fronteiras físicas entre as partículas (limites do grão) e as cadeias de polímero iniciam um processo de interdifusão com as cadeias das partículas mais próximas. Nesta fase, verifica-se uma homogeneização dos aditivos usados no interior da matriz polimérica tridimensional (Butters, 1982; Terselius e Ranby, 1981). Na década de 1980, Alsopp (1982) concluiu que a elevada tensão de corte normalmente utilizada nos equipamentos industriais, também actuava no mecanismo de gelificação, promovendo a rápida destruição dos grânulos em partículas primárias.

Na bibliografia especializada podem ser encontrados modelos bastante completos dos processos de gelificação e fusão, assim como a sua relação com as propriedades do polímero, morfologia dos grânulos e condições gerais de processamento (Burgess, 1982; Butters, 1982; Covas e Gilbert, 1992; Throne 2005).

Nas etapas de formulação e processamento, os compostos de PVC são normalmente classificados em rígidos ou flexíveis (ou plastificados). O PVC rígido é identificado como tendo

um nível reduzido de aditivos, nomeadamente plastificante e lubrificante. Ao invés, o PVC flexível é caracterizado pela forte componente de plastificante(s) e outros aditivos, destinando-se a aplicações finais de baixa dureza ou cuja flexibilidade seja um requisito importante.

Tal como referido no Capítulo 2, o processo de extrusão, predominante na indústria, consiste em transformar polímero (ou composto) pela aplicação de calor e pressão, através de um cilindro aquecido, com recurso à rotação de um ou mais parafusos do tipo “sem fim” (Throne 2005). Na figura 10.1 é possível observar uma representação esquemática de uma extrusora.

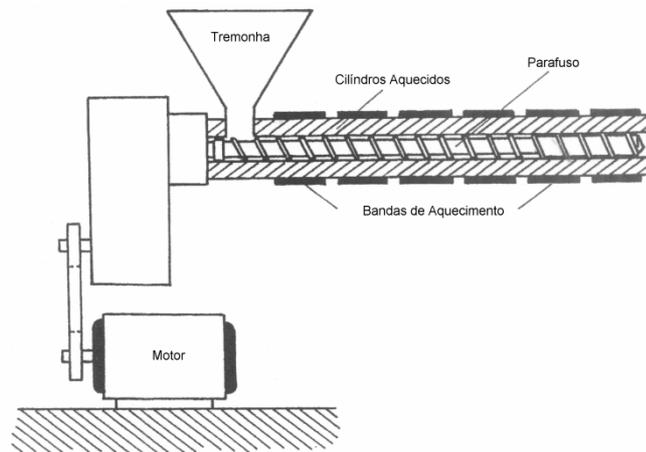


Figura 10.1: Representação esquemática de extrusora industrial de poli(cloreto de vinilo).

Nas extrusoras industriais, os grãos de PVC são compactados e densificados nos primeiros passos do parafuso, à medida que a pressão e a temperatura aumentam, promovendo desta forma a homogeneização, gelificação e posterior fusão do produto. Na saída do cilindro, o material é normalmente comprimido num molde, podendo em seguida ser arrefecido, enrolado ou cortado na forma final. Trata-se de um processo muito comum para a produção de estruturas de perfis ou filmes (Rodolfo, Luciano e Ormanji, 2006).

A nível laboratorial, é também utilizado o “método de rolos” para o processamento de compostos de poli(cloreto de vinilo). Neste método, a mistura prévia de polímero e aditivos é colocada entre dois rolos dispostos em paralelo, aquecidos a uma temperatura elevada ($> 150^{\circ}\text{C}$) e que rodam em sentidos opostos a uma velocidade constante, durante um determinado período de tempo (5~10 min). No final, é produzida uma película (filme) com uma espessura variável (0,50~2 mm) para posterior avaliação de propriedades, como por exemplo a cor, brilho, tensão de rotura, etc..

O texto anterior teve como objectivo complementar a informação já apresentada no Capítulo 2, por forma a uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido no processamento dos copolímeros de cloreto de vinilo estudados no Capítulo 9 e que, doravante, foram objecto de caracterização.

10.2 Trabalho Experimental

O trabalho experimental desenvolvido neste capítulo pode ser considerado em duas fases distintas. A primeira, na continuação do Capítulo 9, compreende o processamento dos copolímeros numa máquina de rolos laboratorial e a medição do brilho na superfície dos filmes obtidos numa máquina de rolos laboratorial. Numa segunda fase, e após a selecção dos melhores resultados da fase anterior, segue-se a transformação dos compostos numa extrusora laboratorial, o que permite uma avaliação em condições mais próximas das verificadas industrialmente. Desta forma, será possível retirar ilações sobre as propriedades dos (co)polímeros e as características do produto final, nomeadamente a uniformidade do acabamento, brilho, estabilidade térmica estática e propriedades mecânicas de tracção.

Materials

- As amostras de (co)polímeros, usadas neste capítulo, foram produzidas de acordo com o procedimento já descrito no Capítulo 9 e publicado em **Tomás**, Gil, Bordado, Gonçalves e Rodrigues (2008).
- Plastificantes: Di-2-etilo-hexilo ftalato (DEHP), Di-2-etilo-hexilo de adipato (DOA), fabricados e fornecidos pela BASF GmbH.
- Estabilizantes térmicos: Fosfisal F-92 (base Pb) proveniente da Asua Products, S.A.. Kemistab EP (base Pb) proveniente da Undesa, S.A., Lankromark LCZ-749 (base Ca\Zn).
- Ajudante de Processamento: Cera parafínica (Cera HI), proveniente da Sasol, S.A..
- Modificador de impacto acrílico: Metablen P-551 proveniente da Arkema.
- Carga (“filler”): Omyacarb 95T-CI (carbonato de cálcio) proveniente da Clariacal S.A.

Parâmetros da Distribuição de Tamanhos de Partícula

Método de Espectroscopia por Difracção Laser (“Laser diffraction spectroscopy”-LDS) no equipamento Malven – Mastersizer 2000 – Hydro 2000S.

Absorção de plastificante (AP)

A quantidade de plastificante absorvida pelas partículas de polímero é uma medida indirecta da porosidade média da amostra, normalmente caracterizada por um parâmetro, que internacionalmente se designa por “cold plasticizer absorption (CPA)”. O procedimento usado para a sua determinação é baseado na Norma Internacional ASTM D 3367. De forma sucinta, o método consiste em saturar uma amostra de polímero com o plastificante seleccionado e, após centrifugação para retirar o excesso de plastificante, é calculada a diferença de massa da amostra, correspondente ao plastificante absorvido. A percentagem de absorção de plastificante (AP) é calculada como a razão mássica de plastificante absorvido em relação à massa de polímero inicial da amostra.

Formulação

Na tabela 10.1 apresenta-se a formulação dos compostos processados na máquina de rolos e, numa segunda fase, na extrusora laboratorial. De referir que a formulação adoptada, cedida gentilmente pela empresa CIRES, S.A., é tipicamente utilizada em aplicações do tipo *mate* para a indústria automóvel.

Tabela 10.1: Formulação usada para a produção de compostos de PVC.

Componente	Referência	Quantidade	
		(phr)	(g)
(co)Polímero	---	100	300
Carbonato cálcio	Carga 95T-Cl	40	120
Est. Térmico (base:Pb)	Foxfisal F-92	3	9
Est. Térmico (base:Pb)	Kemistab EP	1,2	3,6
Ajud. Processo	Sasol Cera H-1	0,2	0,6
Mod. Impacto	Metablen P-551	3	9
Plastificante	DEHP	70	210

A utilização de estabilizantes térmicos de base chumbo (Pb) na formulação de compostos de PVC é, regra geral, a técnica de estabilização mais antiga e que agrega um menor custo (Jennings e Starnes, 2005). Apesar do mecanismo de estabilização se encontrar fora do âmbito deste trabalho, no Apêndice B encontra-se uma breve descrição dos mecanismos de degradação e estabilização térmica do poli(cloreto de vinilo). De forma sucinta, a degradação da molécula de PVC é iniciada com a perda de átomos de cloro (Cl) sob a forma de ácido clorídrico (HCl) (reação de eliminação), dando origem ao aparecimento de ligações duplas na cadeia do polímero. Assim, o estabilizante térmico actua na saturação da cadeia, prevenindo a sua oxidação e, simultaneamente, neutralizando o HCl. Podem ser encontrados nas referências bibliográficas de Starnes (2002), Jennings e Starnes (2005) modelos bastante completos do mecanismo de estabilização do poli(cloreto de vinilo).

Processamento na máquina de rolos

A etapa de processamento na máquina de rolos foi precedida por uma mistura de todos os componentes da formulação numa misturadora do tipo planetária com camisa de aquecimento (ver fig. 10.2). Numa primeira fase, mantendo uma temperatura constante de 110°C e uma rotação de 120 rpm, foram adicionados os compostos sólidos. Após 5 min nestas condições, foi adicionado o plastificante, seguindo-se um novo intervalo de tempo de mistura de 5 min para que este fosse completamente absorvido.



Figura 10.2: Misturadora planetária para produção dos compostos (Plasti-Corder Planetary Mixer Type P600) (cortesia CIRES, S.A.).

O composto foi depois processado numa máquina de rolos laboratorial “Collin two roll mill” a 150°C ($\pm 3^\circ\text{C}$). A fig. 10.3a) mostra uma panorâmica geral deste equipamento e na fig. 10.3b) pode ser observado um filme plastificado no preciso momento em que o mesmo é retirado dos rolos.



Figura 10.3: a) Máquina de rolos “Collin two roll mill type 150Px400 mm” (cortesia CIRES, S.A.).
b) Pormenor de um filme plastificado obtido na máquina de rolos.

Na tabela 10.2 estão sistematizadas as condições operatórias utilizadas aquando da mistura (formulação) e do processamento na máquina de rolos.

Tabela 10.2: Condições de processamento na misturadora e máquina de rolos(*).

Variável	Misturadora Planetária	Máquina de Rolos
Temperatura (°C)	110	150
Tempo (min)	10	5
Velocidade (rpm)	120	26

(*) – As condições adoptadas seguiram o procedimento geral aplicado nos ensaios do laboratório da CIRES, S.A. para este tipo particular de copolímero.

Processamento no Equipamento de Extrusão

O estudo no equipamento de extrusão, ilustrado na fig. 10.4, é iniciado com a determinação das condições operatórias mais favoráveis para a obtenção de um filme homogéneo à saída da feira, isto é, na componente final da extrusora. O composto é adicionado na tremonha (fig. 10.4a) e são registados os valores de pressão na feira e o perfil de temperatura até à obtenção de condições estacionárias. Após a saída na feira, o filme final atravessa um sistema de rolos (fig. 10.4b)) onde sofre, simultaneamente, um arrefecimento gradual e uma definição da espessura final na ordem de 1 mm.

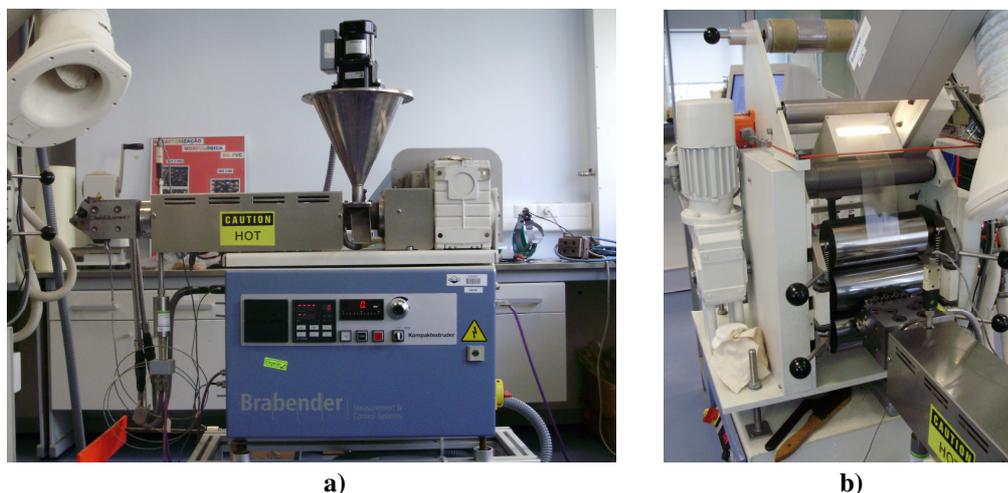


Figura 10.4: Fotografia do equipamento de Extrusão (Brabender Stand-alone E19/25D) (cortesia CIRES, S.A.); a) Zona de alimentação e processamento, b) Zona de arrefecimento e sistema de rolos de arrefecimento e definição de espessura.

Na tabela 10.3 estão indicadas as condições operatórias usadas no equipamento de extrusão para o processamento dos compostos.

Tabela 10.3: Condições de processamento no equipamento de extrusão.

Variável	Extrusão
Perfil Temperatura (°C)	170;180;190;195
Velocidade alimentação (tremonha) (rpm)	20
Velocidade fuso (rpm)	60
Temperatura nos rolos (°C)	70
Velocidade rolos (m.min ⁻¹)	2,3

Medição do Brilho

O brilho é uma propriedade óptica baseada na interação da luz com uma determinada superfície. O conceito de brilho não deve ser confundido com reflectância, sendo esta definida como o rácio entre a quantidade de luz reflectida por uma superfície e a quantidade de luz total incidente, independentemente do ângulo usado na medição. No caso particular da avaliação do brilho, é apenas medida a luz reflectida no mesmo ângulo com que incide na superfície (ver fig. 10.5). Esta propriedade é altamente dependente do tipo de acabamento (regularidade) da superfície.

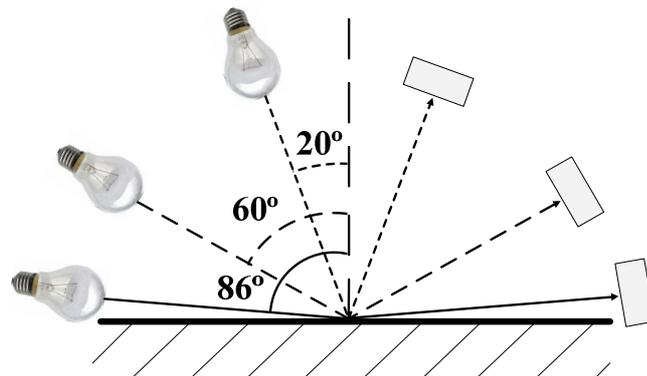


Figura 10.5: Representação esquemática da incidência e reflexão da luz sobre uma superfície.

O brilho é medido em unidades “gloss units” normalmente abreviadas pelas iniciais GU, tendo como referência o valor de 100 unidades atribuídas ao brilho de um vidro negro altamente polido com um índice de refração de 1,567.

Seguindo o disposto na Norma Internacional ASTM D 2457, foi usado um reflectómetro portátil Minolta Multi-gloss 268, efectuando uma primeira medição com um ângulo de incidência de 60°; no caso dos valores obtidos se encontrarem acima de 70GU, deverá ser usado um ângulo de incidência de 20° e, para valores abaixo de 10GU, deverá ser usado um ângulo de 85° para as medições definitivas do brilho.

As medições do brilho foram realizadas directamente nas amostras opacas produzidas na máquina de rolos e na extrusora laboratorial.

Determinação da Estabilidade Térmica Estática

A estabilidade térmica (ET) do PVC tem sido objecto de inúmeros estudos relacionados quer com a compreensão do mecanismo de degradação (Owen, 1984), quer com o estudo dos mecanismos subjacentes à adição de estabilizantes na formulação (Percec, Popov, Ramirez-Castilho e Coelho, 2004a). As razões para este facto foram já abordadas anteriormente no Capítulo 2 (secção 2.2).

Para a análise da estabilidade térmica do PVC é usado um método de avaliação da cor do polímero (ou composto) quando sujeito a temperaturas elevadas. Mais concretamente, perante determinadas condições, é quantificado o tempo necessário para que a amostra revele uma cor negra, que traduz assim a degradação do material.

Neste trabalho, o método usado foi baseado na Norma Internacional ASTM D2115. A partir das amostras dos copolímeros produzidos anteriormente, foram preparados os respectivos compostos de acordo com a formulação apresentada na tabela 10.4.

Tabela 10.4: Formulação usada para a avaliação da estabilidade térmica de compostos de PVC.

Componente	Referência	Quantidade	
		(phr)	(g)
(co)Polímero	---	100	100
Est. Térmico (base Ca\Zn)	Lankromark LCZ-749	2	2
Est. Térmico e lubrificante	Óleo Soja	30	30
Plastificante	DOA	15	15

Em seguida, produziram-se os respectivos filmes na máquina de rolos, utilizando a técnica e as condições operatórias anteriormente mencionadas (tabela 10.3).

Após esta fase do processamento, os filmes foram arrefecidos à temperatura ambiente, seguindo-se o corte para a preparação de pequenas amostras (30x20 mm) com 0,5~0,8 mm de espessura, normalmente designadas por provetes. Estes foram colocados numa estufa rotativa CEAST 1175 a 170°C e, em cada intervalo de tempo pré-definido (5 min), foi retirado um provete da estufa e colocado a arrefecer à temperatura ambiente. Com este método, é possível verificar a degradação térmica do material, traduzida pelo amarelecimento progressivo da amostra à medida que aumenta o tempo de permanência na estufa.

Determinação das Propriedades Mecânicas: Resistência à Tracção

O comportamento mecânico dos polímeros, quando obrigados a deformar sob acção de forças exteriores, é normalmente designado por viscoelástico. Esta designação resulta de uma combinação de características elásticas, típicas dos metais, e características viscosas, típicas dos fluidos. De forma genérica, a forma como os polímeros (ou compostos) reagem às forças

aplicadas depende do modo como essas forças são aplicadas e da respectiva duração. Ao contrário dos metais, as propriedades mecânicas dos polímeros são também fortemente dependentes da temperatura (Canevarolo, 2003).

Dados os objectivos iniciais, o trabalho apresentado visa também a determinação de algumas propriedades mecânicas dos materiais em estudo, nomeadamente a deformação e o módulo de elasticidade (Young, 1999).

Considerando uma barra de secção constante A e com um comprimento inicial L_0 , quando esta é sujeita a uma força de tracção F em cada uma das extremidades, verifica-se um aumento no seu comprimento, ΔL . O valor da deformação correspondente é definido por:

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \text{ (\%)} \quad (10.1)$$

Normalmente, em vários materiais, verifica-se, para pequenas deformações, uma proporcionalidade entre a tensão aplicada (τ) e a deformação observada (ε), expressa pela conhecida Lei de Hooke:

$$\tau = E \cdot \varepsilon \quad (\text{MPa}) \quad (10.2)$$

Onde, a constante de proporcionalidade E é o módulo de elasticidade ou módulo de Young.

No caso particular dos termoplásticos, em que não se verifica uma relação linear entre a tensão e a deformação, o módulo de elasticidade pode ser definido como o declive da recta secante entre a origem e um ponto da curva tensão-deformação correspondente a 1% do valor do comprimento inicial.

Na fig. 10.6 encontra-se representado, de forma esquemática o procedimento para a determinação do módulo de elasticidade.

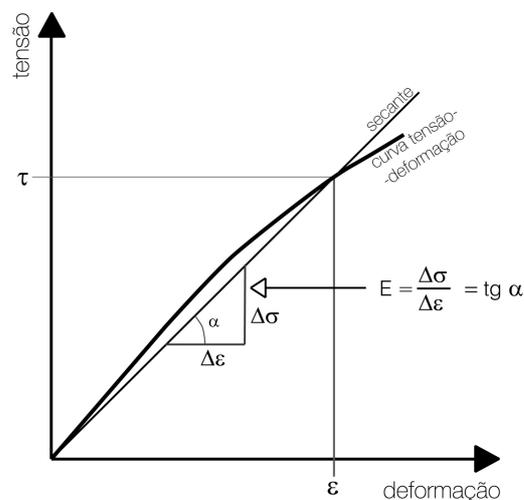


Figura 10.6: Representação esquemática do procedimento adoptado para a determinação do módulo de elasticidade.

Na fig.10.7 pode ser observado o equipamento laboratorial para a realização dos ensaios de tracção, assim como as características dos provetes utilizados.

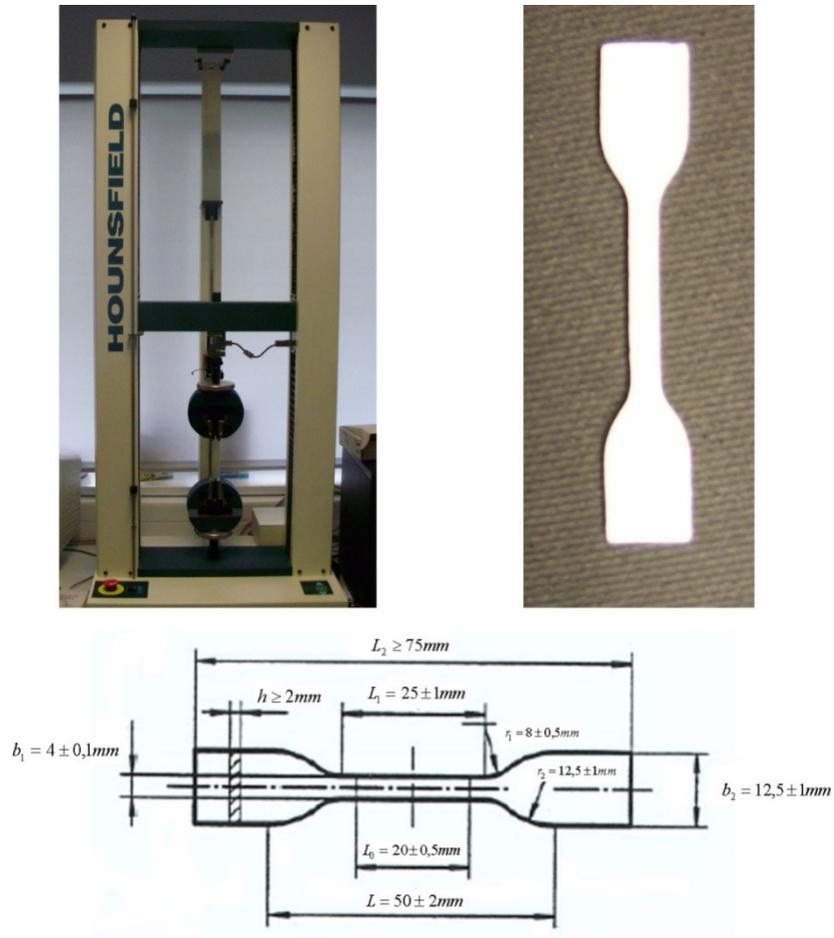


Figura 10.7: Fotografia do equipamento de Tracção (Hounsfield H10KT) e dimensões dos provetes utilizados (cortesia CIRES, S.A.).

Os ensaios foram realizados em duplicado para cada um dos provetes, a uma velocidade de tracção constante de 250,0 mm/min à temperatura ambiente, tendo sido determinada a curva de tensão vs deformação (alongamento do material) até à rotura dos provetes. Os valores apresentados neste estudo correspondem à média aritmética de cada um dos resultados experimentais.

10.3 Resultados e Discussão

De acordo com a estratégia delineada e os procedimentos descritos anteriormente, foram caracterizadas e processadas as amostras de (co)polímeros produzidas e caracterizadas no Capítulo 9.

10.3.1 Propriedades dos Copolímeros

A tabela 10.5 mostra as propriedades determinadas para as amostras em estudo, designadamente os parâmetros da distribuição de tamanhos de partícula e a absorção de plastificante (AP). Para facilitar a correlação com os resultados obtidos no Capítulo anterior, apresenta-se novamente a respectiva percentagem de insolúveis (w_g).

Tabela 10.5: DTP, AP e w_g de cada uma das amostras de (co)polímeros.

	Concentração (ppm)	DTP			AP (%)	w_g (%)
		D_{50} (μm)	$D>250\mu\text{m}$ (%)	$D<75\mu\text{m}$ (%)		
(Homopolímero)	---	114,9	0,0	2,3	35,5	---
Copolímero						
EGDMA	500	125,2	0,0	2,4	30,7	0,0
	1000	138,5	3,4	0,2	31,2	11,4
	5000	141,5	0,3	1,9	31,4	16,8
	10000	159,9	2,7	1,4	32,8	18,9
Copolímero						
PEG Mn550	500	118,9	0,0	1,2	35,3	0,0
	1000	124,5	0,0	0,5	35,3	2,0
	5000	186,3	9,8	0,2	31,4	12,7
	10000	194,3	16,0	1,0	32,0	24,0
Copolímero						
PEG Mn750	500	138,1	0,3	2,1	30,9	6,2
	1000	152,3	0,6	1,9	32,2	18,2
	5000	185,8	11,3	0,8	33,2	22,0
	10000	203,8	21,1	0,8	31,8	23,3
Copolímero						
DAM	250	124,4	0,0	2,6	31,9	6,9
	500	125,4	0,0	2,5	34,8	10,2
	750	138,5	0,1	2,9	31,6	34,9
	1000	122,7	0,0	0,8	31,4	52,3

Tendo como termo de comparação a amostra de homopolímero, os restantes dados da tabela 10.4 evidenciam algumas alterações significativas na DTP com o aumento na concentração do monómero bifuncional. Este efeito está bem patente no caso dos comonomeros EGDMA, PEG Mn550 e MN750, para os quais se verifica um aumento do diâmetro médio da distribuição (d_{50}) e da fracção de partículas com diâmetros superiores a 250 μm , sobretudo para concentrações iniciais acima de 5000 ppm na concentração inicial (em relação ao VCM da *receita* de polimerização). Simultaneamente, é possível observar uma redução na absorção de plastificante (AP) com a utilização dos comonomeros, o que indica uma diminuição da porosidade das partículas dos copolímeros em relação ao homopolímero.

De acordo com a descrição dos componentes da *receita* de polimerização em suspensão apresentada no Capítulo 2 (secção 2.3.2), os agentes tensioactivos normalmente usados desempenham um papel fundamental no controlo da DTP, assim como na morfologia das partículas de polímero. Tratando-se de agentes com actividade de superfície, a sua eficiência fica dependente de inúmeros factores, designadamente do pH do meio, da temperatura e da existência de electrólitos ou outros compostos. Comparando com as características do homopolímero, as diferenças encontradas na aplicação dos comonomeros, traduzem a influência dos mesmos no desempenho dos tensioactivos utilizados na *receita* de copolimerização. Assim, para corrigir os valores das propriedades (DTP e AP), aproximando-os dos valores obtidos no homopolímero, será necessário uma adaptação no tipo e/ou quantidade dos tensioactivos não iónicos utilizados.

Com a utilização de DAM verificou-se uma perturbação menor nos parâmetros da DTP, registando-se apenas um decréscimo na AP. Este resultado deverá estar relacionado com a menor dosagem daquele comonomero o que, atendendo ao referido anteriormente, acarretará uma menor influência no desempenho dos tensioactivos e, conseqüentemente, uma maior constância das propriedades analisadas. De referir que, entre as amostras em estudo, a utilização de DAM ficou limitada a 1000 ppm (na *receita* de polimerização) de modo a que a percentagem de insolúveis obtida se encontrasse próxima da gama verificada com os restantes comonomeros.

10.3.2 Processamento na “máquina de rolos” – Selecção de amostras

Na tabela 10.6 encontram-se sistematizados os valores do brilho (GU) medidos na amostra do homopolímero (usada como controlo) e em cada uma das amostras de copolímero. Dado o modo de funcionamento da máquina de rolos, efectuou-se a medição do brilho nas duas faces dos filmes, nomeadamente na face frontal (que esteve em contacto com os rolos) e na contra-face (virada para o observador). De acordo com o procedimento mencionado, após medição do brilho com um ângulo de incidência de 60°, seguiu-se a medição a 85° nas amostras cujo valor inicial foi inferior ou próximo de 10 GU.

Tabela 10.6: Valores de brilho (“gloss units”- GU) para cada uma das amostras.

Comonomero	Conc. (ppm)	W _g (% m/m)	Face Frontal		Contra-Face	
			60° (GU)	85° (GU)	60° (GU)	85° (GU)
Homopolímero		--	59,3	85,3	40,6	66,3
Copolímero						
EGDMA	500	0,0	52,3	--	26,2	--
	1000	11,4	38,3	--	13,2	--
	5000	16,8	25,2	--	8,7	29,4
	10000	18,9	13,5	--	5,0	14,1
Copolímero						
PEG Mn550	500	0,0	42,1	--	35,6	--
	1000	2,0	27,3	--	22,7	--
	5000	12,7	22,9	--	7,7	30,7
	10000	24,0	14,8	--	5,1	20,5
Copolímero						
PEG Mn750	500	6,2	41,9	--	14,3	--
	1000	18,2	17,9	--	6,8	10,8
	5000	22,0	23,3	--	7,8	30,9
	10000	23,3	18,3	--	5,3	21,0
Copolímero						
DAM	250	6,9	35,3	73,2	12,3	58,9
	500	10,2	7,0	39,5	3,3	11,8
	750	34,9	3,9	23,1	2,5	5,6
	1000	52,3	1,9	0,3	1,8	0,3

A amostra de homopolímero apresentou valores de brilho de 59,3 GU e 40,6 GU (a 60°) na face frontal e na contra-face, respectivamente. Estes valores são superiores aos medidos em todas as amostras de copolímeros, o que acaba por confirmar a adequabilidade destes materiais para a obtenção de superfícies do tipo *mate*.

Em todas as amostras analisadas, a contra-face apresenta sempre valores inferiores de brilho quando comparada com a face frontal. Esta diferença deverá estar directamente relacionada com o melhor processamento realizado na face em contacto directo com os rolos (frontal).

De forma comum a todos os copolímeros, verifica-se uma redução do brilho em ambas as faces com o aumento da percentagem de reticulação. Também, os resultados obtidos com a utilização de PEG Mn550 e PEG Mn750 não diferem de forma significativa, verificando-se em todos eles uma tendência para a estabilização nos valores de brilho (na face e contra-face) após uma percentagem de reticulação superior a 18% (m/m).

Tal como já verificado e discutido anteriormente (Capítulo 9), o maleato de dialilo (DAM) revelou-se um comonomero bifuncional extremamente eficiente. Os resultados patentes na tabela 10.6, mostram que o valor de brilho é fortemente dependente da fracção de reticulação neste copolímero. Em contraponto com os restantes comonomeros, a utilização de apenas 750 ppm de DAM, originou uma fracção de insolúveis superior a 30% (m/m), e um brilho inferior a 5 GU em ambas as faces do filme com um ângulo de medição de 60°. Verifica-se também uma diminuição significativa do brilho a 85° (na face e contra-face) de 250 ppm para 500 ppm de DAM que está directamente correlacionada com o aumento na percentagem de reticulação de 6,9% para 10,2% (m/m), respectivamente.

De forma a analisar com maior detalhe os resultados obtidos com o DAM, na fig. 10.8 estão representados os valores do brilho na face e contra face (a 85°), em função da respectiva percentagem de reticulação e comparação com os valores obtidos para o homopolímero.

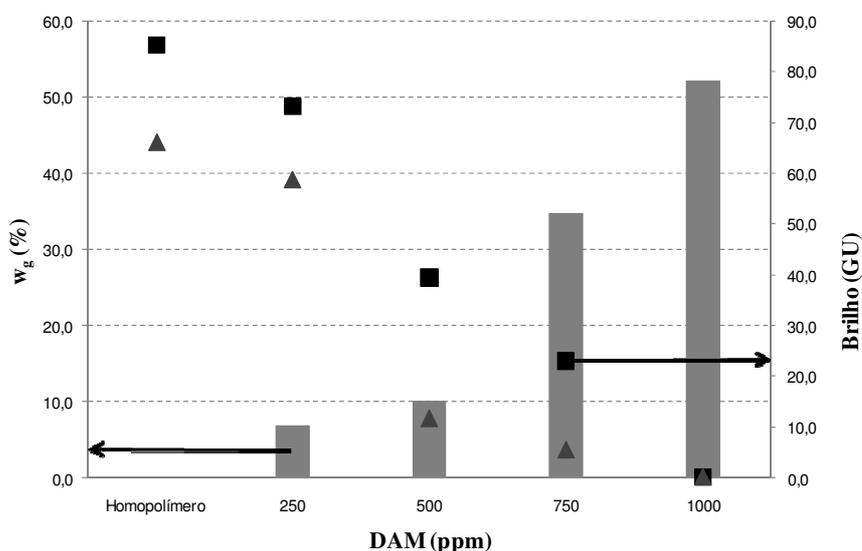


Figura 10.8: Representação gráfica dos valores do brilho (“gloss units”- GU) versus a percentagem de reticulação (W_g), referentes às amostras de (co)polímero, com DAM: (■) Face Frontal (85°), (▲) Contra Face (85°).

Perante os resultados da fig.10.8, torna-se também mais evidente que o aumento na dosagem de DAM, com a obtenção final de um w_g superior a 50% (m/m), revelou uma redução significativa

do brilho de ambas as faces, sobretudo com um ângulo de medição de 85°. Na contra-face, após uma grande diminuição no brilho com o aumento no doseamento de 250 para 500 ppm, continuou a verificar-se uma redução daquele parâmetro até valores próximos de 0 GU com um doseamento de 1000 ppm.

Em resumo, ficou patente a elevada dependência do brilho obtido com o respectivo grau de reticulação do copolímero o que, conseqüentemente, tornam o DAM o comonómero seleccionado para a produção de produtos finais de PVC sem brilho ou com brilho controlado.

10.3.3 Processamento no Equipamento de Extrusão

Perante as ilações anteriores, e atendendo à estratégia inicial, a caracterização dos polímeros de PVC reticulados prosseguiu com o processamento das amostras em condições mais próximas das utilizadas a nível industrial. Neste estudo, foram usadas as amostras com uma fracção de reticulação superior a 10% (m/m) e inferior a 35% (m/m), correspondentes às dosagens de DAM entre 500 e 750 ppm (na *receita* de polimerização).

A formulação e as condições operatórias usadas no equipamento de extrusão laboratorial foram apresentadas na descrição do respectivo método de ensaio. Na tabela 10.7, encontram-se sistematizados alguns parâmetros da operação de extrusão, assim como a avaliação qualitativa da superfície dos filmes e os resultados do brilho.

Tabela 10.7: Resultados obtidos com a extrusão das amostras de (co)polímeros.

			Condições Extrusão		Filme Extrusão		
			P _{fundido} (bar)	T _{fundido} (°C)	Brilho, 85° (GU)	Qualidade	
HOMOPOLÍMERO			---	26	173	21,0	Bastante Regular
Comonómero	Doseamento (ppm)	w _g (% m/m)					
DAM	500	10,2	34	174	10,4	Bastante Regular	
	750	34,9	50	174	8,2	Regular	

Da análise dos resultados da tabela 10.7, verifica-se um aumento gradual da pressão, à saída do equipamento de extrusão, à medida que aumenta a percentagem de reticulação, o que traduz um agravamento das condições de processamento. De referir que, ao processar o copolímero com maior percentagem de reticulação (52,3% m/m), as dificuldades encontradas no processamento inviabilizaram a obtenção de um filme homogéneo na extrusora.

Relativamente à qualidade do filme obtido, é de salientar uma redução significativa nas unidades de brilho quando se compara os copolímeros com o homopolímero. Verifica-se também um pequeno decréscimo no brilho quando a fracção de reticulação aumenta de 10,2% (m/m) para 34,9% (m/m).

Na fig. 10.9 é possível observar as diferenças encontradas entre os filmes produzidos na extrusora.

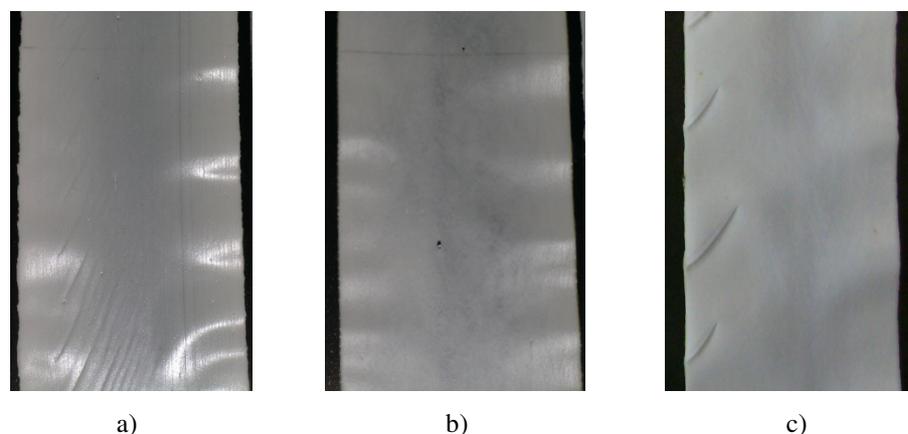


Figura 10.9: Fotografias dos diversos filmes produzidos por extrusão: a) Homopolímero; b) DAM 500 e c) DAM 750.

Analisando as fotografias apresentadas na fig.10.9, é possível verificar a redução do brilho com o aumento no doseamento de DAM. Desta comparação, conclui-se que a utilização de DAM numa concentração inicial de 750 ppm (fig.10.9c)), torna possível a produção de um filme com um bom acabamento superficial e com uma redução substancial do brilho.

10.3.4 Estabilidade Térmica

De acordo com o procedimento para avaliação da estabilidade térmica, realizaram-se os testes de evolução da cor dos provetes, cujos resultados são apresentados na fig. 10.10.

(Co)monómero	Concentração (ppm)	0 (min)	30 (min)	45 (min)	60 (min)	70 (min)	75 (min)	80 (min)	85 (min)	90 (min)	95 (min)	100 (min)	105 (min)	110 (min)	Resultados (min)
HOMOPOLÍMERO															105
	500														100
DAM	750														95
	1000														90

Figura 10.10: Evolução da cor dos provetes para avaliação da Estabilidade térmica dos compostos.

Tendo como referência o valor obtido para a formulação do homopolímero (105 min), verifica-se uma redução no valor da estabilidade térmica (ET) com o aumento na dosagem de comonómero (DAM). Esta redução da ET com o aumento da percentagem de reticulação deverá

estar relacionada com a maior quantidade de defeitos estruturais na cadeia polimérica, designadamente a ocorrência de cadeias insaturadas e/ou de carbonos terciários (ver figs. 2.4 e 2.5 e Apêndice B). Considerando uma dosagem de comonomero de 750 ppm, a redução de cerca de 10 min na ET em relação ao homopolímero poderá ser objecto de um ajuste na formulação utilizada, designadamente pelo aumento na quantidade de estabilizante térmico utilizado.

10.3.5 Propriedades Mecânicas

Na tabela 10.8 apresentam-se os resultados dos ensaios de tracção realizados nos provetes do homopolímero e dos copolímeros reticulados com DAM, de acordo com o procedimento experimental descrito anteriormente.

Tabela 10.8: Resultados obtidos com os ensaios de tracção das amostras de (co)polímeros.

			Tensão (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
			Rotura	Rotura	
HOMOPOLÍMERO			12,9	243,6	30,1
Comonomero	Doseamento (ppm)	w _g (% m/m)			
DAM	500	10,2	11,0	187,6	33,4
	750	34,9	9,2	158,1	36,4

Comparando com os valores de referência do homopolímero, verifica-se uma diminuição nos valores de tensão e alongamento na rotura e um aumento no módulo de elasticidade. Daqui se conclui que o aumento na percentagem de reticulação determina um comportamento menos elástico do respectivo copolímero, o que, do ponto de vista microscópico, deverá ser interpretado como uma diminuição na liberdade molecular resultante da existência de ligações entre as cadeias poliméricas por efeito do comonomero bifuncional.

10.3.6 Considerações de Índole Económica e Ambiental

Tal como já referido no Capítulo 2 (secção 2.6), os produtos especiais de poli(cloreto de vinilo) têm uma pequena representação no mercado mas, tratando-se de uma concepção para aplicações muito específicas, têm normalmente um valor de mercado bastante mais elevado do que os polímeros para as aplicações gerais e convencionais.

De acordo com o estudo apresentado anteriormente, a utilização do maleato de dialilo (DAM) na copolimerização com cloreto de vinilo (VCM,) revelou-se bastante eficiente para a produção de produtos finais do tipo *mate*. Do ponto de vista económico, a técnica de produção apenas

exige a introdução do comonómero na fase de polimerização, não se antevendo qualquer tipo de alterações em todo o processo a jusante (ver Capítulo 2, fig. 2.6).

De acordo com informações de alguns fornecedores de monómeros funcionais, o preço de venda do DAM deverá rondar os 60,0 Euro.kg⁻¹ (informação cedida por Bimax Chemicals Ltd), o que, considerando um doseamento de 750 ppm (concentração com base na quantidade mássica de monómero na *receita* de polimerização), corresponde a um acréscimo no custo total de produção de cerca de 10~15%, relativamente a um homopolímero com as mesmas características (Valor K, DTP, AP). Por outro lado, a informação de mercado disponibilizada gentilmente pelos serviços comerciais da CIRES, S.A., aponta para um valor de venda 50% acima do homopolímero comercial. Esta diferença, torna elegível o projecto de desenvolvimento e comercialização de um polímero de cloreto de vinilo reticulado para aplicações especiais do tipo *mate*.

Relativamente às condições de manuseamento, de acordo com a respectiva ficha de dados de segurança, o DAM é considerado um produto tóxico o que, conseqüentemente, obriga a um cuidado suplementar no seu manuseamento. Do ponto de vista ecológico, apenas as autoridades da Alemanha consideram o DAM no topo da escala de perigosidade para meio aquático, conforme consta da folha de dados de segurança fornecida pela empresa fornecedora (Sigma Aldrich).

Tal como ficou subjacente, a copolimerização com monómeros bifuncionais foi a técnica adoptada neste estudo. No entanto, outros procedimentos podem ser explorados, designadamente as técnicas fotoquímicas ou de irradiação (Yong-Zhong e Zhi-Xue 2000) de forma a comparar os respectivos custos de aplicação e qualidade dos produtos finais.

10.4 Conclusão

A produção de PVC para aplicações finais do tipo *mate* pode ser obtida com a copolimerização do VCM com monómeros bifuncionais de forma a obter uma estrutura reticulada (“crosslinked”). De acordo com os resultados preliminares obtidos à escala piloto, a percentagem de reticulação é altamente dependente do tipo e da concentração do comonómero bifuncional utilizado.

Considerando os comonómeros seleccionados, neste estudo foi verificada uma elevada eficiência de reticulação com a utilização do maleato de dialilo (DAM). Para este comonómero, verificou-se também uma elevada correlação entre a percentagem de reticulação e a redução do brilho das amostras processadas. Assim, numa segunda etapa, a caracterização realizada apenas versou a utilização do DAM como comonómero bifuncional.

Após nova formulação, o processamento dos copolímeros por extrusão tornou possível a obtenção de filmes com boa regularidade no acabamento, assim como baixos valores do brilho em relação ao filme processado apenas com homopolímero.

Paralelamente, na caracterização do produto após processamento, verificou-se uma redução da estabilidade térmica com o aumento da percentagem de reticulação, assim como uma deterioração nas propriedades mecânicas de tracção, resultantes de uma diminuição da componente elástica. Estes dois parâmetros acabam por apontar algumas das desvantagens inerentes à utilização de monómeros bifuncionais para a obtenção de produtos para aplicações finais sem brilho.

Bibliografia

- Alsopp, M.W. (1982). *Mechanism of Gelation of Rigid PVC During Processing*, Imperial Chemical Industries, Reino Unido.
- Alsopp, M.W. e Vianello, G. (2003). “Poly(vinyl chloride)”, em Mark, H.F. (Ed). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, pp. 437–476, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Burgess, R.H. (1982). *Manufacture and Processing of PVC*, 1ª edição, Applied Science Publishers LTD, Essex, Reino Unido.
- Butters, G. (1982). *Particulate Nature of PVC—Formation, Structure and Processing*, Applied Science Publishers LTD, Londres, Reino Unido.
- Covas, J.A. e Gilbert, M. (1992). “Single Screw Extrusion of Poly(vinyl chloride): Effects on the Fusion and Properties”, *Polymer Engineering and Science*, 32(11), 743–750.
- Gilbert, M. (1985). *Fusion of PVC Compounds, Plastics and Rubber: Materials and Applications*, Vol. 10, 3, 16–19.
- Owen, E.D. (1984). *Degradation and Stabilization of PVC*, Elsevier Applied Science, Londres, Reino Unido.
- Percec, V., Popov, A.V., Ramirez-Castilho, E., Coelho, J.F.J. e Hinojosa-Falcon, L.A. (2004). “Non-transition Metal-catalyzed Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride Initiated with Iodoform in Water at 25°C.” *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 42(24), 6267–6282.
- Rodolfo, A., Luciano, N. e Ormanji, W. (2006). *Tecnologia do PVC*, 2ª edição, Braskem, Brasil.
- Starnes, W.H. (2002). “Structural and Mechanistic Aspects of Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2133–2170.

- Starnes, W.H. (2005). "Structural Defects in Poly(vinyl chloride)", *Wiley InterScience*, 43(12), 2451–2467.
- Terselius, B. e Ranby, B. (1981). "Phase Structure of Polyvinyl Chloride (PVC) and PVC/polymer Blends", *Pure and Applied Chemistry*, 53, 421–448.
- Throne, J.L. (2005). "Fabrication Processes", em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A., (Eds). *PVC Handbook*, pp. 511–600, Hanser Garner Pub., Cincinnati, Ohio, EUA.
- Tomás, A., Gil, M.H., Bordado, J.C., Gonçalves, P. e Rodrigues, P. (2008). "Synthesis of Crosslinked Poly(vinyl chloride): Study of Polymer Properties", *10th International Chemical & Biological Engineering Conference, CHEMPOR 2008*, Braga, Portugal.
- Yong-Zhong, B. e Zhi-Xue, W. (2000). "Synthesis of Chemically Crosslinked Poly(vinyl chloride) by Vinyl Chloride/Divinyls Suspension Polymerization". *European Polymer Journal*, 36, 981-986.

Secção VI. Conclusão

CAPÍTULO 11

Conclusões Gerais e Perspectivas de Trabalho Futuro

O presente capítulo tem como objectivo fundamental enunciar e resumir as principais conclusões do trabalho desenvolvido, bem como apresentar algumas sugestões para o trabalho futuro.

11.1 Desenvolvimentos na Tecnologia de Polimerização em Emulsão

O trabalho desenvolvido na área da polimerização em emulsão permitiu aceder a um novo nível de conhecimento no controlo da distribuição do tamanho de partícula. Enquanto que numa primeira fase (Capítulo 4), foi investigado o efeito de diversos emulsionantes comerciais, numa segunda fase (Capítulo 5), foi desenvolvida uma nova técnica de polimerização em emulsão não convencional, recorrendo a uma mistura de emulsionantes (aniónico/não iónico).

Em resumo, o Capítulo 4 serviu para completar e aprofundar a tecnologia convencional de polimerização em emulsão, correlacionando os resultados obtidos da distribuição de tamanhos de partícula (DTP) com as propriedades físicas dos emulsionantes utilizados, designadamente a

concentração micelar crítica (cmc). Ao invés, o Capítulo 5 partiu para a utilização de uma técnica de polimerização em emulsão não convencional, utilizando o emulsionante utilizado na fase de nucleação, foi combinado, em determinadas condições, um emulsionante não-iónico (álcool cetílico) de muito baixo HLB. A aplicação daquela técnica, quer para a substituição da técnica clássica de utilização de “semente”, quer para a obtenção de tamanhos de partícula superiores a 1 μm , demonstrou grande potencial de aplicação a nível industrial.

Após o estudo do controlo e manipulação da DTP na polimerização em emulsão, a Secção II (Capítulo 6) compreendeu, numa primeira fase a produção, pelo processo de emulsão, de três amostras de poli(cloreto de vinilo) recorrendo, respectivamente, a três tipos de emulsionantes aniónicos. Seguiu-se a secagem das amostras e a preparação e determinação da viscosidade e perfil de “envelhecimento” dos respectivos plastisóis. Perante os resultados obtidos, foi possível verificar que a utilização de n-Alquil-Benzeno-Sulfonato de Sódio ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$) (SABS) conduziu a menores valores da viscosidade, assim como a um menor “envelhecimento”. Após os resultados anteriores, o trabalho prosseguiu com a avaliação do tipo de emulsionante usado numa aplicação típica de plastisóis, neste caso, na produção de espumas vinílicas. Neste capítulo, as ilações do trabalho experimental realizado, permitiram consolidar os resultados reológicos do SABS, viabilizando a aplicação deste emulsionante numa aplicação típica de plastisóis.

No âmbito da melhoria do processo industrial foi apresentado na Secção IV (Capítulo 7) um estudo de optimização do processo de secagem industrial de PVC em emulsão. Neste contexto, foi descrita uma solução para a redução do consumo específico de energia (sob a forma de gás natural) com a integração de correntes do processo de secagem. Mediante os valores estimados para a implementação das alterações, o projecto afigura-se viável com uma taxa interna de rentabilidade (TIR) na ordem dos 28% e um período de recuperação do capital investido de cerca de 3 anos. Ainda na mesma Secção, foi apresentado no Capítulo 8 o trabalho levado a cabo com o objectivo de reduzir os custos variáveis de produção do PVC no processo de produção em emulsão. Neste âmbito, foi apresentada uma sistematização das acções levadas a cabo na especificação e/ou aquisição de aditivos usados na polimerização, bem como de outras medidas de racionalização do processo de fabrico. Considerando todas as medidas propostas, a maioria das quais já realizadas, foi possível obter uma redução importante nos custos variáveis de produção na ordem de 9% (considerando apenas aditivos químicos e utilidades).

11.2 Propostas de Trabalho Futuro na Tecnologia de Polimerização em Emulsão

Nos parágrafos anteriores efectuou-se uma síntese das principais conclusões e resultados obtidos no decorrer do presente trabalho. De seguida, são apresentadas algumas sugestões para a continuação da investigação na área da polimerização em emulsão de cloreto de vinilo.

Estudo do Efeito de Novos Emulsionantes

Para além dos tradicionais tensioactivos aniónicos ou catiónicos, recentemente foram desenvolvidos emulsionantes diméricos, tendo na sua estrutura duas cadeias carbonadas (hidrófobas) e dois grupos aniónicos (fig. 11.1). Este novo tipo de emulsionantes, normalmente designado por “Gemini”, não teve ainda grande divulgação comercial (Holmberg, Jönsson, Kronberg, Lindman, 2003). No entanto, o valor muito reduzido da concentração micelar crítica (cmc), assim como um efeito acentuado na redução da tensão superficial, poderão ser propriedades muito interessantes na polimerização de cloreto de vinilo em emulsão. Ainda não se conhece, porém, qual o efeito da sua utilização no comportamento reológico dos plastisóis, nem no comportamento da absorção de plastificante (AP) no polímero final.

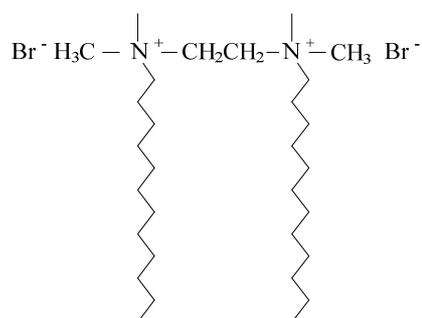


Figura 11.1: Representação esquemática de um emulsionante tipo “Gemini” (Holmberg, Jönsson, Kronberg, Lindman, 2003).

Desenvolvimento de Distribuições Multimodais:

No Capítulo 5 do presente trabalho, foi apresentado um estudo subordinado à distribuição de tamanhos de partícula aquando da utilização de uma mistura de emulsionantes aniónico-não iónico. O desenvolvimento desta técnica foi apenas direccionado para a produção de um tipo de distribuição monomodal, com um diâmetro médio das partículas na ordem dos 600nm. Todavia, os resultados apresentados indicaram a possibilidade de produção simultânea de partículas com uma distribuição bimodal (com modas de 200 e 600 nm). Ora, esta possibilidade poderá ser novamente explorada para a produção de uma “semente” bimodal capaz de substituir a técnica convencional de mistura controlada de “sementes” com diferentes medianas.

Estudo da Polimerização em Mini-Emulsão

Na sequência das premissas e resultados do Capítulo 5, seria interessante desenvolver uma técnica de homogeneização da mistura de emulsionante (aniónico) e co-emulsionante (não iónico) juntamente com o cloreto de vinilo, de forma a obter uma dispersão inicial de pequenas gotículas de monómero estabilizadas. De acordo com alguns autores (Sudol e El-Aasser, 1997; van Herk, 2005), a polimerização em mini-emulsão permite a produção de uma dispersão de partículas de polímero com diâmetros médios na ordem de 50 a 500nm. Apesar do enorme interesse da comunidade industrial e científica, já patente em inúmeras publicações (van Herk, 2005), continua a existir um vazio no conhecimento relativo ao cloreto de vinilo. No entanto, a elevada área superficial específica proporcionada por um elevado número de partículas sub-micrométricas, pode levar ao desenvolvimento de novas aplicações, tais como: suporte para catalisadores e complexos metálicos, revestimentos de topo de espessura reduzida, incorporação de materiais inorgânicos (compósitos) para novas aplicações de superfície (van Herk, 2005).

Assim, perante o exposto, o estudo e aplicação da técnica de polimerização em mini-emulsão para o caso do VCM surge como premente para o posterior desenvolvimento de novas aplicações para o poli(cloreto de vinilo).

Estudo do Efeito do Tipo de Emulsionante na Reologia dos Plásticos

No Capítulo 6 do presente trabalho, foi apresentado um estudo subordinado ao efeito de três tipos de emulsionantes iónicos na viscosidade dos respectivos plásticos e, numa segunda fase, mediante o processamento em espumas e respectiva avaliação de alguns parâmetros de qualidade.

Os resultados apresentados indicaram uma elevada correlação entre o tipo de emulsionante utilizado, caracterizado pela respectiva concentração micelar crítica (cmc), nas curvas de viscosidade vs rotação de um viscosímetro do tipo *Brookfield*, assim como no perfil de “envelhecimento” obtido. No entanto, as conclusões gerais ficaram limitadas aos emulsionantes utilizados. Assim, atendendo à diversidade de tipos e famílias de tensioactivos disponíveis, o alargamento do estudo a novos emulsionantes na polimerização em emulsão, com a análise do comportamento reológico e perfil de “envelhecimento” em correlação com a respectiva cmc, poderá completar o estudo apresentado neste trabalho, assim como apontar regras mais específicas para a selecção de emulsionantes consoante os objectivos finais da aplicação.

Estudo do Efeito de Comonomeros:

Na bibliografia é referida a utilização genérica de comonomeros bifuncionais na polimerização de cloreto de vinilo em emulsão (Ugelstad, Mørk e Berge, 1997). No entanto, continua por

estudar o efeito desta técnica nas propriedades reológicas do plastisol e nas características do produto final.

11.3 Desenvolvimento de Produtos Obtidos por Copolimerização em Suspensão

Na área da copolimerização de VCM em suspensão, foi estudado no Capítulo 9, o efeito e eficiência da incorporação de vários comonómeros (PEG Mn550, PEG Mn750, EGDMA e DAM). Os resultados encontrados apontaram para uma elevada dependência da percentagem do copolímero obtido (reticulado) com tipo e concentração do comonómero bifuncional utilizado. Neste ponto, será de destacar a elevada eficiência verificada na utilização do maleato de dialilo (DAM) como comonómero com o cloreto de vinilo (VCM).

Atendendo ao objectivo inicial de produção de um copolímero para aplicações sem brilho (“mate”), ficaram bem patentes, no Capítulo 10, as diferenças obtidas entre o homopolímero e os copolímeros reticulados. Novamente, o DAM revelou-se um monómero com grande interesse para aquele tipo de aplicação, tendo sido obtidos baixos valores de brilho, com um doseamento inicial de comonómero bastante reduzido.

11.4 Propostas de Trabalho Futuro na Tecnologia de Copolimerização em Suspensão

Estudo da técnica de adição de comonómero

De acordo com a revisão do estado da técnica descrita no Capítulo 3 (secção 3.2), o processo de polimerização (emulsão ou suspensão), assim como o tipo de doseamento do comonómero, poderão influenciar fortemente as características do polímero final. Assim, afigura-se como bastante interessante o estudo do doseamento de um comonómero bifuncional durante a polimerização. As variáveis a ter em conta, para além da natureza do comonómero, poderão ser a conversão, à qual é iniciado o doseamento, o caudal, ou mesmo o tipo de dispersão prévia à qual o comonómero poderá estar sujeito.

Estudo do efeito de novos comonómeros funcionais

Para além dos comonómeros bifuncionais estudados neste trabalho, continuam por explorar as propriedades dos copolímeros de VCM resultantes da aplicação de comonómeros trifuncionais, como por exemplo o cianurato de trialilo, citrato de trialilo e vários carbonatos de trialilo.

Bibliografia

Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B. e Lindman, B. (2003). *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Reino Unido.

Sudol, D. e El-Aasser, M. S. (1997). “Minemulsion Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 699–721, John Wiley and Sons, New York, EUA.

Ugelstad, J., Mørk, P. e Berge, A., (1997). “Vinyl Chloride Polymerization”, em El-Aasser, M. S. e Lovell, P.A. (Eds). *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 589–616, John Wiley and Sons, New York, EUA.

Van Herk, A.M. (2005). *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, Blackwell Publishing, Oxford, Reino Unido.

Secção VII. APÊNDICES

APÊNDICE A

Estudo Reológico e Viscoelástico de Plastisóis: Efeito do tipo de Emulsionante

Atendendo ao Capítulo 2 (secção 2.4), as condições nas quais se realiza a polimerização em emulsão de cloreto de vinilo, afectam de forma decisiva o comportamento reológico da mistura de polímero e plastificante, vulgo plastisol. No Capítulo 6 foi apresentado um estudo sobre o efeito de três tipos de emulsionantes aniónicos, usados de acordo com uma técnica de polimerização em emulsão convencional, nos resultados da viscosidade dos respectivos plastisóis e, após processamento em condições laboratoriais, em alguns parâmetros de qualidade de espumas.

Tal como referido, paralelamente foi efectuada uma caracterização complementar de cada uma das amostras de polímero, nomeadamente a distribuição de tamanhos de partícula (DTP) no pó e análise de algumas diferenças morfológicas nas partículas e aglomerados entre cada uma das amostras. Após a preparação dos plastisóis, foram analisadas as respectivas alterações na DTP com o “envelhecimento” em correlação com as diferenças observadas no comportamento reológico e viscoelástico.

Na literatura especializada é possível aceder a algumas formulações base para uma dada aplicação, como por exemplo em Sarvetnick, (1972), Hoffman e Garcia (1981), Nakajima e Harrell (2004) e em Rasteiro e Antunes (2005). Muito embora existam várias publicações subordinadas à caracterização reológica de plastisóis, normalmente não é feita qualquer correlação com as respectivas condições da polimerização, designadamente, com o tipo de emulsionante usado (Rasteiro, **Tomás**, Ferreira e Figueiredo, 2009; **Tomás**, Rasteiro, Ferreira e Figueiredo, 2008).

No Capítulo 6 foi realizada uma revisão de vários conceitos relativos à produção, caracterização e aplicação de plastisóis. De forma complementar, após a apresentação de algumas noções básicas da reologia aplicada a plastisóis, tem especial relevo o estudo do comportamento reológico e viscoelástico das amostras dos plastisóis durante o “envelhecimento”, assim como a respectiva correlação com as propriedades iniciais dos polímeros referenciados no Capítulo 6 como E-PVC 1, 2 e 3.

A.1.Noções Básicas de Reologia dos Plastisóis

As variáveis que intervêm na formulação do plastisol, desde o tipo de polímero, a concentração do plastificante e o tipo e quantidade de outros aditivos, desempenham um papel fulcral na definição das respectivas propriedades reológicas (Sarvetnick, 1972; Nakajima e Harrell, 2001).

Da teoria geral, considerando um elemento de volume de um fluido que sofre uma deformação (fig. A.1) sob acção de uma força tangencial (F), o valor da tensão de corte (τ) é normalmente definido como:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{Pa}) \quad (\text{A.1})$$

Sendo, A a área de superfície sobre a qual é aplicada a força F.

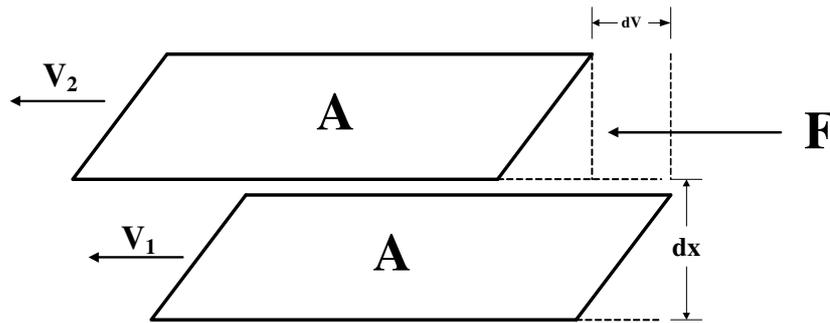


Figura A.1: Representação esquemática da deformação de um elemento de fluido submetido a uma força tangencial.

Considerando um elemento de fluido entre duas barras paralelas, a tensão de corte é proporcional à velocidade de deformação do material, dada por:

$$\tau = \eta \cdot \frac{\partial V}{\partial x} \quad (\text{Pa}) \quad (\text{A.2})$$

Em que o coeficiente de proporcionalidade, η é normalmente designado por viscosidade dinâmica do fluido ou, de forma corrente, por viscosidade.

Do ponto de vista reológico, a caracterização dos fluidos depende da relação entre as duas variáveis anteriores (tensão e velocidade de corte). Assim, no caso de uma relação linear, os fluidos são classificados como Newtonianos. Ao invés, no caso da existência de uma relação não linear, os fluidos são classificados como não Newtonianos.

As noções introduzidas anteriormente servem de base aos conceitos e resultados apresentados neste capítulo embora, como é do conhecimento geral, a caracterização reológica seja, *per si*, uma área extremamente vasta da mecânica de fluidos.

De forma comum, a reologia dos plastisóis segue as regras fundamentais de uma suspensão de partículas sólidas num líquido Newtoniano (Nakajima e Harrell, 2001). Para as concentrações normalmente usadas, o comportamento reológico típico é classificado como sendo pseudoplástico, muito embora, se possa observar um comportamento Newtoniano a baixas velocidades de corte e a dilatância a elevadas velocidades de corte (Alsopp e Vianello, 2003; Nakajima e Harrell, 2001). Na figura A.2 é possível observar o andamento típico da viscosidade de plastisóis com a velocidade de corte.

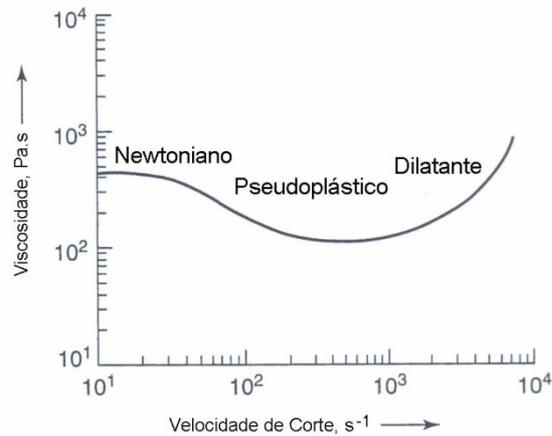


Figura A.2: Representação esquemática do comportamento típico da viscosidade de plastisóis com a velocidade de corte (Alsopp e Vianello, 2003). (i) Newtoniano - viscosidade independente da velocidade de corte; (ii) Pseudoplástico - viscosidade diminui com aumento da velocidade de corte; (iii) Dilatante - viscosidade aumenta com aumento da velocidade de corte.

No primeiro estágio da curva, denominado *plateau* Newtoniano, é possível observar um valor constante na viscosidade embora, frequentemente, possa ser observado um aumento na viscosidade, revelando um comportamento tixotrópico (Nakajima e Harrell, 2001). Após este efeito inicial, segue-se uma descida na viscosidade com a velocidade de corte; esta “zona” pseudoplástica é normalmente interpretada como sendo o resultado da competição de forças entre a tensão aplicada e as forças de interação entre as partículas na suspensão. Alguns autores (Hoffmann e Collins, 1979) defendem que esta descida na viscosidade se deve à destruição de estruturas inter-partículas e à consequente disponibilidade de mais plastificante, presente anteriormente naquelas estruturas. O efeito dilatante, muitas vezes observado para velocidades de corte mais elevadas, tem normalmente origem na destruição de camadas organizadas de partículas entretanto formadas devido ao aumento da velocidade de corte (Hoffmann, Collins e Soni, 1979; Marcilla e Beltran, 1997).

“Envelhecimento” de Plastisóis

O denominado efeito de “envelhecimento” dos plastisóis foi já apresentado no Capítulo 6. O estudo do “envelhecimento” dos plastisóis tem levado a inúmeras publicações que, de forma sustentada, têm enunciado mecanismos possíveis para o fenómeno. Os estudos iniciais reportados por Nakajima e Harrell (2004), demonstravam uma subida consistente e progressiva do nível de viscosidade até cerca de uma semana após a preparação da pasta.

De referir os trabalhos de Hoffmann e Collins (1979), Hoffmann e Garcia (1981) e, mais recentemente, Rasteiro e Antunes (2005) e Rasteiro, Tomás, Ferreira e Figueiredo (2009). Na publicação de Nakajima e Harrell (2004), é realizado um estudo específico sobre o impacto das características do polímero, tipo de plastificante e tipo emulsionante presente no polímero, no

“envelhecimento” dos plastisóis. As conclusões fundamentais, também assentes nos trabalhos anteriores de Hoffmann e Collins (1979) e Hoffmann e Garcia (1981), apontavam para a elevada especificidade das características do polímero, nomeadamente a presença de aglomerados menos estáveis (friáveis) de partículas, que estaria directamente correlacionada com um elevado “envelhecimento” do plastisol. O efeito do plastificante, como solvente do polímero, originava a rápida destruição daqueles aglomerados. Por seu lado, a desagregação de partículas acabava por aumentar a área de superfície total do polímero, alterando o empacotamento entre as partículas e, desta forma, aumentando o efeito solvente do plastificante sobre o polímero. Assim, estes dois efeitos conjugados levariam a uma diminuição da quantidade de plastificante (líquido) livre e, conseqüentemente, a um aumento da viscosidade ao longo do tempo.

A.1.1 Propriedades Viscoelásticas dos Plastisóis

Na caracterização reológica de suspensões, como é o caso das pastas poliméricas, está-se na presença de um material que exhibe, simultaneamente, propriedades características de líquidos Newtonianos e dos sólidos (Rasteiro e Antunes, 2005; Rasteiro, Tomás, Ferreira e Figueiredo, 2009). Tal como já referido, esta diferenciação no comportamento dos plastisóis torna bastante relevante a relação entre as propriedades viscosas e elásticas do material. A aplicação de testes dinâmicos, designadamente de reologia oscilatória, visa conhecer a relação entre aquelas duas componentes (Marin, 1995).

De uma forma sucinta, ao aplicar uma tensão de corte sinusoidal a um material viscoelástico, irá verificar-se uma deformação (“strain”) variável no tempo, de acordo com a seguinte expressão:

$$\gamma(t) = \gamma_a \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (\text{A.3})$$

Onde: $\gamma(t)$ – taxa de deformação (s^{-1})

γ_a – amplitude da função sinusoidal

ω – frequência angular da força aplicada (rad.s^{-1})

A tensão de corte complexa (τ^*), é definida por:

$$\tau^*(t) = \tau_a \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (\text{A.4})$$

Onde, φ representa o ângulo de defasamento entre a tensão aplicada e a deformação do material e τ_a a amplitude da função sinusoidal. O parâmetro φ depende do tipo de material em

análise, sendo possível destacar casos particulares. No caso de sólidos perfeitos, φ é igual a 0° , uma vez que a energia aplicada será totalmente armazenada, enquanto que, em materiais viscosos, φ é igual a 90° , dado que a energia é dissipada através da resistência ao movimento (viscosidade) (Marin, 1995; Rasteiro e Antunes, 2005).

Dados os pressupostos anteriores, são definidos dois parâmetros proporcionais à elasticidade e à viscosidade dos fluidos. Assim, o módulo elástico (G') é definido por:

$$G' = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \cdot \cos(\varphi) \quad (\text{A.5})$$

Em que, G' (“storage modulus”) representa fisicamente uma medida da energia necessária à deformação, traduzindo a componente elástica do material.

O módulo viscoso G'' (“loss modulus”) quantifica a energia dissipada pelo fluido (“loss modulus”), traduzindo a componente viscosa do material, sendo definida por:

$$G'' = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \cdot \text{sen}(\varphi) \quad (\text{A.6})$$

Dadas as respectivas definições, os dois parâmetros (G' e G'') tornam-se extremamente úteis na caracterização de um determinado material, estando na origem de inúmeras melhorias no processamento de polímeros (Marin, 2005).

No entanto, existem algumas limitações a ter em conta na medição das propriedades dinâmicas do material. Em primeiro lugar, os testes de varrimento de frequência deverão ser efectuados a uma tensão de corte suficientemente elevada para que se verifique a deformação. Paralelamente, os módulos G' e G'' deverão responder de forma linear com a amplitude da tensão de corte, ou seja, deve ser utilizado um regime viscoelástico no qual os valores dos módulos sejam independentes da tensão de corte aplicada (Rasteiro, **Tomás**, Ferreira e Figueiredo, 2009; Rasteiro e Antunes, 2005).

A obtenção das curvas de G' e G'' obedece a um ensaio prévio de varrimento de tensão, de modo a determinar uma gama de valores na qual os dois módulos permaneçam constantes (Barroso, Duarte, Couto e Maia, 2008; Rasteiro, **Tomás**, Ferreira e Figueiredo, 2009; Rasteiro e Antunes, 2005).

A.2 Trabalho Experimental

O trabalho experimental apresentado abrange a determinação da distribuição de tamanhos de partícula das amostras de polímero em pó, assim como a sua evolução nos respectivos plastisóis. Para tal foi utilizada uma técnica de espectroscopia por difração laser (“Laser Diffraction Spectroscopy - LDS) desenvolvida por Rasteiro e Antunes (2005), que permitiu obter uma informação relativa à dimensão dos agregados ao longo do período de “envelhecimento”. De forma complementar, a análise da morfológica dos agregados de partículas, realizada num microscópio electrónico de varrimento, permitiu uma maior correlação com os resultados da caracterização reológica e viscoelástica.

Materials

- Amostras de poli(cloreto de vinilo) produzidas com diferentes tipos de emulsionantes e caracterizadas no Capítulo 6, referenciadas como E-PVC 1,2 e 3.
- Plastificante: Ftalato de di-isodecilo (DIDP), fabricado e fornecido por BASF GmbH.
- Estabilizante térmico: Mark BZ505 (Báριο-Zinco) fabricado e fornecido por Crompton Vinyl Additives GmbH.
- Solvente Organico: n-Heptano

Distribuição de Tamanhos de Partícula

Espectroscopia por difração laser (LDS) no equipamento Mastersizer 2000, Malvern Instruments (Reino Unido).

A técnica de LDS foi utilizada para medir a distribuição de tamanhos de partícula (DTP) do PVC em pó numa dispersão prévia em água destilada. Relativamente às amostras de plastisóis, de acordo com o método publicado (Rasteiro e Antunes, 2005), o processo de diluição foi realizado com o n-heptano.

Parâmetros da DTP obtidos por LDS:

d_{50} – diâmetro correspondente a uma frequência cumulativa de 50% (nm).

d_{90} – diâmetro tal que 90% do material tem uma dimensão inferior (nm).

d_{10} – diâmetro tal que 10% do material tem uma dimensão inferior (nm).

$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ – largura da distribuição (*span*)

Microscópio Electrónico de Varrimento (Scanning Electron Microscope: S.E.M.)

As micrografias de S.E.M. foram realizadas no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (Portugal), no equipamento “Electron microscope Leica\Cambridge S360”, as amostras de PVC foram previamente colocadas num suporte de alumínio e, de acordo

com um procedimento usual, foram revestidas com ouro. As amostras foram depois observadas e adquiridas imagens com diferentes ampliações.

Preparação dos Plásticos

De acordo com o procedimento descrito no Capítulo 6 (secção 6.2), foram consideradas formulações comerciais com 70 phr de DIDP e 2 phr de um estabilizante térmico Ba-Zn (Mark BZ505), juntamente com o polímero de cada uma das amostras.

Caracterização Reológica dos Plásticos

A caracterização reológica dos plásticos foi realizada num reómetro de tensão controlada Haake (U.K), modelo RS (RheoStress 1). As análises foram realizadas com um sensor Z34 DIN, que consiste num rotor e num copo, ligado directamente a um sistema de controlo de temperatura (23 °C). O cilindro, do sistema sensor (“spindle”), possui um raio de 20,00 mm e a uma distância inferior ao prato (folga) de 7,2 mm. Também, no mesmo equipamento, foram realizados ensaios de reologia oscilatória para determinação da relação entre os módulos elástico (G') e viscoso (G'').

Podem ser encontrados nas referências Collyer e Clegg (1998) e Barnes, Hutton e Walters (1989) mais dados sobre diferentes tipos de reómetros normalmente utilizados na prática industrial e académica.

A.3 Resultados

A.3.1 Parâmetros da Distribuição de Tamanhos de Partícula do Polímero (pó)

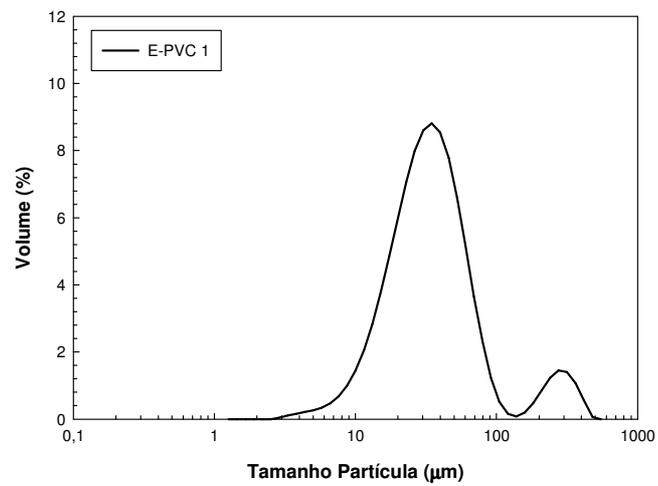
Na Tabela A.1 estão sistematizados alguns parâmetros da distribuição granulométrica no pó de cada uma das amostras incluindo, a mediana (d_{50}) e os rácios d_{90}/d_{10} e $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$, estes últimos dão uma clara indicação do tamanho relativo dos agregados e da largura da distribuição de tamanhos de partícula, respectivamente.

Tabela A.1: Parâmetros da distribuição granulométrica do pó das amostras.

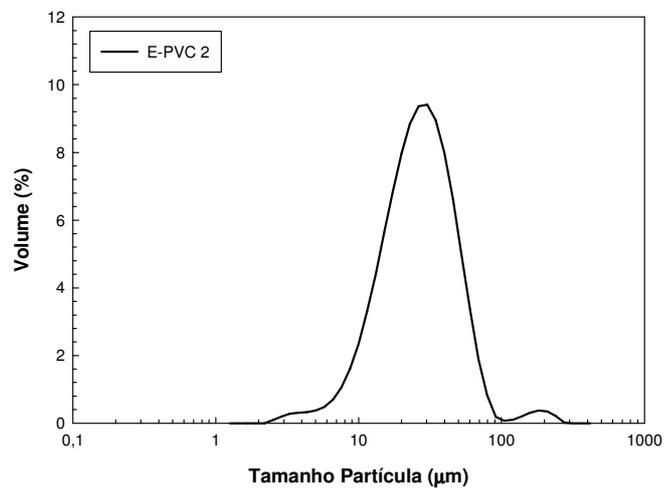
Amostra PVC	d_{50} (μm)	d_{90}/d_{10}	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$
E-PVC 1	31,22	4,7	1,8
E-PVC 2	24,72	4,5	1,6
E-PVC 3	28,52	4,0	1,4

Os resultados da tabela A.1, revelam que não existe uma diferença significativa no tamanho médio das partículas (ou agregados) de cada uma das amostras. No entanto, a amostra E-PVC 3 tem a menor razão d_{90}/d_{10} e $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$, o que indica uma menor fracção de agregados e uma distribuição com menor variância nos tamanhos relativamente às restantes.

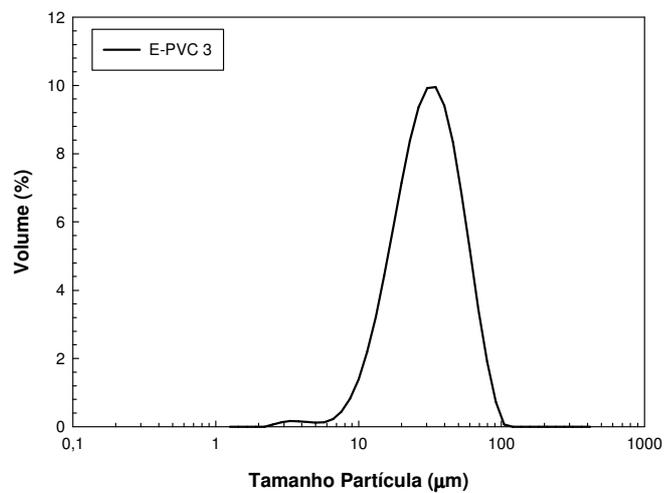
Na figura A.3 encontram-se representadas as curvas de distribuição (em volume) de tamanhos de partícula do pó de cada uma das amostras de polímero.



a)



b)



c)

Figura A.3: Curvas da distribuição de tamanhos de partícula (em volume) das amostras de polímero:

a) E-PVC 1, b) E-PVC 2 e c) E-PVC 3.

De forma complementar às ilações da tabela A.1, a fig. A.3 permite confirmar que a amostra de E-PVC 1 tem o maior valor de d_{50} , assim como uma distribuição com maior fracção de agregados o que, origina um valor mais elevado de $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$.

Na figura A.4 encontram-se as imagens das amostras obtidas por S.E.M. a diferentes ampliações. De facto, embora nas imagens com uma ampliação de x1000 (fig A.4 a), b), c)) não seja possível observar qualquer diferença significativa entre as amostras, com uma ampliação de x5000 verifica-se um elevado grau de compactação dos agregados de partículas da amostra E-PVC 2 (fig. A.4e)) comparativamente com as amostras E-PVC 1 e E-PVC 3. Esta observação está novamente patente na ampliação de x10 000 (fig. A.4 g), h), i)), embora, neste caso, as diferenças entre as amostras de E-PVC 2 e 3 sejam muito ligeiras.

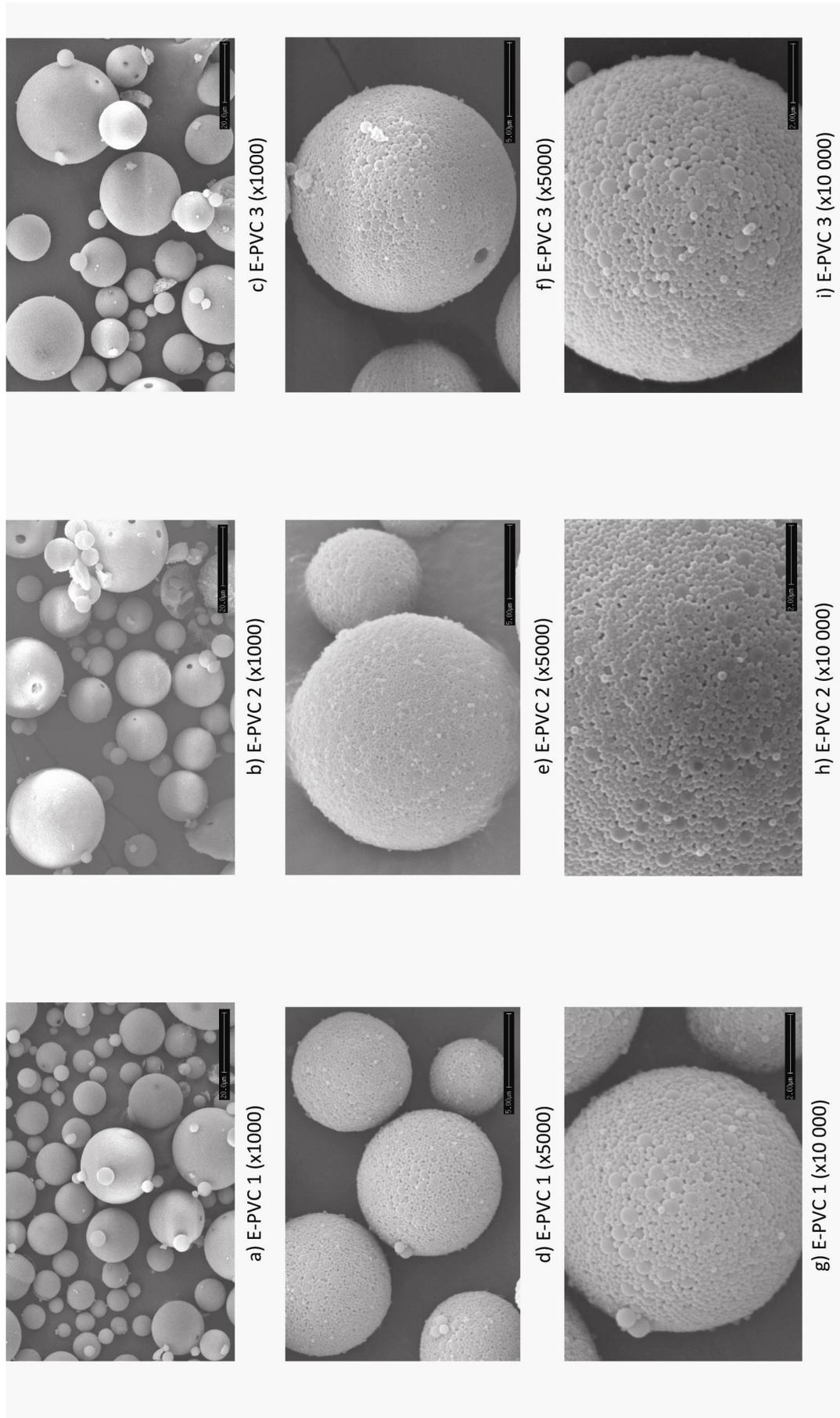


Figura A.4: Imagens obtidas por S.E.M das amostras de E-PVC 1, E-PVC 2 e E-PVC 3 a diferentes ampliações (1000, 5000 e 10 000).

A.3.2 Evolução da Distribuição de Tamanhos de Partícula Durante o “Envelhecimento”

A partir das amostras E-PVC 1,2 e 3 foram preparados os plastisóis P1, P2 e P3, respectivamente, de acordo com a formulação e o procedimento anteriormente referenciados.

Efectuando a análise dos plastisóis de acordo com o método descrito anteriormente, apresentam-se na tabela A.2 os parâmetros da DTP em vários “pontos de controlo” após a preparação dos mesmos: 1h, 3h, 24h, 48h, 120h e 168h (7 dias).

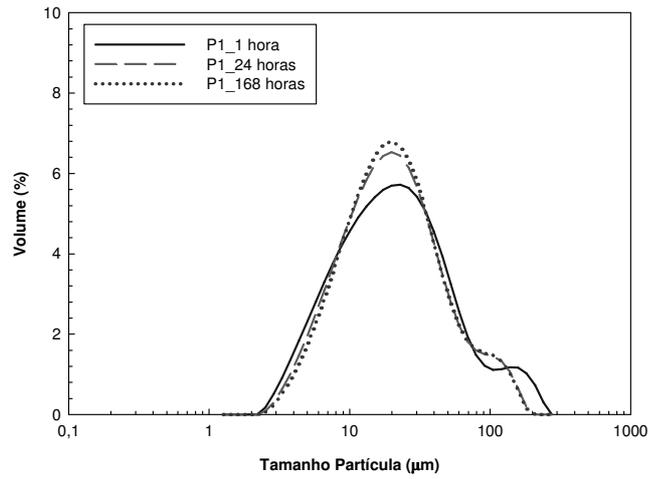
Tabela A.2: Parâmetros da distribuição de tamanhos de partícula dos plastisóis durante o “envelhecimento”.

Plastisol	d_{50} (μm)						d_{90}/d_{10}						$(d_{90}\cdot d_{10})/d_{50}$					
	1h	3h	24h	48h	120h	168h	1h	3h	24h	48h	120h	168h	1h	3h	24h	48h	120h	168h
P1	18,72	19,15	18,17	18,29	18,49	18,43	10,8	9,7	8,6	8,6	8,2	8,8	3,1	3,0	2,7	2,7	2,6	2,8
P2	17,37	19,61	18,49	19,58	18,67	18,64	11,9	11,6	10,5	11,1	10,9	10,6	2,8	2,6	2,5	2,5	2,6	2,6
P3	17,49	16,73	16,66	16,69	16,61	16,40	7,5	6,8	7,4	8,3	8,5	8,1	2,3	2,2	2,5	2,7	2,8	2,7

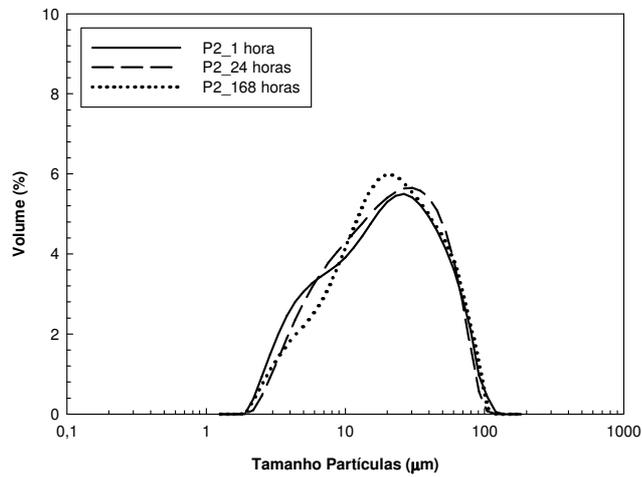
Comparando os resultados da DTP do plastisol (tabela A.2) com as amostras do pó (tabela A.1), verifica-se um decréscimo generalizado do d_{50} logo após 1h da preparação do plastisol. Este facto está directamente relacionado com a elevada intensidade da mistura aquando da preparação da pasta, e com o efeito solvente do plastificante sobre os agregados. Também, em todas as amostras, o rácio d_{90}/d_{10} diminuiu de 1 para 24 horas, indicando a rápida destruição dos aglomerados menos estáveis.

Analisando a relação $(d_{90}\cdot d_{10})/d_{50}$, não se verificam grandes alterações no tipo de distribuição. De facto, com excepção de P3, verifica-se uma diminuição geral no valor daquele parâmetro que, tal como esperado, está em sintonia com a justificação apresentada para o parâmetro d_{90}/d_{10} .

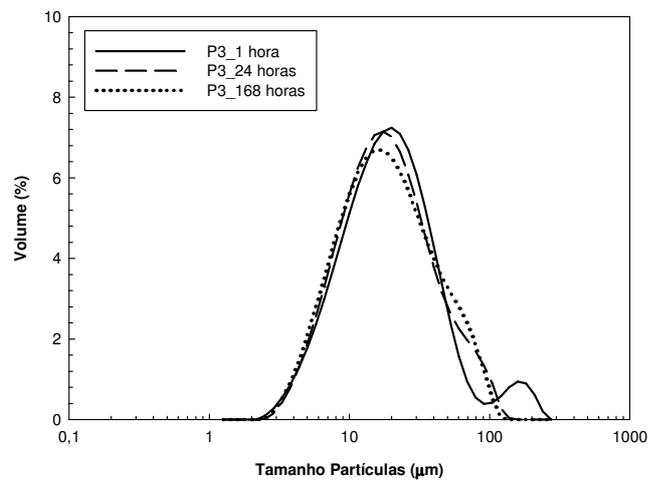
De uma forma mais evidente, na figura A.5 é possível observar a evolução da DTP nos plastisóis ao longo do tempo, designadamente 1, 24 e 168h após a respectiva preparação.



a) P1_1, 24 e 168h



b) P2_1, 24 e 168h



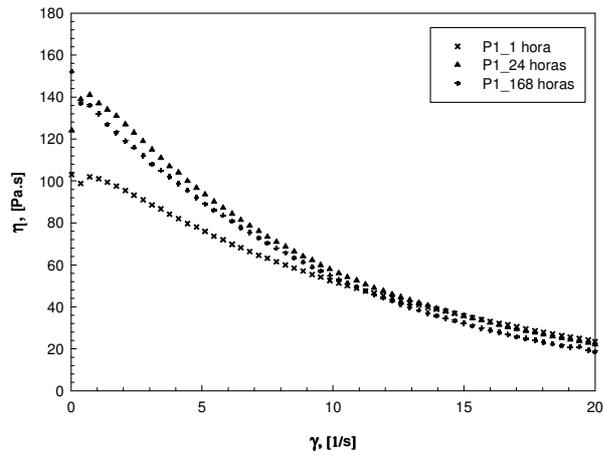
c) P3_1, 24 e 168h.

Figura A.5: Evolução da distribuição de tamanhos de partícula nos Plastisóis a 1, 24 e 168h: a) P1, b) P2 e c) P3.

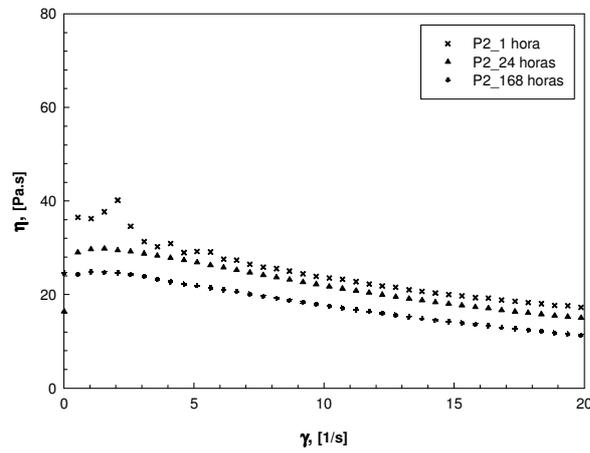
Na fig. A.5 é possível verificar o início da destruição dos grandes agregados de P1 e P3 (figs. A.5a), c)) e o comportamento praticamente estável de P2 (fig. A.5b)). Articulando com os dados da tabela 6.4, a amostra P2 acaba por indicar uma maior estabilidade dos agregados que, mesmo na presença do plastificante, garantem a manutenção da distribuição ao longo do “envelhecimento”.

A.3.3 Evolução da Viscosidade do Plastisol Durante o “Envelhecimento”

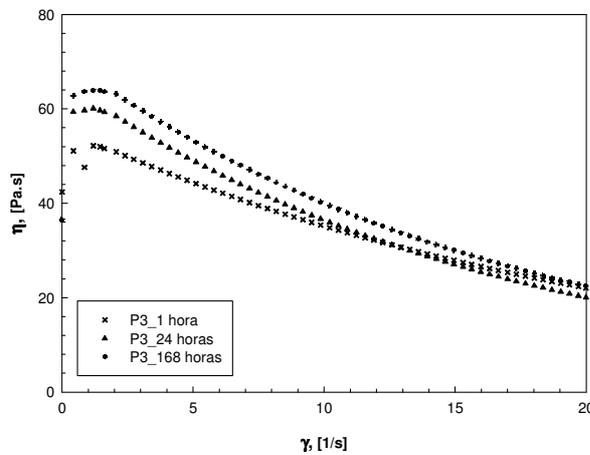
Na fig. A.6 estão patentes os gráficos da evolução da viscosidade *vs* velocidade de corte de cada uma das pastas, para as medições efectuadas a 1, 24 e 168h, após a respectiva preparação.



a) P1_ 1, 24 e 168h



b) P2_ 1, 24 e 168h



c) P3_ 1, 24 e 168h

Figura A.6: Evolução da viscosidade dos plastisóis com a velocidade de corte a 1, 24 e 168h: a) P1, b) P2 e c) P3.

Relativamente ao comportamento reológico, todos os plastisóis possuem um comportamento marcadamente pseudoplástico, embora P2 (fig. A.6b)) possua um nível inferior de viscosidade, principalmente para as menores velocidades de corte. A amostra P3 (fig. A.6c)) exhibe um efeito tixotrópico a baixas velocidades de corte, seguido de uma diminuição progressiva da viscosidade.

O efeito do “envelhecimento” pode ser observado claramente em P1 e P3. Todavia, em P2, a viscosidade tende a diminuir ligeiramente ao longo do tempo. Este comportamento, não expectável, poderá ser justificado pela natureza dos diferentes emulsionantes usados na polimerização e, conseqüentemente, presentes na superfície das partículas. Considerando as hipóteses avançadas por Hoffmann e Collins (1979), o efeito da repulsão entre partículas poderá diminuir com o progressivo inchaço (“swelling”) das partículas pelo plastificante, acabando por suprimir o perfil normal do “envelhecimento”. Também, para baixas velocidades de corte, a tensão aplicada pode não ultrapassar as forças electrostáticas e de van der Waals entre as camadas de partículas, induzindo inicialmente um aumento brusco da viscosidade. Este efeito é ligeiramente observado em P2 e, de forma acentuada em P3, dando origem ao comportamento tixotrópico na fase inicial.

Em articulação com os gráficos da fig. A.5, nos quais não se verificavam diferenças significativas nas curvas de DTP dos plastisóis, a justificação para os resultados obtidos só poderá residir no efeito dos diferentes emulsionantes presentes em cada uma das amostras. Para a formulação considerada, o tensioactivo aniónico SABS, presente em E-PVC 2, conduziu a um menor valor de viscosidade, sobretudo em baixas velocidades de corte.

A.3.4 Comportamento Viscoelástico dos Plastisóis Durante o “Envelhecimento”

De acordo com as considerações efectuadas na parte introdutória do presente capítulo, a aplicação da reologia oscilatória, numa gama de frequências, permite uma avaliação mais profunda da estrutura do material, pela análise da evolução dos dois módulos (G' e G'') .

Dado que as principais conclusões do efeito dos diferentes emulsionantes já foram discutidas anteriormente, nesta secção serão apenas analisadas as diferenças no comportamento viscoelástico dos plastisóis passadas 1h e 24h após a respectiva preparação, a partir dos gráficos da fig. A.7.

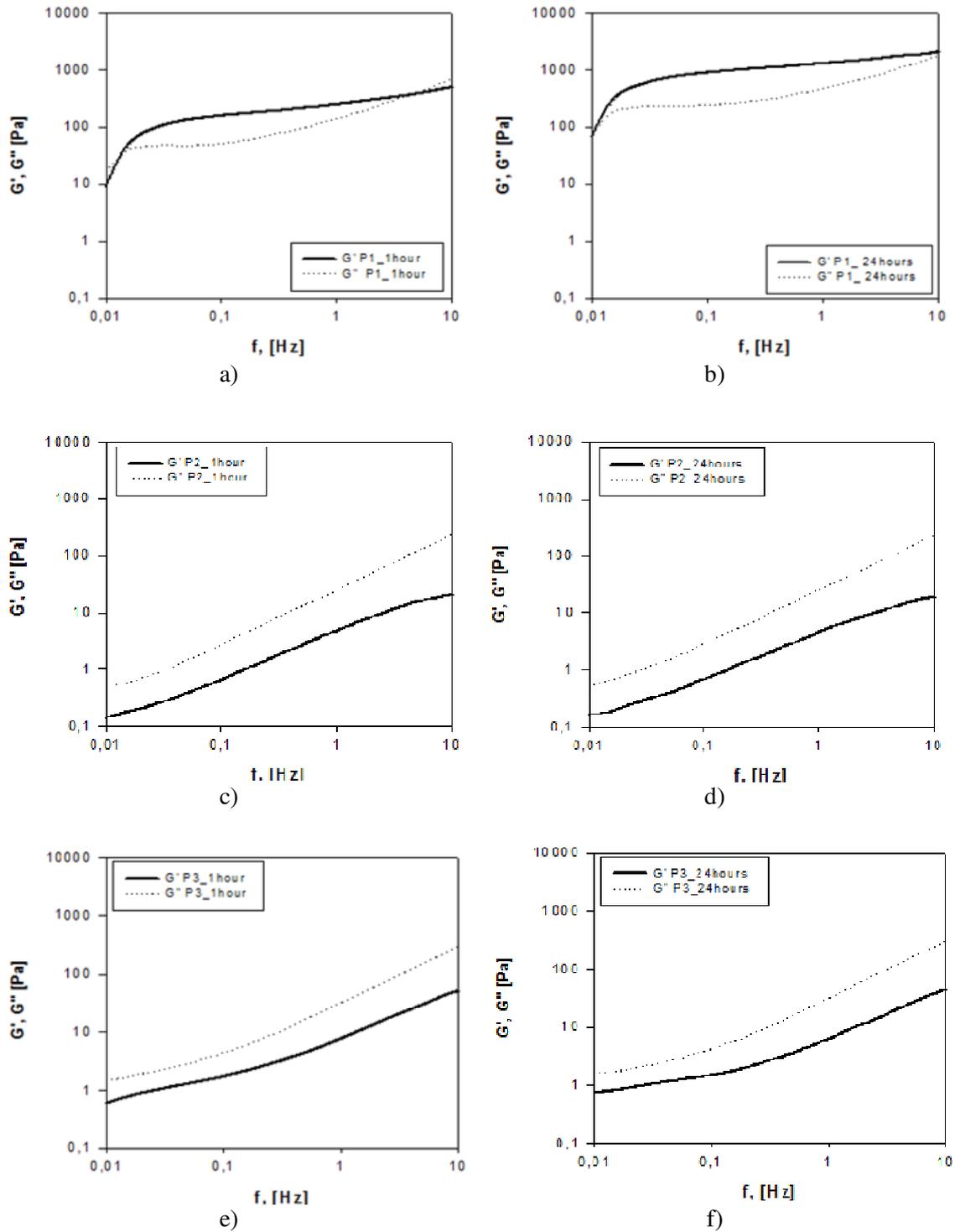


Figura A.7: Ensaio de reologia oscilatória de P1(a, b), P2 (c, d), P3 (e, f) a 1 e 24h após a preparação dos plastisóis.

Os resultados da reologia oscilatória mostram, no caso do plastisol P1, um predomínio do módulo elástico ($G' > G''$) durante o período considerado (1 e 24h) (figs. A.7a, b)). Ao invés, nos plastisóis P2 (figs. A.7c, d)) e P3 (figs. A.7e, f)), verifica-se uma predominância do módulo viscoso (G'') durante todo o período de “envelhecimento” e, ao contrário de P1, não se verificam alterações significativas nos valores relativos dos módulos.

De forma curial com as ilações extraídas da análise da evolução das curvas reológicas (fig.A.6), os resultados obtidos traduzem novamente o efeito de cada um dos emulsionantes seleccionados no comportamento reológico dos respectivos plastisóis. Correlacionando com os dados das tabelas A.1 e A.2, o efeito bastante significativo dos emulsionantes utilizados nas amostra de E-PVC 2 e E-PVC 3, que estarão na base da formação de agregados bastante compactos (fig. A.4), acaba por determinar, nos respectivos plastisóis (P2 e P3), uma predominância evidente da componente viscosa ($G'' > G'$), ou seja uma aproximação a um comportamento reológico Newtoniano, já observado sobretudo em P2 (fig. A.6b)).

Bibliografia

- Alsopp, M.W. e Vianello, G. (2003). "Poly(vinyl chloride)", em Mark, H.F. (Ed). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 8, pp. 437–476, John Wiley & Sons, New Jersey, EUA.
- Barnes, H.A., Hutton, J.F. e Walters, K. (1989). *An introduction to Rheology - Rheology Series* Vol. 3, Elsevier, Amsterdão, Holanda.
- Barroso, E. G., Duarte, F.M., Couto, M. e Maia, J.M. (2008). "A Rheological Study of Ageing of Emulsion and Microsuspension-Based PVC Plastics", *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 664–673.
- Collyer, A.A. e Clegg, D.W. (1998). *Rheological Measurement*, 2ª edição, Chapman & Hall, Londres, Reino Unido.
- Garcia, J.C. e Marcilla, A. (1998). "Influence of the Type of Resin in the Gelation and Fusion Processes of PVC Plastics", *Polymer*, 39, 431–435.
- Hoffman, D.J., Collins, E.A. e Soni, P.L. (1979). "Rheology of PVC Dispersions I. Effect of Particle Size and Particle Size Distribution", *Journal of Colloid and Interface Science*, 71(1), 21–29.
- Hoffman, D.J. e Garcia, L.G. (1981). "Rheology of PVC Plastics. II: Effect of time and Temperature", *Journal of Macromolecular Science, Physics*, B20(3), 335–348.
- Marcilla, A., García, J.C. e Beltrán, M. (1997). "Study of Flow Properties and the Ageing Process in PVC Plastics from Commercial PVC Resins", *European Polymer Journal*, 5, 753–759.
- Marin, G. (1995). "Oscillatory Rheometry", em Collyer, A.A. e Clegg, D.W. (Eds). *Rheological Measurement*, 2ª edição, Chapman & Hall, Londres, Reino Unido.
- Nakajima, N. e Harrel, E.R. (2001). "Rheology of PVC Plastic: Particle Size Distribution and Viscoelastic Properties", *Journal of Colloid and Interface Science*, 238, 105–115.

- Nakajima, N. e Harrell, E.R. (2004). “Viscosity Aging of Poly(vinyl chloride) Plastisol: The Effect of the Resin Type and Plasticizer Type”, *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 448–464.
- Rasteiro, M.G. e Antunes, E. (2005). “Correlating the Rheology of PVC – Based Pastes with Particle Characteristics”, *Particulate Science and Technology*, 23, 361–375.
- Rasteiro, M.G., Tomás, A., Ferreira, L. e Figueiredo, S. (2009). “PVC Paste Rheology: Study of Process Dependencies”, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 2809–2821.
- Sarvetnick, H.A. (1972). *Plastisols e Organosols*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, EUA.
- Tomás, A., Rasteiro, M.G., Ferreira, L. e Figueiredo, S. (2008). “PVC Paste Rheology: Polymer Properties and Viscoelastic Behaviour”, *10th International Chemical & Biological Engineering Conference. CHEMPOR 2008*, Braga, Portugal.

APÊNDICE B

Degradação e Estabilização Térmica do Poli(cloreto de vinilo)

Apesar das limitações intrínsecas à natureza do poli(cloreto de vinilo), o desenvolvimento de uma grande variedade de aditivos, designadamente os estabilizantes térmicos e lubrificantes, contribuiu de forma decisiva para o progresso industrial daquele polímero (Jennings e Starnes, 2005). Como referência, refira-se que em 2003, para uma produção mundial de 28 milhões de toneladas de PVC, foram produzidos cerca de 800 mil toneladas de produtos para a estabilização térmica no processo de formulação do polímero (Jennings e Starnes, 2005), o que evidencia a importância daqueles materiais e a compreensão dos mecanismos subjacentes à sua utilização.

Tal como já referido, o presente trabalho não trata directamente a problemática da estabilização térmica do poli(cloreto de vinilo), embora a utilização de estabilizantes térmicos tenha feito parte de várias formulações estudadas nos Capítulos 6 e 10.

Assim, de forma complementar ao trabalho realizado, o presente capítulo tem como objectivo sistematizar, ainda que de forma sucinta, a informação mais relevante sobre os mecanismos de degradação e estabilização térmica do poli(cloreto de vinilo).

B.1 Mecanismo de Degradação Térmica do Poli(cloreto de vinilo)

Conforme referido no Capítulo 2 (secção 2.2), uma particularidade da polimerização do VCM é a sua elevada fracção de conversão por transferência para o monómero durante a fase de propagação (Endo, 2002, Ugelstad, Mørk e Berge, 1997; Xie, Hamielec, Wood e Woods, 1998), o que determina alterações na cadeia do polímero final, levando à ocorrência dos denominados defeitos ou erros estruturais (Starnes, 2005). Como consequência, aquando da aplicação de energia sob a forma de calor, o cloro pode ser libertado por reacção de eliminação, sob a forma de HCl (ver fig. B.1). Esta perda de massa, dá lugar à formação de sequências de cadeias insaturadas (polienos), que conferem um amarelecimento progressivo e, no limite, conduzem a uma redução significativa de diversas propriedades do material (Starnes, 2005).

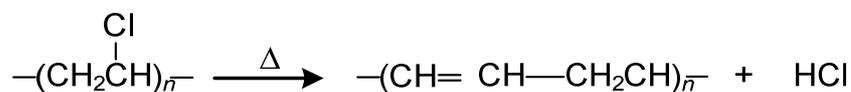


Figura B.1: Representação genérica da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo) (Starnes, 2005).

Assim, a identificação das estruturas moleculares, com capacidade de actuação sobre o mecanismo de degradação, têm vindo a ser objecto de estudo desde há mais de 60 anos (Jennings e Starnes 2005). Na literatura encontram-se vários artigos de revisão sobre este tema, destacando-se os de Starnes (2002, 2005) e, mais recentemente, a publicação de George Wypych (2008).

De forma concensual, os grupos alílicos clorados, presentes na estrutura do polímero, são os grandes responsáveis pelas reacções iniciais de eliminação de cloro. Na figura B.2 encontram-se representadas de forma esquemática, algumas das reacções de eliminação possíveis na molécula de PVC na presença de irregularidades estruturais.

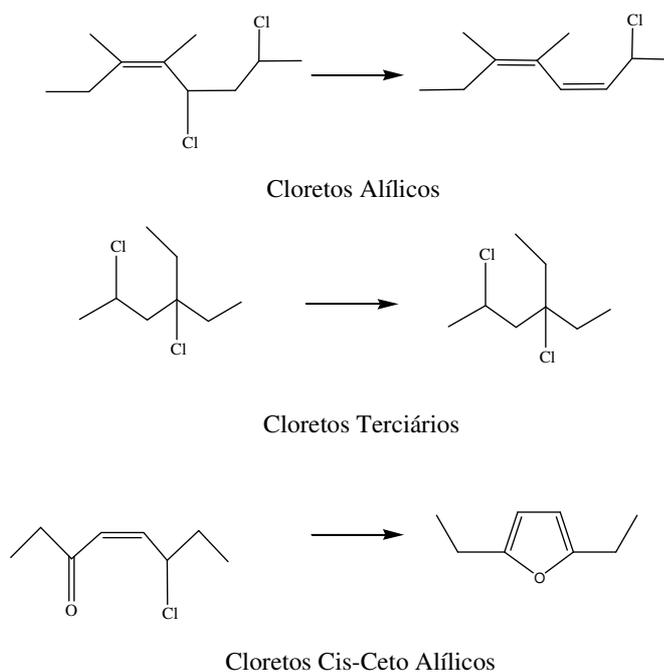


Figura B.2: Representação genérica da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo) na presença de defeitos estruturais (Jennings e Starnes, 2005).

Apesar da presença do átomo de cloro em defeitos estruturais representar menos de 0,5% (m/m) de todo o cloro presente na macromolécula, o seu efeito na estabilidade térmica do polímero pode ser marcante. Na presença destes átomos de cloro, o PVC inicia o processo de degradação térmica a uma temperatura inferior a 100°C, o qual aumenta rapidamente na gama normal de processamento de 170-220°C (Jennings e Starnes, 2005; Starnes 2002).

O mecanismo de degradação térmica do poli(cloreto de vinilo) depende também de outros factores, designadamente a presença de impurezas; como o oxigénio, ácido clorídrico, sais de cloro e ácidos de Lewis (Jennings e Starnes, 2005; Wypych, 2008), ou seja fortes agentes oxidantes.

Em Starnes (2002) e Wypych (2008) podem ser encontrados modelos e discussões bastantes aprofundadas sobre os mecanismos subjacentes à degradação térmica do poli(cloreto de vinilo). De forma sucinta, e de um ponto de vista molecular, a eliminação de cloro sob a forma de HCl, com a conseqüente formação de uma ligação dupla, torna a ligação C-Cl adjacente ainda mais fraca, seguindo-se uma nova reacção de eliminação e, novamente, com a formação de uma ligação dupla. Este tipo de reacções irá propagar-se rapidamente até à formação de uma estrutura com ligações duplas (polieno), e a conseqüente libertação de grandes quantidades de HCl (Jennings e Starnes, 2005).

As estruturas moleculares com ligações duplas consecutivas estão na base da perda de cor (amarelecimento) do polímero. O aparecimento deste tipo de estruturas moleculares, depois de uma fase inicial de rápido crescimento, diminui bruscamente após atingir uma determinada

extensão (Starnes, 2005). Embora este assunto ainda seja objecto de inúmeras discussões académicas (Wypych, 2008), foi proposto por Jennings e Starnes (2005) um mecanismo de terminação da degradação do polímero, no qual têm lugar reacções de reticulação (“closslinking”) do tipo inter ou intra moleculares (reacções Diels Alder) e/ou formação de benzeno a partir da estrutura do polieno (Jennings e Starnes, 2005). Na fig. B.3 são apresentadas, de forma esquemática, as reacções possíveis de terminação na degradação térmica do PVC.

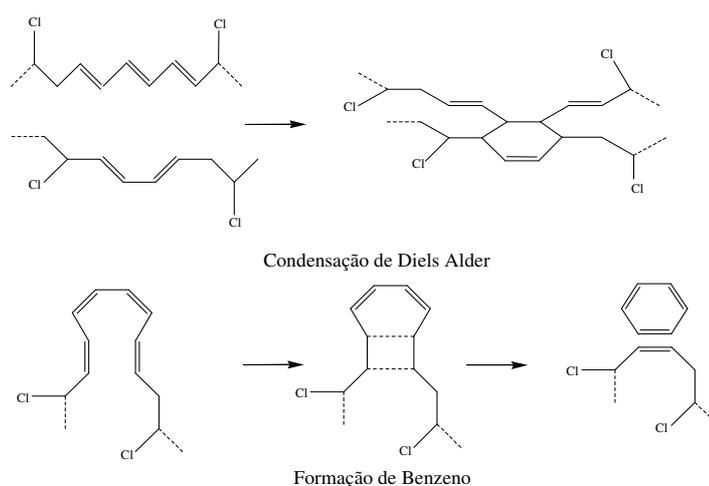


Figura B.3: Representação esquemática das reacções de terminação da degradação térmica da molécula de poli(cloreto de vinilo) (Jennings e Starnes, 2005).

B.2 Mecanismo de Estabilização Térmica do Poli(cloreto de vinilo)

O sub-capítulo anterior tratou, ainda que de forma sucinta, o mecanismo de degradação térmica do poli(cloreto de vinilo). Decorrendo da definição genérica, um estabilizante térmico deverá actuar no sentido de prevenir a reacção de eliminação do cloro (ou grupos clorados) da macromolécula, neutralizar o HCl formado e, tanto quanto possível, eliminar o aparecimento das ligações duplas no polímero. Ou seja, deverá comportar-se como uma substância altamente reactiva, que deve ser usada em baixas concentrações, sem afectar o processamento e as propriedades gerais do polímero formulado (Jennings e Starnes, 2005).

De forma genérica, todos os estabilizantes térmicos actuam no poli(cloreto de vinilo) de acordo com um ou mais dos cinco mecanismos básicos apresentados de seguida:

- Substituição de átomos de cloro (em carbonos com ligações duplas) na macromolécula
- Neutralização de HCl
- Reacção de adição a ligações duplas presentes na macromolécula

d) Prevenção de reacções de oxidação

e) Redução de radicais livres

A substituição de átomos de cloro presentes na macromolécula é, normalmente, considerada uma estabilização primária, enquanto que os restantes mecanismos são considerados como sendo secundários (Jennings e Starnes, 2005).

Os estabilizantes térmicos com base no chumbo (“lead stabilizers”) são os aditivos mais antigos e, também, os mais económicos usados aquando da formulação. Apesar de existirem no mercado várias designações, destacam-se o sulfato de chumbo tribásico ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o estearato de chumbo dibásico ($2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$) (Starnes, 2005).

De referir que a utilização de estabilizantes com base no chumbo tem vindo a diminuir, por razões ambientais e pela sua elevada toxicidade, existindo actualmente nos E.U.A. e na Europa fortes pressões para sua completa eliminação das formulações de PVC.

Os estabilizantes baseados em estanho ou, mais vulgarmente, compostos estanho-orgânicos (“organotin stabilizers”), são do tipo RSnX_3 ou RSnX_2 , nas quais R representa um grupo metilo, n-butilo ou n-octilo e X que representa um ligante do tipo mercaptoéster, carboxílico ou sulfito (Jennings e Starnes, 2005).

A utilização de misturas de metais como estabilizantes do PVC continua a ser predominante a nível mundial na maioria das aplicações finais flexíveis. Normalmente, a sua designação corresponde ao principal metal da mistura, destacando-se as misturas de bário-cadmium, bário-cadmium-zinco e cálcio-zinco.

De referir ainda que, comumente, são utilizados co-estabilizantes térmicos do tipo ésteres (fosfitos ou epoxi) para melhorar o comportamento dos estabilizantes térmicos, designadamente as mistura de metais.

Considerando a designação genérica de um estabilizante organo-metálico, do tipo MY₂, na qual M representa o catião (ex: RSn^{2+} ; R – grupo alquilo) e Y o anião orgânico do tipo carboxílico, as reacções (B.1) e (B.2) representam, de uma forma muito simplificada, o mecanismo de substituição do grupo instável $\text{R}'\text{Cl}$ da macromolécula de PVC (Jennings e Starnes, 2005):



No entanto, resultante da reacção (B.2), o cloreto formado (MCl_2) pode comportar-se com um ácido de Lewis forte (ex: CdCl_2 ou ZnCl_2), o qual pode vir a funcionar como um catalisador na

reacção de eliminação de cloro da macromolécula de PVC, tendo, assim, um efeito prejudicial na formulação. Tal como já foi referido, usando uma mistura de organo-metais, do tipo laurato ou estearato de bário e zinco, cálcio e zinco ou bário e cádmio, torna-se possível obter um efeito de sinergia ao promover a reacção representada de forma esquemática em (B.3), em que o estabilizante M' (bário ou zinco) substitui o cloreto inicial (MCl₂) por um novo sal (M'Cl₂), o qual não interfere na estrutura do polímero. Simultaneamente, leva à formação de MY₂, promovendo a reacção inicial de estabilização (A.1).



O esquema de reacções apresentado anteriormente, apesar de simplista, ilustra as etapas fundamentais do mecanismo de estabilização térmica do poli(cloreto de vinilo).

Na prossecução dos objectivos deste capítulo, foram descritos, numa primeira fase, os mecanismos de degradação térmica do PVC e, por último, o papel fundamental dos estabilizantes térmicos na indústria de transformação do polímero no artigo final.

Bibliografia

- Endo, K. (2002). “Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2021–2054.
- Jennings, T. e Starnes, W. (2005). “PVC Stabilizers and Lubrificants”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 95–166, Hanser Publishers, EUA.
- Starnes, W.H. (2002). “Structural and Mechanistic Aspects of Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)”, *Progress in Polymer Science*, 27, 2133–2170.
- Starnes, W.H. (2005). “Structural Defects in Poly(vinyl chloride)”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 43, 2451–2467.
- Ugelstad, J., Mørk, P. e Berge, A. (1997). “Vinyl Chloride Polymerization”, em El-Aasser, M. S., Lovell, P.A. (Eds), *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, pp. 589–616, John Wiley and Sons, New York, EUA.
- Wypych, G. (2008). *PVC – Degradation & Stabilization*, ChemTec Publishing, Toronto, Canada.
- Xie, T.Y., Hamielec, A.E., Wood, P.E. e Woods, D.R. (1988), *PVC Symposium*, Akzo Nobel.

APÊNDICE C

Plastificantes e Mecanismos de Plastificação do Poli(cloreto de vinilo)

Em 1951, a I.U.P.A.C. apresentou uma definição de plastificante como sendo uma substância ou material incorporado noutro material (geralmente um polímero) de forma a aumentar a sua flexibilidade e facilidade de processamento. O plastificante contribui também para diminuir a viscosidade do polímero aquando da sua fusão e, conseqüentemente, reduz o módulo elástico do artigo final (Krauskopf e Godwin, 2005).

Como referência, em 2003, a produção mundial de plastificantes ultrapassava os 4,6 milhões de toneladas, sendo que 90% da mesma foi usada para a mistura com PVC, o que ilustra bem a importância de tais substâncias na indústria do PVC.

Tal como referido no Capítulo 1, a utilização da mistura de plastificantes com o PVC remonta às patentes do Dr. Waldo Semon (1933), ao serviço da empresa B.F. Goodrich, na aplicação de plastisóis no revestimento do interior de tanques.

Em Sears e Darby (1982), Weinberg (1986), Krauskopf (1988) e Krauskopf e Godwin (2005) é possível encontrar uma revisão bibliográfica extensa relativa às aplicações e tipos de plastificantes usados na tecnologia de transformação do poli(cloreto de vinilo). No entanto, o presente capítulo tem como objectivo complementar, de forma sucinta, a informação já

fornecida ao longo deste trabalho, acerca da utilização dos plastificantes na etapa de formulação do polímero.

C.1 Tipos de Plastificantes

A incorporação de um plastificante na matriz estrutural do poli(cloreto de vinilo) é realizada através da mistura intensiva e, simultaneamente, com o fornecimento de calor (Krauskopf e Godwin 2005; Sarvetnick,1969). Os plastificantes disponíveis no mercado podem ser classificados como monoméricos ou poliméricos, dependendo, assim, do respectivo tipo de síntese e do peso molecular. Apesar da I.U.P.A.C. apenas definir um plastificante com base nas alterações às características de um polímero, de forma corrente a categorização dos plastificantes é feita com base na sua estrutura química (Krauskopf e Godwin 2005).

Na tabela B.1 é apresentada uma sistematização dos vários tipos de plastificantes, de acordo com a estrutura química e a respectiva influência nas propriedades do polímero.

Tabela C.1: Tipos de plastificantes e respectivas propriedades gerais conferidas ao polímero (Krauskopf e Godwin 2005).

Família	Utilização Geral	Plastificantes de Desempenho Superior			Plastificantes Especiais		
		Solubilidade	Baixa Temperatura	Baixa Volatilidade	Baixa Difusão	Estabilidade Térmica	Resistência ao Fogo
Ftalatos	X	✓	✓	✓	✓		✓
Trimelitados			✓	X	✓		
Ésteres Alifáticos dibásicos			X				
Poliésteres				X	X		
Epóxi			✓	✓		X	
Fosfatos		✓	✓				X

X = Função primária; ✓ = Função Secundária

De forma complementar à tabela C.1, tecem-se as seguintes considerações:

- Plastificantes de utilização geral** (“general purpose”): São plastificantes que conferem um conjunto de propriedades *standard* (flexibilidade, solvência, baixa volatilidade, etc.), normalmente com um baixo custo. Neste domínio, destacam-se os ftalados de dialquilo, como por exemplo o ftalato de di-2-etilo-hexilo (vulgo, ftalato de dioctilo -DOP), o ftalato de di-isodecilo (DIDP) e o ftalato de di-hexilo (DHP).
- Plastificantes de desempenho superior** (“performance”): São plastificantes que conferem propriedades adicionais (secundárias) às já providenciadas pelos plastificantes de utilização geral. Como por exemplo uma melhor capacidade de solubilidade mesmo a

baixa temperatura de processamento e baixa volatilidade. Neste campo destacam-se alguns tipos de adipatos, como o adipato de di-2-etilo-hexilo (vulgo, DOA) e o adipato de diisononil (DINA).

- c) **Plastificantes especiais** (“speciality”): Tal como sugere a designação, são plastificantes que conferem propriedades excepcionais, tais como baixa difusão, baixa volatilidade e resistência ao fogo. Nesta categoria existem poucos ftalatos com tais características, sendo que os plastificantes do tipo poliéster conferem uma baixa volatilidade e baixa difusão, os do tipo epóxi conferem uma estabilidade térmica superior e os do tipo fosfatos e halogenados têm normalmente boas propriedades na resistência ao fogo.

A classificação e a descrição, ainda que sucinta, dos plastificantes teve como objectivo ilustrar a importância de tais compostos usados no processo de formulação e processamento do PVC. Dada a variedade, associada também ao desempenho e propriedades finais conferidas ao polímero, pode ser encontrada na literatura indicada ao longo do texto uma descrição bastante detalhada da evolução histórica e desempenho dos vários tipos de plastificantes.

C.2 Mecanismos de Plastificação

O mecanismo de plastificação referem-se à incorporação de uma substância (ou mistura de substâncias) na matriz polimérica, o que é conseguido pela mistura e fornecimento de calor até que o polímero se dissolva no plastificante. Após esta etapa, o material é moldado no artigo final, seguindo-se uma fase de arrefecimento.

De acordo com o artigo de revisão de Sears e Darby (1982), para descrever o mecanismo de plastificação existem três teorias fundamentais:

- a) **Teoria da “Lubrificação”**: À medida que se fornece calor à mistura (polímero+plastificante), as moléculas de plastificante migram, por difusão, para a estrutura polimérica, provocando um enfraquecimento das interligações polímero-polímero, normalmente forças do tipo de Van der Waals. Como consequência, o plastificante actua na formação de uma estrutura mais flexível, permitindo uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g).
- b) **Teoria “Gel”**: Considera a mistura plastificante+polímero como uma fase intermédia, cujas propriedades estão entre as de um sólido e as de um líquido, mantendo uma estrutura tridimensional com forças de ligação de fraca intensidade. Por sua vez, estas forças de ligação (entre polímero e plastificante) são facilmente ultrapassadas por tensões

externas aplicadas sobre o gel, permitindo a deformação, alongamento ou compressão do material.

- c) **Teoria do “Volume livre”**: O volume livre é definido com o espaço microscópico disponível na matriz polimérica. Quando se ultrapassa a temperatura de transição vítrea (T_g) de um polímero, verifica-se, a nível microscópico, um aumento da liberdade molecular, com o conseqüente incremento no volume livre. Nesta fase, ao adicionar plastificante, o volume livre entre as moléculas de polímero volta a aumentar, permitindo uma nova “liberdade” molecular, tornando o PVC num material flexível, aproximando-se da denominada borracha convencional.

Em qualquer uma das teorias consideradas, o mecanismo de plastificação do PVC considera a existência de interações entre o plastificante e a macromolécula, pelo que a utilização de diferentes plastificantes leva a efeitos distintos no processamento do polímero, fruto dos diferentes tipos de interação (inter-plastificante e polímero-plastificante).

De forma a ser eficaz no PVC, um plastificante deverá conter dois tipos de componentes estruturais: uma componente polar, representada pelo grupo carbonilo ou éster carboxílico, e outra não polar, representada pela cadeia alifática.

O balanço entre os efeitos destas duas componentes (polar e não polar) da estrutura dos plastificantes acaba por determinar o respectivo efeito de solvente sobre o polímero e, portanto, as características do artigo final (Krauskopf e Godwin 2005; Sears e Darby, 1982).

A partir dos dados publicados por Burrell (1955) e Hansen (1967) e, mais recentemente, por Krauskopf (1999), é possível estimar a compatibilidade dos plastificantes com base na estimativa do rácio das componentes polar/não-polar, e no respectivo parâmetro de solubilidade.

Bibliografia

- Burrell, H. (1955). “The Application of Miscibility Parameter to the Measurement of Polymer–Plasticizer Compatibility”, *Interchem Revisions*, 14(3), 31–46.
- Hansen, C.M. (1967). “The Three Dimensional Solubility Parameter – Key to Paint Component Affinities I. – Solvents, Plasticizers, Polymers, and Resins”, *Journal of Paint Technology*, 39, 104–117.
- Jennings, T.C. e Starnes, W.H. (2005). “PVC Stabilizers and Lubricants”, em Wilkes, C.E., Summers, J.W. e Daniels, C.A. (Eds). *PVC Handbook*, pp. 95–166, Hanser Publishers, USA.
- Krauskopf, L.G. (1988), “Plasticizers”, em Nass, L.I. e Heiberger, C.A. (Eds). *Encyclopedia of PVC*, 2ª edição, Vol. 2, pp. 144–145, New York, EUA.
- Krauskopf, L.G. (1999). “Prediction of Plasticizer Solvency Using Hansen Solubility Parameters”, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 5(2), 101–106.
- Sarvetnick, H.A. (1969). *Polyvinyl Chloride*, 1ª edição, Reinhold Plastics Applications Series, New Jersey, EUA.
- Sears, J.K. e Darby, J.R. (1982). *The Technology of Plasticizers*, John Wiley & Sons, New York, EUA.
- Weinberg, E.L. (1986), “PVC: Past, Present and Future”, em Nass, L.I. e Heiberger, C.A. (Eds). *Encyclopedia of PVC*, 2ª edição, Vol. 1, pp. 3, New York, EUA.

