

## MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR NA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO EM REATORES CONTÍNUOS

Willian Dimas Pompeo Siqueira (PIC/UEM), Claudia Angela Capeletto (Orientadora), Caliane Bastos Borba Costa (Co-orientadora), e-mail: ra115410@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia / Maringá, PR.

### Engenharias II / Engenharia Química / Reatores Químicos

**Palavras-chave:** polimerização, miniemulsão, distribuição de massa molar.

### Resumo

Este trabalho apresenta a modelagem matemática e a simulação da distribuição de massa molar (DMM) em sistemas contínuos de polimerização em miniemulsão via radicais livres sob regime cinético *pseudo-bulk*. O modelo foi utilizado para avaliar o efeito da temperatura ( $T$ ), diâmetro de partículas ( $D_p$ ) e concentração de iniciador ( $[I]$ ) sobre a DMM na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila. Para as condições avaliadas, a diminuição do  $D_p$  não afetou a conversão e a massa molar do estado estacionário (EE), mas sim o tempo de residência ( $\tau$ ) necessário para se atingir o regime cinético *pseudo-bulk*. Enquanto o aumento de  $T$  e  $[I]$  causou a diminuição da massa molar conforme observado nos sistemas bateladas.

### Introdução

O interesse na polimerização em miniemulsão cresceu muito nos últimos anos em razão do seu grande potencial de aplicação. As miniemulsões típicas são dispersões aquosas, relativamente estáveis, obtidas a partir de uma fase aquosa (água e surfactante) e uma fase orgânica (monômero, coestabilizador e iniciador, que pode ser hidrossolúvel). A partir da homogeneização severa das duas fases, tem-se a dispersão da fase orgânica em nanogotas com diâmetro entre 50 e 500 nm, estabilizadas contra a coalescência e o efeito *Ostwald ripening* pelo surfactante e coestabilizador, respectivamente. A nucleação das partículas ocorre principalmente pelo mecanismo de nucleação das gotas, resultando em partículas poliméricas semelhantes, em número e distribuição de tamanhos, às gotas monoméricas (ASUA, 2002).

Como o *locus* da polimerização em miniemulsão é a nanopartícula, o fenômeno de compartimentalização de radicais pode ocorrer. Quanto menor o  $D_p$ , maior é o número de partículas no sistema e mais restrito é o volume das mesmas, de modo que apenas um radical pode existir simultaneamente

no interior de uma partícula, ocorrendo terminação instantânea quando outro radical entra ou é gerado em uma partícula contendo um radical. Este regime cinético, *zero-one*, é caracterizado por altas taxas de propagação e polímeros com massa molar elevada. Com o aumento do  $D_p$ , aumenta o número de radicais que podem coexistir dentro de uma partícula, diminuindo o efeito da compartimentalização até o sistema passar a se comportar como um sistema *bulk* (regime *pseudo-bulk*) (AUTRAN *et al.*, 2007; COSTA *et al.*, 2013).

Normalmente, polimerizações em miniemulsão são realizadas em reatores bateladas, devido a flexibilidade entre diferentes produtos. Porém, o crescente interesse por esta técnica motiva a busca por sistemas contínuos, como reatores de tanque agitado (CSTR) e reatores tubulares, visto que, além de diminuir o custo de produção, podem apresentar vantagens como baixa variabilidade do produto, especialmente na DMM, quando comparado com reatores bateladas (SCHORK; GUO, 2008). Neste contexto, o presente trabalho apresenta a obtenção de um modelo matemático que representa a dinâmica da conversão e a DMM em EE de sistemas contínuos de polimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis, no regime cinético *pseudo-bulk*. Adicionalmente, o modelo é usado para simular o efeito do  $D_p$ ,  $[I]$  e  $T$  sobre a massa molar na polimerização em miniemulsão do metacrilato de metila (MMA) com o iniciador 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN).

## Modelagem Matemática

O modelo matemático foi desenvolvido a partir da adaptação de um modelo prévio apresentado por Capeletto e colaboradores (2017), que apresenta a cinética de reação e DMM completa para a polimerização em miniemulsão batelada via radicais livres com iniciadores organossolúveis. A adaptação consistiu em se alterar o reator para CSTR, incluindo-se os termos de entrada e/ou saída nos balanços molares para monômero, iniciador e radicais na fase aquosa, e no balanço populacional para partículas com diferentes números de radicais por partícula. O volume reacional ( $V$ ) foi considerado constante e compensado pela vazão de saída ( $v_s$ ). Para a DMM, considerou-se EE e comportamento *pseudo-bulk*, resultando nos balanços populacionais para os radicais com diferentes comprimentos ( $P_n^*$ ) e para as cadeias inativas com diferentes comprimentos ( $P_n$ ) apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Balanços populacionais para a DMM no regime *pseudo-bulk* e EE.

$$\begin{aligned}
 & -[P_1^*]_s v_s + 2 \sum_{i=0}^{i_{max}-2} k_{i2}^i \frac{N^i}{N_A} + \sum_{i=0}^{i_{max}-1} (k_{i1}^i + k_{ar}^i [I^*]^{aq} + k_{am}^i [M^*]^{aq}) \frac{N^i}{N_A} \\
 & - \sum_{i=1}^{i_{max}} k_{dm}^i \frac{i N^i}{N_A} - k_p^{or} P_1^* [M]^{or} - 2k_t^{or} P_1^* [P_{Total}^*] + k_f^{or} \sum_{n=2}^{\infty} P_n^* [M]^{or} = 0 \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -[P_n^*]_s v_s + k_p^{or} P_{n-1}^* [M]^{or} - k_p^{or} P_n^* [M]^{or} - k_f^{or} P_n^* [M]^{or} - 2k_t^{or} P_n^* [P_{Total}^*] = 0 \quad (2)
 \end{aligned}$$

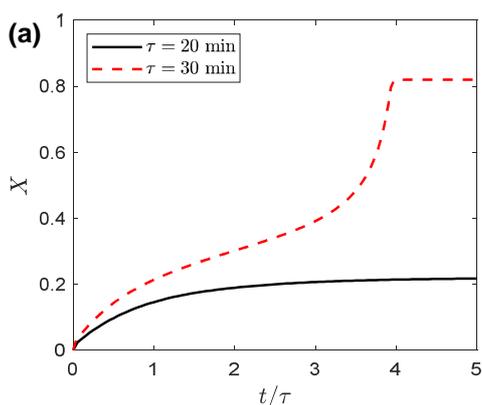
$$-[P_n]_s v_s + k_f^{or} P_n^* [M]^{or} + k_{td}^{or} P_n^* [P_{Total}^*] + k_{tc}^{or} \frac{\sum_{m=1}^{n-1} P_m^* P_{n-m}^*}{2v^{or}} = 0 \quad (3)$$

$k_{i1}^i$  e  $k_{i2}^i$ : coefs. da taxa de decomposição do iniciador dentro das partículas, onde um dos radicais permanece (sub. 1) e ambos permanecem (sub. 2);  $v^{or}$ : volume da fase orgânica;  $N_A$ : const. de Avogadro;  $N^i$ : nº de partículas com  $i$  radicais;  $k_{ai}^i$  e  $k_{am}^i$ : coefs. das taxas de entrada de radicais primários ( $[I^*]^{aq}$ ) e monoméricos ( $[M^*]^{aq}$ ) nas partículas;  $k_{dm}^i$ : coef. da taxa de saída de  $M^*$  das partículas;  $k_f^{or}$ ,  $k_p^{or}$ ,  $k_t^{or}$ ,  $k_{td}^{or}$  e  $k_{tc}^{or}$ : coefs. cinéticos das taxas de transferência de cadeia para o monômero, propagação, terminação bimolecular geral, por desproporcionamento e por combinação.

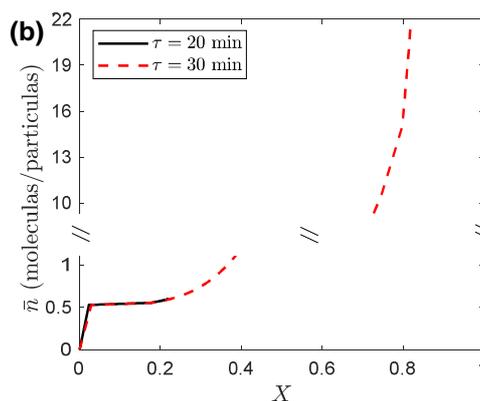
O modelo final foi implementado no MATLAB e os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de transporte foram mantidos iguais aos empregados no modelo prévio para a homopolimerização em miniemulsão em batelada do MMA com AIBN, que foi validado para a cinética e a DMM a partir de um variado conjunto de dados experimentais (CAPELETTO *et al.* 2017).

## Resultados e Discussão

A polimerização do MMA é fortemente afetada pelos efeitos gel e vítreo, correlacionados no modelo com o volume livre da fase orgânica ( $V_f$ ). Então, mesmo em condições associadas à compartimentalização de radicais, a polimerização do MMA apresentará um maior número médio de radicais por partícula ( $\bar{n}$ ) quanto maior for a conversão, podendo migrar para o regime *pseudo-bulk* durante a operação transiente. Portanto, do modelo proposto pode ser usado para determinar a DMM na polimerização do MMA em EE se o  $\tau$  for grande o suficiente para permitir o início e intensificação do efeito gel antes do estabelecimento do EE, levando ao aumento do  $\bar{n}$  conforme é mostrado na Figura 1 (a), (b) e (c). Na Figura 1(d) é apresentado o  $\tau$  mínimo necessário para que o EE seja atingido no regime *pseudo-bulk* de acordo com o  $D_p$ , indicando que, para as condições assumidas,  $\tau = 35$  min é suficiente para uso nas simulações subsequentes.



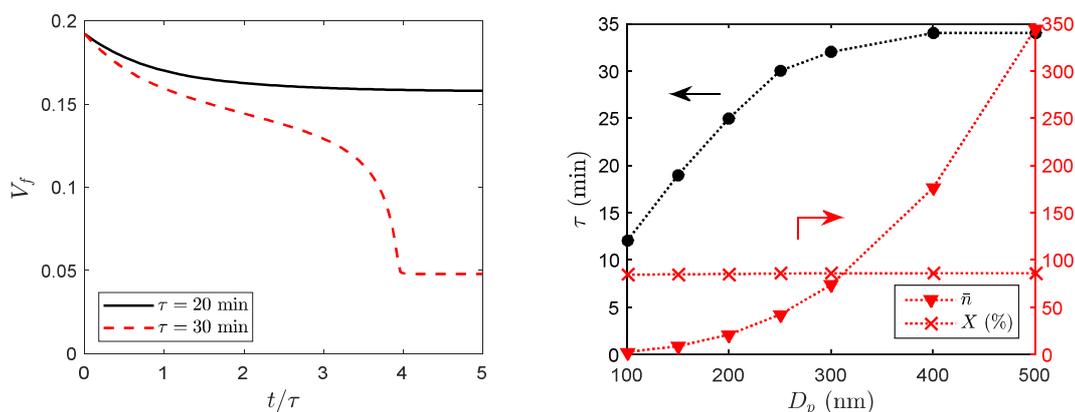
(a)



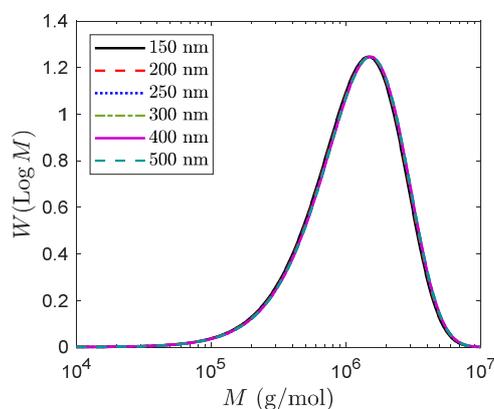
(b)

(c)

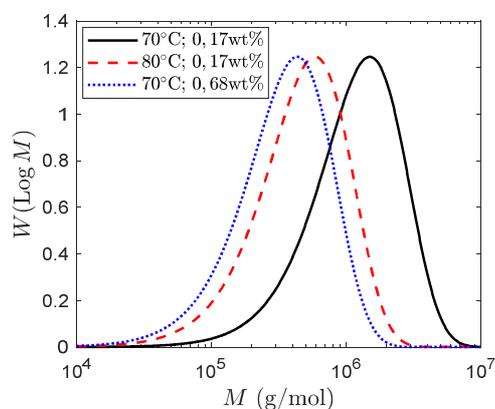
(d)



**Figura 1** – Evolução da conversão (a), do  $\bar{n}$  (b) e do  $V_f$  (c) com  $D_p = 200$  nm e diferentes  $\tau$ , e  $\tau_{min}$  para regime *pseudo-bulk* no EE (d) para diferentes  $D_p$  (0,17 wt% de AIBN,  $T = 70$  °C). Para o estudo do efeito do  $D_p$ ,  $[I]$  e  $T$  sobre a DMM, observa-se na Figura 2 que, uma vez alcançado o EE, a influência do  $D_p$  desaparece (comportamento *bulk*). Esse resultado difere do observado nos sistemas bateladas devido à DMM cumulativa nesses sistemas incluir as cadeias formadas desde o início da reação. Na Figura 3, verifica-se a diminuição da massa molar com o aumento de  $T$  e  $[I]$ , visto que ambas as variáveis aumentam a taxa de terminação de radicais, gerando cadeias inativas menores.



**Figura 2** – DMM no EE para diferentes  $D_p$  (0,17 wt% de AIBN,  $\tau = 35$  min e  $T = 70$  °C).



**Figura 3** – DMM no EE para diferentes  $[I]$  e  $T$  ( $\tau = 35$  min e  $D_p = 200$  nm).

## Conclusões

As simulações mostraram que o aumento de  $T$  e  $[I]$  leva à diminuição da massa molar devido ao aumento da taxa de terminação, e o  $D_p$  não afeta  $X$  e DMM do EE, apenas o  $\tau$  necessário para atingir conversões elevadas e, conseqüentemente, o regime cinético *pseudo-bulk*. Esses resultados se destacam pela possibilidade de otimização da operação em função do  $D_p$ .

## Referências

ASUA, J. M.. Miniemulsion Polymerization, **Prog. in Poly. Sci.**, v.27,p. 1283-1346, 2002.

AUTRAN, C.; DE LA CAL, J. C.; ASUA, J. M. (Mini)emulsion Polymerization Kinetics Using Oil-Soluble Initiators. **Macromolecules**, v. 40, p. 6233-6238, 2007.

CAPELETTO, C. A.; COSTA, C.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. Mathematical modeling of molecular weight distribution in miniemulsion polymerization with oil-soluble initiator. **AIChE J.**, v. 63, p. 2128-2140, 2017.

COSTA, C.; TIMMERMANN, S. A. S.; PINTO, J. C.; ARAUJO, P. H. H.; SAYER, C. Compartmentalization Effects on Miniemulsion Polymerization with Oil-Soluble Initiator. **Macromol. React. Eng.**, v. 7, p. 221-231, 2013.

SCHORK, F. J.; GUO, J. Continuous Miniemulsion Polymerization. **Macromol. React. Eng.**, v. 2, p. 287-303, 2008.