

MODELAGEM MATEMÁTICA E VALIDAÇÃO DA CINÉTICA DE COPOLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO VIA RADICAIS LIVRES

Vitória Narita Dantas (PIC/UEM), Claudia Angela Capeletto (Orientadora),
Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante (Co-orientadora), e-mail:
ra116301@uem.br.

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

Engenharias II / Engenharia Química / Reatores Químicos

Palavras-chave: copolimerização em miniemulsão, modelagem matemática, cinética de reação.

Resumo

A polimerização em miniemulsão vem se destacando nas últimas décadas devido ao seu grande potencial de aplicação, resultante do mecanismo de nucleação das gotas e da busca por processos de homo/copolimerização de monômeros de origem renovável. No entanto, muitos aspectos desta técnica ainda não estão bem esclarecidos e o emprego de modelos fenomenológicos surge como uma importante ferramenta de estudos destes processos. Neste contexto, este trabalho apresenta a ampliação de um modelo matemático para descrever a cinética de reação e a composição do copolímero em sistemas de copolimerização em miniemulsão via radicais livres. Após implementado, o modelo foi validado a partir de dados experimentais da literatura de homo/copolimerizações dos monômeros metacrilato de metila e estireno.

Introdução

Com a crescente popularização da nanotecnologia e a busca recente por biopolímeros, nanopartículas poliméricas híbridas tem sido amplamente estudadas. Dentre os métodos disponíveis para sínteses, a polimerização em miniemulsão se destaca por possibilitar a obtenção de nanopartículas diferenciadas em uma única etapa, não necessitando de processos complexos como batelada alimentada em condições de avidez dos monômeros ou polimerização semeada, normalmente utilizados na copolimerização em emulsão convencional. Sendo especialmente interessante na obtenção de látices poliméricos de monômeros altamente hidrofóbicos, obtenção de látices poliméricos via polimerizações catalíticas e em etapas, encapsulação de compostos hidrofóbicos e partículas inorgânicas, obtenção de látices como alto teor de sólidos e baixa viscosidade, e obtenção de nanopartículas híbridas (ASUA, 2002; MEDEIROS *et al.*, 2017).

Tipicamente, as miniemulsões são dispersões aquosas relativamente estáveis, obtidas a partir de um sistema contendo água, monômeros, iniciador, surfactante e coestabilizador. Seu preparo envolve uma homogeneização severa que resulta na distribuição da fase orgânica em gotas com diâmetro entre 50 e 500 nm. A estabilidade coloidal da miniemulsão é, normalmente, controlada a partir do tipo e quantidade do surfactante, e a degradação difusional (efeito *Ostwald ripening*) pelo tipo e quantidade de coestabilizador. Devido ao tamanho submicrométrico das gotas de monômeros e à ausência de micelas, a nucleação das partículas ocorre principalmente pelo mecanismo de nucleação das gotas de monômero. Assim, durante a polimerização, as gotas de monômeros são convertidas em partículas de polímeros, sendo o número e a distribuição de tamanhos final das partículas semelhante ao das gotas. Este fato oferece grande vantagem nos sistemas envolvendo multicomponentes hidrofóbicos, uma vez que torna a transferência de massa entre as fases desnecessárias (ASUA, 2002).

Com isso, o estudo de sistemas de polimerização em miniemulsão é de fundamental importância, sendo a modelagem matemática uma ferramenta muito útil para este fim, visto que a partir de simulações é possível elucidar mecanismos cinéticos e fenômenos físicos associados aos sistemas, além de dispensar a necessidade de infraestruturas e equipamentos de alto custo e economizar tempo e materiais. Neste contexto, o presente trabalho propõe um modelo matemático capaz de representar adequadamente a cinética de reação em sistemas de copolimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis em qualquer regime cinético.

Modelagem Matemática

O modelo matemático foi desenvolvido a partir da adaptação de um modelo prévio apresentado por Costa *et al.* (2013) (cinética) e, posteriormente, por Capeletto *et al.* (2017) (cinética e massa molar). A parte de cinética de reação é descrita pelo modelo prévio para homopolimerização em miniemulsão via radicais livres com iniciadores organossolúveis. Para tanto, o modelo combina as equações de balanços de matéria para monômero, iniciador, radicais em fase aquosa e balanço populacional para partículas com diferentes números de radicais por partícula.

Portanto, a adaptação do modelo consistiu em se substituir o mecanismo cinético da homopolimerização pelo mecanismo cinético da copolimerização dos monômeros A e B, conforme o mecanismo apresentado na Tabela 1, adicionar os balanços molares para o monômero B e radical monoméricos correspondente na fase aquosa, além de adicionar a taxa das novas reações nos demais balanços e no modelo de fluxo de radicais.

Resultados e Discussão

O modelo matemático foi implementado no MATLAB e validado com dados experimentais da literatura para a copolimerização em miniemulsão do

estireno (STY, monômero B) e do metacrilato de metila (MMA, monômero A), com iniciador 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN). Como os parâmetros de transporte, termodinâmicos e cinéticos para o MMA e o AIBN foram mantidos iguais aos validados em trabalho anterior (CAPELETTO *et al.*, 2017), foram reproduzidos via simulação mais três casos experimentais, que são comparados com os resultados do modelo nas Figuras 1 e 2.

Tabela 1 – Mecanismo cinético da copolimerização em miniemulsão via radicais livres considerado no modelo matemático.

Etapa	Reação	Coefficiente cinético
Iniciação	$I \longrightarrow 2I'$	k_i (CAPELETTO <i>et al.</i> 2017)
	$I' + A \longrightarrow A_2'$	$k_{iA} = 8 k_{pAA}$
	$I' + B \longrightarrow B_2'$	$k_{iB} = 8 k_{pBB}$
Propagação	$A_n' + A \longrightarrow A_{n+1}'$	k_{pAA} (CAPELETTO <i>et al.</i> 2017)
	$A_n' + B \longrightarrow B_{n+1}'$	$k_{pAB} = k_{pAA}/r_A$
	$A_1' + A \longrightarrow A_2'$	$k_{pA1A} = 4 k_{pAA}$
	$A_1' + B \longrightarrow B_2'$	$k_{pA1B} = 4 k_{pAB}$
	$B_n' + A \longrightarrow A_{n+1}'$	$k_{pBA} = k_{pBB}/r_B$
	$B_n' + B \longrightarrow B_{n+1}'$	k_{pBB} (COSTA <i>et al.</i> , 2013)
	$B_1' + A \longrightarrow A_2'$	$k_{pB1A} = 4 k_{pBA}$
	$B_1' + B \longrightarrow B_2'$	$k_{pB1B} = 4 k_{pBB}$
Transferência de Cadeia	$A_n' + A \longrightarrow P_n + A_1'$	k_{fAA} (CAPELETTO <i>et al.</i> 2017)
	$A_n' + B \longrightarrow P_n + B_1'$	k_{fAB} (ASUA <i>et al.</i> , 1990)
	$B_n' + A \longrightarrow P_n + A_1'$	k_{fBA} (ASUA <i>et al.</i> , 1990)
	$B_n' + B \longrightarrow P_n + B_1'$	k_{fBB} (COSTA <i>et al.</i> , 2013)
Terminação	$A_n' + A_m' \longrightarrow P_{n+m}$	k_{tAA} (CAPELETTO <i>et al.</i> 2017)
	$A_1' + A_1' \longrightarrow P_2$	$k_{tA1A1} = 3 k_{tAA}$
	$A_1' + A_n' \longrightarrow P_{n+1}$	$k_{tA1A} = \sqrt{k_{tA1A1} k_{tAA}}$
	$B_n' + B_m' \longrightarrow P_{n+m}$	k_{tBB} (COSTA <i>et al.</i> , 2013)
	$B_1' + B_1' \longrightarrow P_2$	$k_{tB1B1} = 3 k_{tBB}$
	$B_1' + B_n' \longrightarrow P_{n+1}$	$k_{tB1B} = \sqrt{k_{tB1B1} k_{tBB}}$
	$A_n' + B_m' \longrightarrow P_{n+m}$	$k_{tAB} = \sqrt{k_{tAA} k_{tBB}}$
	$A_n' + B_1' \longrightarrow P_{n+1}$	$k_{tB1A} = \sqrt{3} k_{tAB}$
	$A_1' + B_n' \longrightarrow P_{n+1}$	$k_{tA1B} = \sqrt{3} k_{tAB}$
	$A_1' + B_1' \longrightarrow P_2$	$k_{tA1B1} = 3 k_{tAB}$
	$A_n' + I' \longrightarrow P_{n+1}$	$k_{tIA} = \sqrt{k_{tAA} k_{tI}}$
	$A_1' + I' \longrightarrow P_2$	$k_{tIA1} = 3 k_{tAA}$
	$B_n' + I' \longrightarrow P_{n+1}$	$k_{tIB} = \sqrt{k_{tBB} k_{tI}}$
	$B_1' + I' \longrightarrow P_2$	$k_{tIB1} = 3 k_{tBB}$

I: iniciador; A e B: monômeros; I': radical fragmento de iniciador; A₁' e B₁': radicais monoméricos (resultantes da transferência de cadeia para o monômero); A_n' e B_n' (ou M_n): radicais poliméricos com a unidade reativa em uma unidade de monômero A e B, respectivamente; P_n: cadeia polimérica morta; r_A e r_B são as reatividades dos monômeros MMA e STY, respectivamente, obtidas em Asua *et al.* (1990).

Os resultados de cinética obtidos a partir do modelo matemático e dos parâmetros adotados mostram boa concordância com os dados experimentais de todas as reações apresentadas, que incluem uma ampla

faixa de temperatura de reação, e diferentes valores de diâmetro de partículas, composição de monômeros e concentração de iniciador.

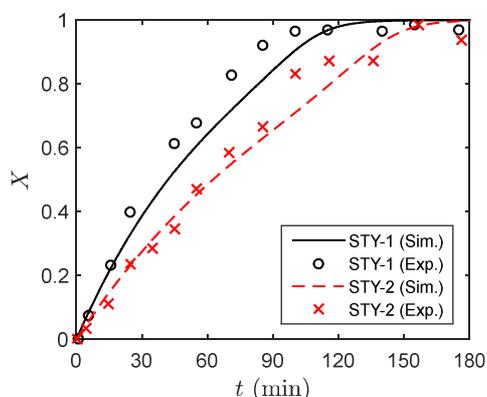


Figura 1 – Comparação entre as cinéticas experimental (ponto) e simulada (linha) para D_p de 128 nm (STY-1) e 147 nm (STY-2). Dados experimentais de Costa *et al.* (2013).

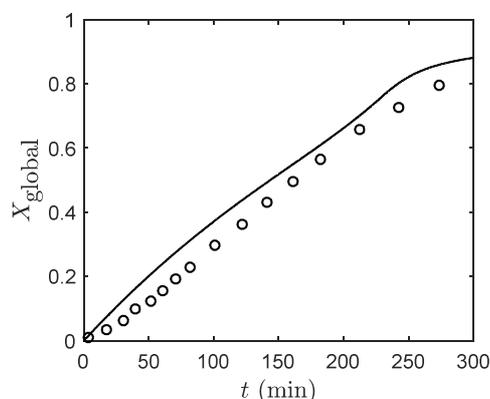


Figura 2 – Comparação entre as cinética experimental (ponto) e simulada (linha) para copolimerização de MMA-STY. Dados experimentais de Rodriguez *et al.* (1989).

Conclusões

O modelo matemático proposto conseguiu representar os dados de conversão experimentais para a copolimerização em miniemulsão do MMA-STY, além de suas homopolimerizações em diferentes condições de temperatura, tamanho de partícula e concentração de iniciador. Com isso, o modelo pode ser usado no estudo da cinética de processos de copolimerização em miniemulsão para investigar o efeito de diferentes condições de reação.

Referências

- ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization, **Prog. in Poly. Sci.**, v.27,p. 1283-1346, 2002.
- ASUA, J. M.; RODRIGUEZ, V. S.; SILEBI, C. A.; EL-AASSER, M. S. Miniemulsion Copolymerization of Styrene-Methyl Methacrylate: Effect of Transport Phenomena. **Makromol. Chem., Macromol. Symp.**, v. 35/36, p. 59-85, 1990.
- 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.
- MEDEIROS, A. M. M. S.; MACHADO, F.; RUBIM, J. C.; MCKENNA, T. F. L. Bio-Based Copolymers Obtained Through Miniemulsion Copolymerization of Methyl Esters of Acrylated Fatty Acids and Styrene. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, v. 55, p. 1422-1432, 2017.

RODRIGUEZ, V. S.; EL-AASSER, M. S.; ASUA, J. M.; SILEBI, C. A.
Miniemulsion Copolymerization of Styrene-Methyl Methacrylate. **J. Polym. Sci., Polym. Chem.**, v. 27, p. 3659-3671, 1989.