

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA COPOLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO EM REATORES CONTÍNUOS

Beatriz Aparecida Cavagnini Artero (PIC/UEM), Claudia Angela Capeletto (Orientadora), Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante (Co-orientadora), e-mail: ra112355@uem.br.

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

Engenharias II / Engenharia Química / Reatores Químicos

Palavras-chave: modelo matemático, CSTR, processos de polimerização.

Resumo

Este trabalho apresenta a modelagem matemática e a simulação da cinética de reação em sistemas contínuos de copolimerização em miniemulsão via radicais livres com iniciadores organossolúveis. O modelo foi utilizado para avaliar o efeito do diâmetro de partícula e composição monomérica sobre a cinética de reação na operação transiente. As simulações mostraram que a velocidade de reação diminui com o aumento do diâmetro das partículas, em decorrência do efeito da compartimentalização de radicais no sistema, e que a variação da relação monomérica parece afetar de maneira complexa a velocidade de reação em função da combinação cinética – volume livre – tempo de residência.

Introdução

A polimerização em miniemulsão tem se destacado por sua versatilidade, sendo muito usada na obtenção de látexes com alto teor de sólidos e baixa viscosidade, nanopartículas híbridas, encapsulação de compostos hidrofóbicos entre outros. As miniemulsões são dispersões aquosas relativamente estáveis, cujas gotas apresentam diâmetro entre 50 e 500 nm, preparadas a partir de um sistema contendo água, monômeros e uma eficiente combinação surfactante/coestabilizador, a qual é responsável por proporcionar às gotas/partículas estabilidade contra a coalescência (surfactante) e a degradação difusional (coestabilizador). Devido ao tamanho das nanogotas de monômeros e à ausência de micelas, a nucleação das partículas ocorre principalmente pelo mecanismo de nucleação destas gotas, fato que oferece vantagem nos sistemas envolvendo multicomponentes hidrofóbicos, uma vez que torna a transferência de massa entre as fases desnecessárias (ASUA, 2002; EL-AASSER; SUDOL, 2004).

Quanto à condução, as polimerizações em miniemulsão ainda são predominantemente realizadas em reatores bateladas devido à flexibilidade para troca de operação entre de 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 quando comparado com reatores bateladas (SCHORK; GUO, 2008).

Neste contexto, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um modelo matemático que representa a dinâmica da conversão e da composição do copolímero em sistemas contínuos de copolimerização em miniemulsão com iniciadores organossolúveis. Adicionalmente, o modelo foi usado para simular o efeito do diâmetros de partículas (D_p) e da composição monomérica (MMA/STY) sobre a cinética da copolimerização em miniemulsão do estireno (STY) e do metacrilato de metila (MMA) com iniciador 2,2'-azobis-isobutironitrila (AIBN).

Modelagem Matemática

O modelo matemático foi desenvolvido a partir da adaptação de um modelo prévio desenvolvido no grupo de pesquisa e vinculado ao Projeto PIC nº 5937/ 2019, que apresenta a cinética de reação para a copolimerização em miniemulsão batelada via radicais livres com iniciadores organossolúveis. Para a adaptação, o reator foi considerado CSTR e incluiu-se os termos de entrada e/ou saída nos balanços molares para os monômeros, iniciador e radicais na fase aquosa, e no balanço populacional para partículas com diferentes números de radicais por partícula. O volume reacional foi considerado constante e compensado pela vazão de saída. Por fim, o modelo foi implementado no MATLAB e os parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de transporte foram mantidos iguais aos empregados no modelo prévio para a copolimerização em miniemulsão batelada do STY e do MMA, com AIBN.

Resultados e Discussão

Para o estudo da cinética de copolimerização do MMA-STY em miniemulsão, foram avaliadas as variáveis D_p (Figura 1) e relação MMA/STY (Figura 2), com valores padrões de 150 nm e 50/50, respectivamente. Todas as simulações foram realizadas com 6,0 wt.% de coestabilizador e 0,17 wt.% de iniciador em relação aos monômeros, tempo de residência de 90 min e temperatura de 70 °C.

Na Figura 1, observa-se que a velocidade de reação aumenta com a diminuição do D_p como resultado do efeito da compartimentalização de radicais no sistema, visto que 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. Conseqüentemente, o número de partículas que apresentam um radical é muito alto, resultando em uma grande quantidade de radicais no sistema, que, por sua vez, leva ao

aumento da velocidade de reação. 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*. A partir deste ponto, definido como diâmetro limite, o aumento do D_p não afeta mais a velocidade de reação (COSTA et al., 2013).

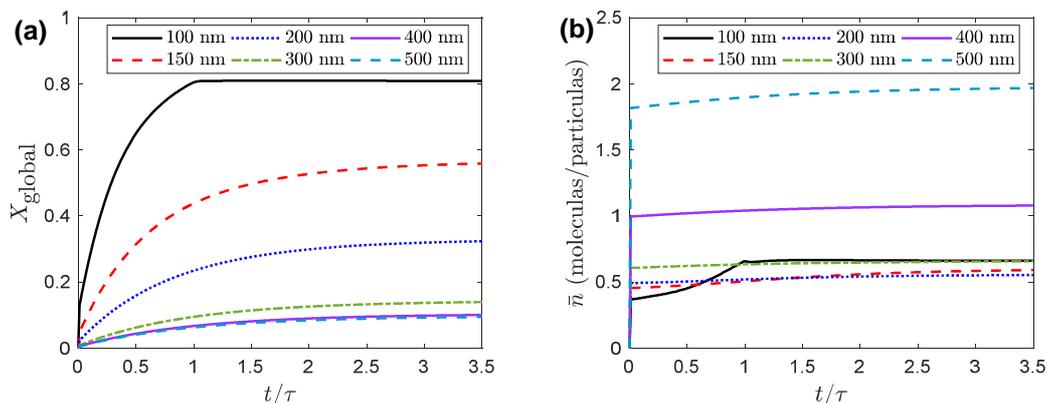


Figura 1 – Evolução da conversão (a) e do número médio de radicais por partícula (b) nas copolimerizações em miniemulsão do MMA-STY para diferentes D_p .

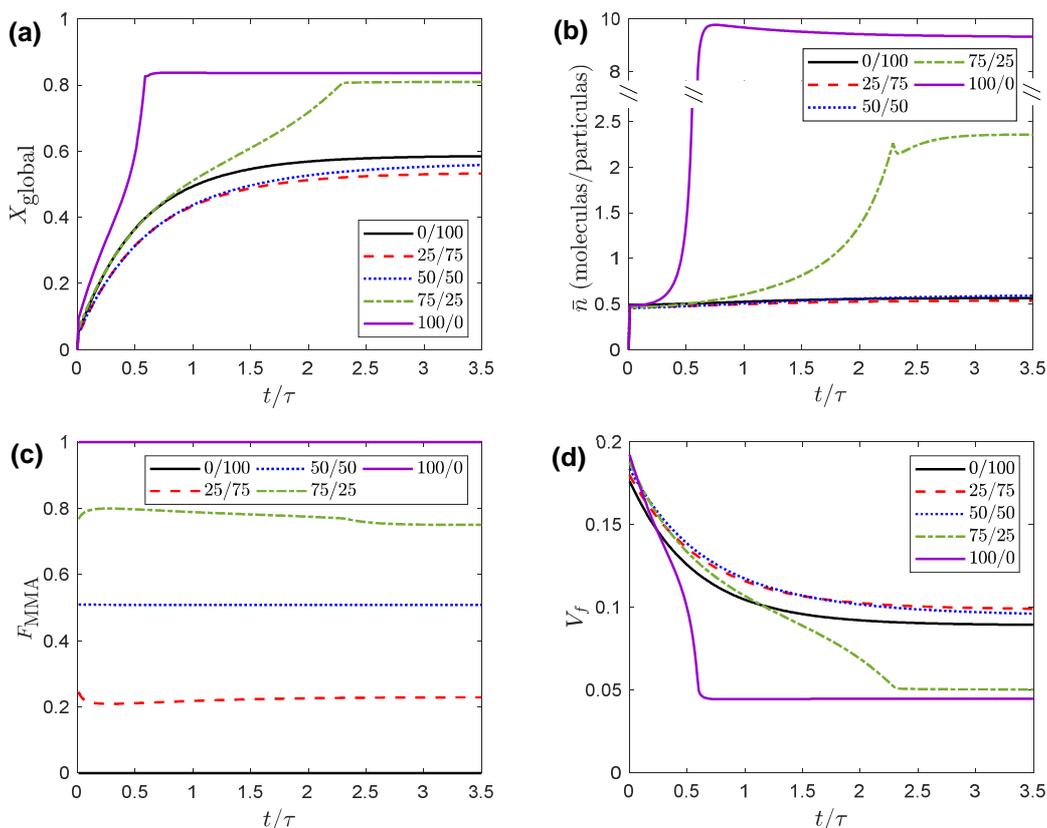


Figura 2 – Evolução da conversão (a), do número médio de radicais por partícula (b) da composição do copolímero (c) e do volume livre da fase orgânica (d) para diferentes MMA/STY.

Na Figura 2(a), verifica-se que a homopolimerização do MMA (100/0) apresenta o maior coeficiente da taxa de propagação (maior velocidade de reação desde o início da reação) e a maior intensidade dos efeitos difusivos (inflexão da curva próximo aos 40 % de conversão pelo efeito gel) em relação a do STY (0/100). Com isso, espera-se que as composições intermediárias apresentem uma menor velocidade de reação comparando ao 100/0, com o efeito gel iniciando antes e em maior intensidade nos casos com maior concentração de MMA. Porém, isso não é observado nos resultados obtidos com os casos 25/75 e 50/50, que apresentam menor velocidade de reação que o caso 0/100. Pela Figura 2(d), observa-se que, apesar do MMA apresentar um volume livre maior, sua maior velocidade reação e efeito gel intenso possibilitam que, para um mesmo tempo de residência, essa reação alcance o estado estacionário com a maior conversão, o que não acontece nos demais casos, indicando que relação entre o maior volume livre do MMA e a menor velocidade cinética do STY, associada à proporção de cada monômero no sistema e ao início do estado estacionário afetando de forma combinada a cinética da copolimerização. Adicionalmente, a composição do copolímero formado para estes casos, na Figura 2(c), apresenta um comportamento esperado para o par de monômeros MMA/STY, visto que as reatividades de ambos são muito parecidas (0,52 para o STY e 0,46 para o MMA (ASUA et al. (1990)).

Conclusões

As simulações mostraram que a velocidade de reação diminui com o aumento do diâmetro das partículas devido ao efeito da compartimentalização de radicais no sistema, até o diâmetro limite, que para as condições analisadas foi de 400 nm. Já a variação da relação monomérica indicou que a cinética da copolimerização é afetada pela relação cinética – volume livre – tempo de residência.

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.

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.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Miniemulsions: Overview of Research and Applications. **JCT Research**, v. 1, p. 20-31, 2004.

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