

APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS MOMENTOS NA MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO UTILIZANDO REATORES CONTÍNUOS

Willian Dimas Pompeo Siqueira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Claudia Angela Capeletto (Co-orientadora), Caliane Bastos Borba Costa (Orientadora), e-mail: williandps15@gmail.com.

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

Engenharias II / Engenharia Química / Reatores Químicos

Palavras-chave: método dos momentos, polimerização, miniemulsão.

Resumo:

Este trabalho apresenta a aplicação do método dos momentos e a investigação da sua eficácia na modelagem da polimerização em miniemulsão em reatores contínuos para representação de parâmetros importantes da curva de distribuição de massa molar (DMM), como a massa molar média em número (MM_n) e em massa (MM_w). Para as condições avaliadas, verificou-se que, embora houvesse um erro relativo entre 26% e 34%, o método dos momentos representou MM_n e MM_w com eficácia, haja vista que foi constatada a confiabilidade dos resultados obtidos.

Introdução

Atualmente, a polimerização em miniemulsão vem sendo cada vez mais empregada, em razão do seu grande potencial de aplicação na preparação de látices com partículas híbridas. A miniemulsão, que possui gotículas de monômero com tamanho de 50 a 500 nm, é uma dispersão aquosa de duas fases, aquosa e orgânica. A primeira é composta por água e surfactante, enquanto a segunda é formada pelo monômero, iniciador e coestabilizador (ASUA, 2002).

A polimerização em miniemulsão pode ocorrer com um efeito intenso da compartimentalização de radicais, levando a um regime cinético denominado *zero-one*. Nele, ocorre uma terminação quase instantânea mediante o aparecimento (entrada ou geração) de um segundo radical em uma partícula que já contém um radical. Esse regime é caracterizado por altas taxas de propagação e leva à formação de polímero com alta massa molar. Quanto maior for o diâmetro de partícula (D_p), maior é a atenuação do efeito de compartimentalização, de modo que mais radicais conseguem coexistir na mesma partícula, o que leva à ocorrência do regime cinético *pseudo-bulk* (COSTA *et al.*, 2013).

A modelagem e a simulação desse processo permitem a previsão da massa molar do produto formado, uma das principais características utilizadas para prever e controlar as suas propriedades mecânicas e físico-químicas (CAPELETTO *et al.*, 2017). Contudo, a simulação desse processo exige um alto esforço computacional, em razão da grande quantidade de equações diferenciais ordinárias (EDOs) a serem

resolvidas. Neste contexto, como alternativa, o presente trabalho apresenta a aplicação do método dos momentos para a modelagem desse processo e investiga a sua eficácia na representação de parâmetros importantes da curva de distribuição de massa molar (DMM), como a massa molar média em massa (MM_w) e em número (MM_n).

Materiais e Métodos

O modelo matemático desenvolvido se baseou no modelo prévio apresentado por Capeletto *et al.* (2017), mas, ao invés de representar a DMM completa, utiliza-se do método dos momentos para caracterizar os parâmetros da DMM para regime *pseudo-bulk*. A simbologia utilizada neste trabalho é a mesma de Capeletto *et al.* (2017).

Segundo Mastan e Zhu (2015), MM_n e MM_w são calculados pela Equações 1 e 2, respectivamente,

$$MM_n = \frac{(\mu_1 + \lambda_1)MM_M}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (1)$$

$$MM_w = \frac{(\mu_2 + \lambda_2)MM_M}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (2)$$

em que MM_M é a massa molar do monômero, μ_n , o momento de cadeias radicalares de ordem n e λ_n , o momento de cadeias inativas de ordem n . As expressões para μ_n e λ_n foram desenvolvidas a partir das definições expressas pelas Equações 3 e 4, respectivamente, sendo que apenas os três primeiros momentos já são suficientes para descrever o polímero formado (RAY, 1972).

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \quad (3)$$

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (4)$$

Desta forma, ao diferenciar as Equações 3 e 4 e substituir as equações do balanço populacional em regime *pseudo-bulk*, obtém-se as Equações 5 a 10.

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} = & 2 \sum_{i=0}^{imax-2} k_{i2}^i N^i + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{i1}^i N^i + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{ai}^i [I^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{aM}^i [M^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} \\ & + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{aP}^i [P^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} - \sum_{i=1}^{imax} k_{dM}^i \frac{iN^i}{N_A} - \frac{k_t}{V^{or}} \mu_0^2 - \frac{v_s}{V^{or}} \mu_0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = & 2 \sum_{i=0}^{imax-2} k_{i2}^i N^i + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{i1}^i N^i + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{ai}^i [I^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{aM}^i [M^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} \\ & + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{aP}^i [P^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} - \sum_{i=1}^{imax} k_{dM}^i \frac{iN^i}{N_A} + k_p [M]^{or} \mu_0 + k_f [M]^{or} (\mu_0 - \mu_1) \\ & - \frac{k_t}{V^{or}} \mu_0 \mu_1 - \frac{v_s}{V^{or}} \mu_1 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = & 2 \sum_{i=0}^{imax-2} k_{i2}^i N^i + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{i1}^i N^i + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{ai}^i [I^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{aM}^i [M^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} \\ & + \sum_{i=0}^{imax-1} k_{aP}^i [P^*]^{aq} \frac{N^i}{N_A} - \sum_{i=1}^{imax} k_{dM}^i \frac{iN^i}{N_A} + k_p [M]^{or} (\mu_0 + 2\mu_1) \\ & + k_f [M]^{or} (\mu_0 - \mu_2) - \frac{k_t}{V^{or}} \mu_0 \mu_2 - \frac{v_s}{V^{or}} \mu_2 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_f [M]^{or} \mu_0 + \frac{k_t}{V^{or}} \mu_0^2 - \frac{v_s}{V^{or}} \lambda_0 \quad (8)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_f [M]^{or} \mu_1 + \frac{k_t}{V^{or}} \mu_0 \mu_1 - \frac{v_s}{V^{or}} \lambda_1 \quad (9)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_f [M]^{or} \mu_2 + \frac{k_t}{V^{or}} \mu_0 \mu_2 - \frac{v_s}{V^{or}} \lambda_2 \quad (10)$$

As simulações foram realizadas no simulador de processos EMSO e no MATLAB, utilizando os mesmos parâmetros cinéticos, termodinâmicos e de transporte que Capeletto *et al.* (2017), utilizando o metacrilato de metila (MMA) como monômero, o 2-2'-azobis-isobutironitrila (AIBN) como iniciador e hexadecano (HD) como coestabilizador. Considerou-se também que a reação ocorre em um reator contínuo de tanque perfeitamente agitado (CSTR).

Resultados e Discussão

Foram comparados os valores de MM_n e MM_w obtidos pela modelagem que utiliza o método dos momentos com aqueles obtidos quando a DMM completa é levada em consideração. Essa comparação está expressa nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Comparação das massas molares médias obtidas pelo uso da DMM completa e do método dos momentos para diferentes T e $[I]$ (simulações com $[HD] = 6,0$ %wt, $\tau = 35$ min e $D_p = 200$ nm).

T (°C) / $[I]$ (%wt)	MM_n [curva] (10^6 g/mol)	MM_n [momentos] (10^6 g/mol)	Erro relativo (%)	MM_w [curva] (10^6 g/mol)	MM_w [momentos] (10^6 g/mol)	Erro relativo (%)
70 / 0,17	0,747	0,960	28,51	1,506	1,920	27,49
80 / 0,17	0,288	0,380	31,94	0,593	0,761	28,33
70 / 0,68	0,215	0,288	33,95	0,433	0,576	33,03

T : temperatura de reação; $[I]$: concentração de iniciador; D_p : diâmetro de partícula; τ : tempo de residência do CSTR; $[HD]$: concentração de hexadecano.

Tabela 2 – Comparação das massas molares médias obtidas pelo uso da DMM completa e pelo método dos momentos para diferentes D_p (simulações com $T = 70^\circ\text{C}$, $[I] = 0,17$ %wt, $[HD] = 6,0$ %wt e $\tau = 35$ min).

D_p (nm)	MM_n [curva] (10^6 g/mol)	MM_n [momentos] (10^6 g/mol)	Erro relativo (%)	MM_w [curva] (10^6 g/mol)	MM_w [momentos] (10^6 g/mol)	Erro relativo (%)
100	0,727	0,965	32,74	1,467	1,929	31,49

200	0,753	0,960	27,49	1,492	1,920	28,69
250	0,758	0,959	26,52	1,505	1,918	27,44
300	0,758	0,955	25,99	1,513	1,911	26,31
400	0,753	0,958	27,22	1,520	1,917	26,12
500	0,758	0,957	26,25	1,523	1,915	25,74

T: temperatura de reação; [I]: concentração de iniciador; D_p : diâmetro de partícula; τ : tempo de residência do CSTR; [HD]: concentração de hexadecano.

Analisado essas tabelas, percebe-se que houve um erro relativo entre 25,74% e 33,95% na previsão de massas molares médias. Contudo, este erro pode ser desconsiderado, pois a população de partículas com o número máximo de radicais é desprezível, de modo que pode-se assegurar que o método dos momentos gerou resultados confiáveis. A diferença nas massas molares médias está associada, provavelmente, ao formato da DMM. Desta maneira, constata-se que a modelagem usando o método dos momentos foi eficaz para calcular MM_n e MM_w sob as condições utilizadas na simulação.

Conclusões

As simulações mostraram que a modelagem com o método dos momentos foi eficaz para prever MM_n e MM_w , haja vista que a ocorrência da população de partículas com o número máximo de radicais ser próxima a zero assegura a confiabilidade dos resultados. Portanto, a diferença está vinculada ao formato da DMM e conseqüentemente, à média obtida quando a curva inteira é levada em consideração.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Referências

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

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.

MASTAN, E.; ZHU, S. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 139-160, 2015.

RAY, W. H. On the mathematical modeling of polymerization reactors. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v.8, n.1, p. 1-56, 1972.