

## MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR VIA TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO

Ronierik P. Vieira<sup>1\*</sup>, Andréia Ossig<sup>2</sup>, Janaína M. Perez<sup>2</sup>, Vinícius G. Grassi<sup>2</sup>, Cesar L. Petzhold<sup>2</sup>, Augusto Peres<sup>3</sup>, João M. Costa<sup>3</sup>, Liliane M. F. Lona<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP – SP (ronierik@ymail.com)

<sup>2</sup>Instituto de Química – UFRGS – RS

<sup>3</sup>Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – PETROBRÁS – RJ

**Resumo**– Este trabalho apresenta uma modelagem e simulação do processo de polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP). O método dos momentos foi utilizado para prever as propriedades médias dos polímeros, tais como massa molar média numérica (Mn) e índice de polidispersidade (IPD), além da conversão de monômero em função do tempo, que foi obtida através de balanço material. Os dados experimentais da polimerização de estireno obtidos da literatura foram utilizados para validar a modelagem, a qual consegue uma boa aproximação, indicando que pode ser utilizada para analisar o processo.

**Palavras-chave:** ATRP, polimerização radicalar controlada, cinética de polimerização.

### Introdução

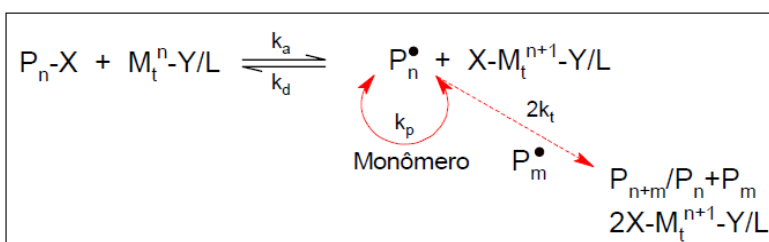
A síntese de macromoléculas com tamanhos precisamente controlados, diferentes topologias e funcionalidades são pré-requisitos para o desenvolvimento de novos materiais visando aplicações específicas, tais como fibras têxteis, embalagens de alimentos, tintas, produtos de saúde e beleza, distribuição controlada de drogas e outros materiais biomédicos.

Uma síntese desse tipo requer técnicas de “polimerização radicalar controlada”, na qual todas as cadeias são instantaneamente iniciadas e crescem simultaneamente sem ocorrência significativa de reações de terminação e transferência de cadeia [4].

A literatura aborda, de maneira geral, três mecanismos bastante utilizados na síntese controlada de polímeros utilizando a rota radicalar: A polimerização radicalar mediada por radicais nitróxidos (MNRP), a polimerização via transferência de cadeia reversível por adição-fragmentação (RAFT) e a polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP).

Dentre as três técnicas supracitadas, a ATRP consiste na mais difundida pelo fato de poder ser utilizada para vários tipos de monômeros, requerer condições de polimerização em temperaturas brandas e ser extremamente robusta com relação às impurezas [5].

O processo ATRP consiste na reação reversível entre um sal de metal de transição complexado ( $M_t^n - Y/L$ ) e um derivado halogenado ( $P_nX$ ). O sal de metal de transição é responsável pela clivagem homolítica do derivado halogenado. Isto faz com que haja um aumento do número de oxidação do metal para o estado  $X - M_t^{n+1} - Y/L$  em virtude da transferência do átomo de halogênio (X) para o complexo [4]. O mecanismo geral da ATRP pode ser visualizado na Fig. 1.



**Figura 1** – Esquema geral do processo ATRP (MATYJASZEWSKI, 2012)

De acordo com a Fig. 1, percebe-se que o processo em questão apresenta um mecanismo cinético simples, englobando a versatilidade da polimerização via radical livre juntamente com o controle macromolecular proporcionado pela

polimerização controlada. Assim, diversos trabalhos abordam, por exemplo, a produção de polímeros monodispersos utilizando essa técnica.

O ponto de partida para o estudo deste assunto reside no fato da compreensão dos mecanismos cinéticos envolvidos, a fim de viabilizar a produção em larga escala de materiais utilizando a rota ATRP. Junto a isto, a construção de modelos matemáticos que representem fielmente o processo é um pré-requisito indispensável para uma primeira análise da polimerização.

Em virtude disso, o objetivo deste trabalho reside no desenvolvimento de modelos matemáticos que forneçam a conversão de monômero, massa molar média numérica e índice de polidispersidade no processo ATRP. Para isto, o método dos momentos foi utilizado para prever as propriedades médias.

## Modelagem Matemática

Os modelos matemáticos foram desenvolvidos considerando o mecanismo reacional proposto na Fig. 1. A partir disso, realizou-se um balanço material para cada espécie envolvida no processo (Polímero “vivo”, polímero “dormente”, polímero “morto” e monômero), considerando um reator batelada isotérmico como sistema.

Em seguida, utilizou-se o método dos momentos [2], o qual depende dos balanços materiais, para obter os perfis de momentos populacionais. Esses perfis são utilizados para prever as propriedades médias dos polímeros, tais como massa molar média (Mn) e índice de polidispersidade (IPD).

Assim, dispondo-se do balanço material para o monômero e das equações dos momentos populacionais, obteve-se um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's). Este sistema está representado nas Eqs. (1) a (10).

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M]\mu_0 \quad (1)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_a\delta_0([C]_0 - [RX]_0 + \delta_0) - k_{da}\mu_0([RX]_0 - \delta_0) - k_t\mu_0\mu_0 \quad (2)$$

$$\frac{d\delta_0}{dt} = -k_a\delta_0([C]_0 - [RX]_0 + \delta_0) + k_{da}\mu_0([RX]_0 - \delta_0) \quad (3)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 0,5k_{ic}\mu_0\mu_0 \quad (4)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_p\mu_0[M] + k_a\delta_1([C]_0 - [RX]_0 + \delta_0) - k_{da}\mu_1([RX]_0 - \delta_0) - k_t\mu_0\mu_1 \quad (5)$$

$$\frac{d\delta_1}{dt} = -k_a\delta_1([C]_0 - [RX]_0 + \delta_0) + k_{da}\mu_1([RX]_0 - \delta_0) \quad (6)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 0,5k_{ic}\mu_0\mu_1 \quad (7)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_p\mu_0[M] + k_a\delta_2([C]_0 - [RX]_0 + \delta_0) - k_{da}\mu_2([RX]_0 - \delta_0) - k_t\mu_0\mu_2 \quad (8)$$

$$\frac{d\delta_2}{dt} = -k_a\delta_2([C]_0 - [RX]_0 + \delta_0) + k_{da}\mu_2([RX]_0 - \delta_0) \quad (9)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{ic}(\mu_0\mu_2 + \mu_1\mu_1) \quad (10)$$

Em tais equações,  $[M]$  é a concentração de monômero;  $[C]_0$  é a concentração inicial de catalisador;  $[RX]_0$  é a concentração inicial de iniciador;  $k_p$  é a constante cinética de propagação das cadeias poliméricas;  $k_a$  é a constante de ativação do processo ATRP;  $k_{da}$  é a constante de desativação do processo ATRP;  $k_{ic}$  é a constante de terminação por combinação;  $\mu$  representa o momento para o polímero vivo;  $\delta$  representa o momento para o polímero dormente;  $\lambda$  representa o momento para o polímero morto por combinação; os índices 0, 1 e 2 representam os momentos de ordem zero, um e dois, respectivamente.

O sistema de EDO's referente às Eqs. (1) a (10) foi resolvido numericamente utilizando um programa computacional em linguagem Fortran, com auxílio da sub-rotina LSODE [1]. Esta sub-rotina utiliza o método de Adams-Moulton para resolver problemas de valores iniciais. A escolha da mesma se deve ao fato do método utilizado ser eficiente na solução de sistemas de equações diferenciais com alto grau de rigidez, que é bastante frequente nos problemas de engenharia de polimerização.

Após a obtenção dos perfis, as propriedades médias dos polímeros foram calculadas através das Eqs. (11) a (14), utilizando dados experimentais da polimerização de estireno extraídos da referência [6].

$$\text{Massa molar média numérica: } \overline{Mn} = MW_M \left( \frac{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1}{\mu_0 + \lambda_0 + \delta_0} \right) \quad (11)$$

$$\text{Massa molar média ponderal: } \overline{Mw} = MW_M \left( \frac{\mu_2 + \lambda_2 + \delta_2}{\mu_1 + \lambda_1 + \delta_1} \right) \quad (12)$$

$$\text{Índice de polidispersidade: } IPD = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} \quad (13)$$

$$\text{Conversão de monômero: } X = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (14)$$

**Tabela 1** – Constantes cinéticas utilizadas na polimerização ATRP de estireno (110 °C)

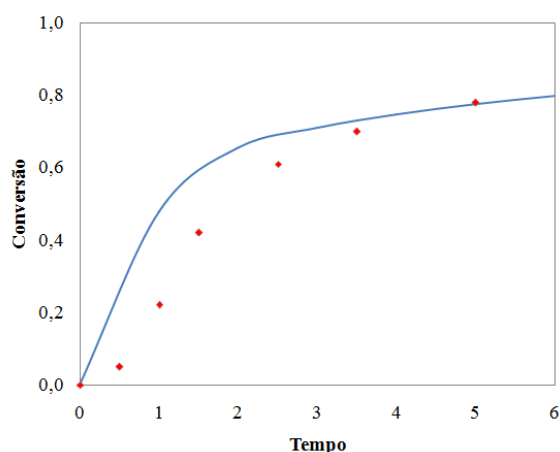
Parâmetro	Valor (Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Referência
k <sub>p</sub>	1516	[7]
k <sub>a</sub>	1,1	[8]
k <sub>da</sub>	1,1x10 <sup>7</sup>	[8]
k <sub>tc0</sub>	3,469x10 <sup>8</sup>	[3]

A Tabela 1 apresenta as constantes cinéticas utilizadas para as simulações. As condições de simulação foram idênticas às condições experimentais utilizadas para a validação do modelo.

Considerou-se um sistema de polimerização em massa a 110 °C. O monômero utilizado foi o estireno, o iniciador foi o 1-bromoetilbenzeno e o sistema catalítico foi o brometo de cobre (I) complexado em 2,2-bipiridina. A relação entre esses reagentes foi de 100:1:1:1, respectivamente.

## Resultados e Discussão

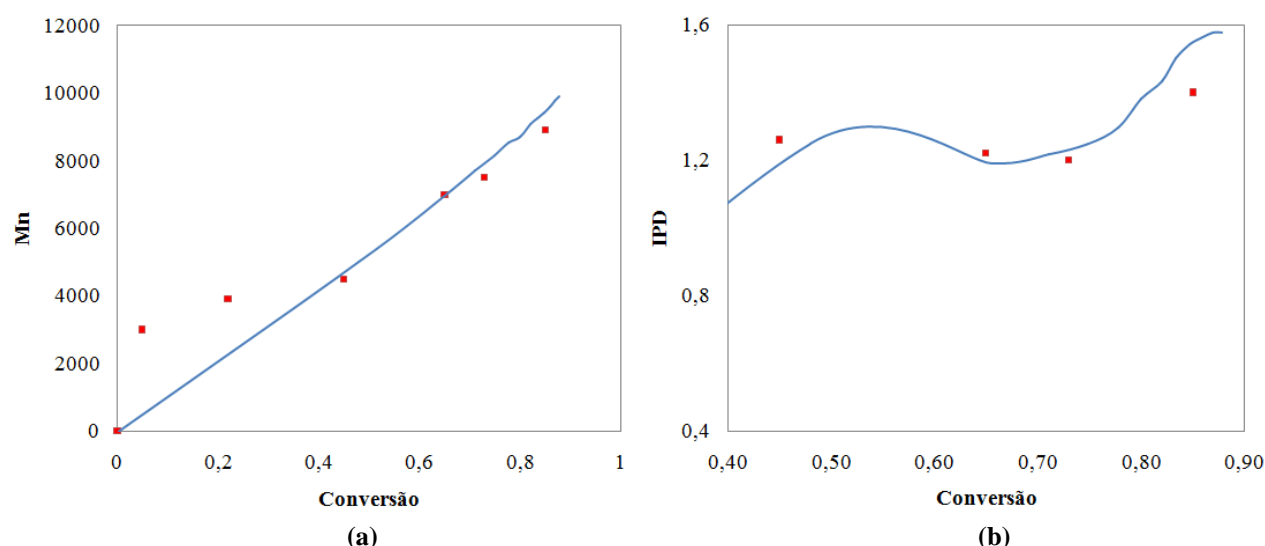
A resolução numérica do modelo foi realizada considerando os dados de entrada iguais aos dados experimentais. Os resultados de saída do modelo foram a conversão de monômero, massa molar média numérica e índice de polidispersidade do poliestireno. Assim, estes resultados foram comparados com os dados experimentais. A Fig. 2 representa a conversão de monômero em função do tempo.



**Figura 2** – Conversão de monômero em função do tempo (horas), na qual (♦) representam os dados experimentais e (—) representa os dados preditos pelo modelo.

Analisando-se a Fig. 2, percebe-se que os dados experimentais apresentam maior reprodutibilidade pelo modelo em altas conversões de monômero. Por outro lado, em baixas conversões, o modelo apresentou um ligeiro desvio dos dados experimentais. Isto pode ser causado em virtude período de indução [6]. Tal efeito é comum no início de várias reações químicas, e a modelagem do processo, neste caso, não o considera.

Apesar disso, o modelo matemático proposto consegue reproduzir de forma semelhante a evolução da conversão de monômero com o tempo, ou seja, apenas através dos resultados preditos é possível fazer uma análise de como a conversão de monômero evolui no reator em função do tempo de polimerização. A Fig. 3 representa a maneira na qual a massa molar média numérica e o índice de polidispersidade variam de acordo com a conversão de monômero.



**Figura 3** – (a) Massa molar média numérica ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) em função da conversão e (b) Índice de polidispersidade em função da conversão, na qual (■) representam os dados experimentais [6] e (—) os resultados do modelo.

Teoricamente, a massa molar média numérica deveria evoluir de forma linear com a conversão. No entanto, a Fig. 3 (a) demonstra que a massa molar média apresenta um ligeiro desvio da linearidade em baixas conversões. Isto poderia ser explicado se a fuga da idealidade ocorreu durante a geração dos dados experimentais. Além disso, analisando o modelo matemático, percebe-se que este consegue uma boa representação para os dados experimentais, principalmente em altas conversões de monômero.

A Fig. 3 (b) expressa que o processo ATRP considerado consegue manter um bom controle do índice de polidispersidade ( $\text{IPD}=1,2$  em  $X=0,71$ ). O modelo se adéqua aos dados experimentais de forma que este pode ser uma boa aproximação para representar tal evolução.

## Conclusão

Neste trabalho foi desenvolvida uma modelagem fenomenológica que representa, de forma geral, o processo ATRP. Os modelos foram resolvidos numericamente e validados com dados experimentais da polimerização de estireno obtidos da literatura. Assim, tal modelagem torna-se uma ferramenta útil para a análise e otimização do processo, que serão realizadas como próxima etapa desta pesquisa.

## Agradecimentos

À Petrobrás pelo auxílio financeiro.

## Referências

1. A. C. Hindmarsh, *Sci. Computing*, 1983, 1, 55.
2. H. Ray, *J. Macromol. Sci.* 1972, 8, 56.
3. Hui; E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* 1972, 16, 749.
4. K. Matyjaszewski, *Isr. J. Chem.* 2012, 52, 206.
5. K. Matyjaszewski; W. A. Braunecker, *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 93.
6. M. Al-harhi; L. S. Cheng; J. B. P. Soares; L. C. Simon, *J. Polym. Sci.* 2007, 45, 2212.
7. M. Buback; R. Gilbert; R. Hutchinson; B. Klumperman; F. Kuchata; B. Manders; K. O'Driscoll; G. Russell; J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 196, 3267.
8. Y. Fu, R. A. Hutchinson, M. F. Cunningham, *Macromol. React. Eng.* 2007, 1, 243.