



**“Estudo da polimerização radicalar por transferência de átomo induzida por incidência de luz (photoATRP):
modelagem matemática e simulação computacional”**

Lucas Silva Andrade*¹, Emerson Parazzi Lyra¹, Liliane Maria Ferrareso Lona¹
*1182723@dac.unicamp.br, ¹Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

Resumo

Na esfera de estudos de polimerização, o conteúdo deste trabalho trata sobre o desenvolvimento e implementação em ambiente computacional da modelagem matemática determinística da Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos por incidência de luz (photoATRP). Para a validação do modelo, considerou-se os dados experimentais do processo de polimerização em batelada do monômero acrilato de metila à 298,15 K. Obteve-se as constantes cinéticas específicas da polimerização via photoATRP otimizadas e plotou-se as curvas de conversão de monômero vs. tempo, $\ln([M_0]/[M])$ vs. tempo, massa molar numérica média vs. conversão de monômero e a curva de dispersidade vs. conversão de monômero para os dados experimentais e o modelo ajustado.

Palavras-chave: photoATRP, modelagem determinística, cinética de polimerização

Órgão de financiamento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

1. Introdução e objetivos

A Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (ATRP, do inglês: “*Atom Transfer Radical Polymerization*”) é uma técnica utilizada para sintetizar estruturas complexas. Todavia, é necessário que se utilize altas concentrações de catalisadores, usualmente constituídos de cobre, limitando o uso da técnica tanto ambiental quanto economicamente [1, 2].

Dessa forma, variações da ATRP clássica foram desenvolvidas, buscando diminuir a quantidade de catalisador, sem trazer prejuízos à engenharia da reação. Assim, uma dessas variações é a aquela induzida pela incidência de luz (photoATRP, do inglês: “*photochemically mediated ATRP*”). Nesse caso, utiliza-se a luz para regenerar continuamente a espécie inativa do catalisador o que permite, conseqüentemente, reduzir a concentração inicial em sua forma ativa utilizada na polimerização ATRP convencional. Um mecanismo proposto para a photoATRP é visto na **Figura 1** [2, 3].

Assim sendo, o presente projeto de Iniciação científica teve como objetivo principal auxiliar no desenvolvimento e validação de um modelo matemático determinístico (i.e., baseado em cinética) para a técnica de polimerização photoATRP, implementando-o em ambiente computacional e ajustando suas constantes cinéticas em relação aos dados experimentais da literatura [2, 5, 6].

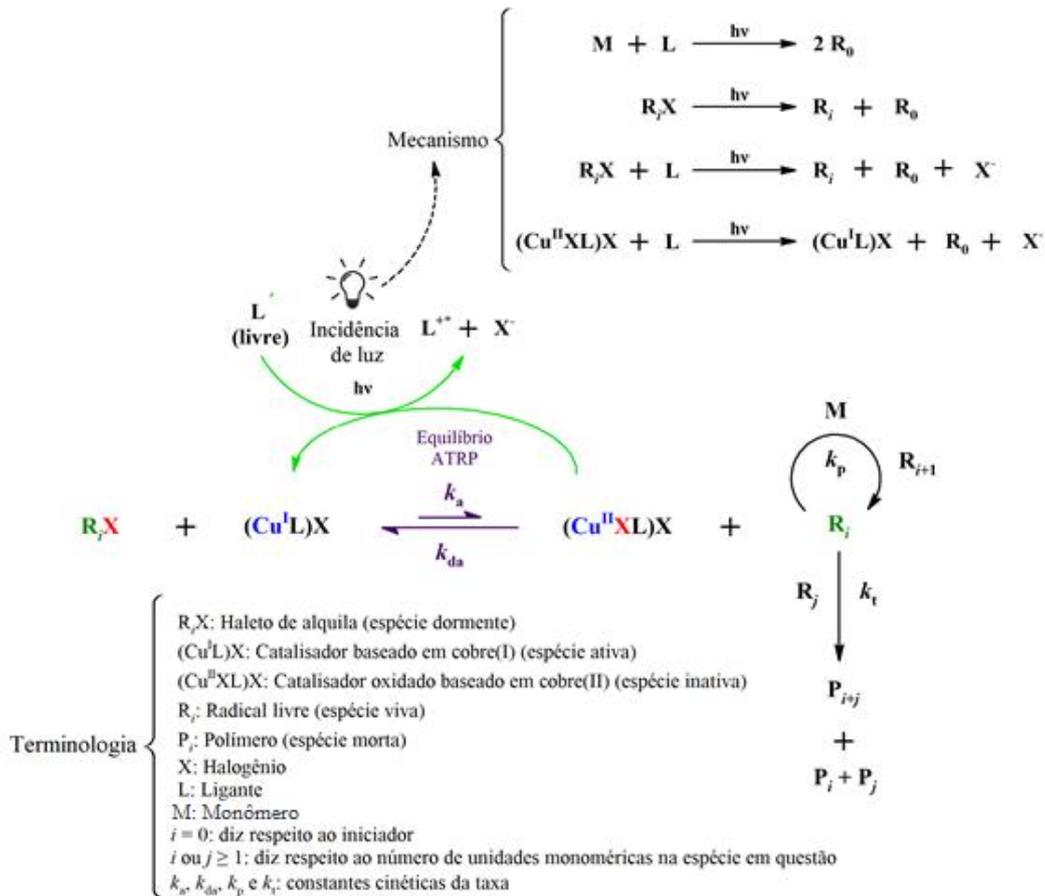


Figura 1. Mecanismo proposto para a photoATRP e suas respectivas etapas de reação. Adaptado de [2, 4].

2. Metodologia

A metodologia do projeto se baseou em desenvolver uma rotina computacional no software MATLAB para realizar o ajuste do modelo proposto em relação aos dados experimentais encontrados na literatura [2]. A rotina computacional caracteriza-se por resolver o sistema de equações diferenciais do modelo proposto para a photoATRP e otimizar constantes cinéticas que não possuem referência na literatura de forma que sejam obtidas as que melhor se ajustem aos dados experimentais considerados no processo de validação. Um esquema representativo da implementação computacional é representado pela **Figura 2**.

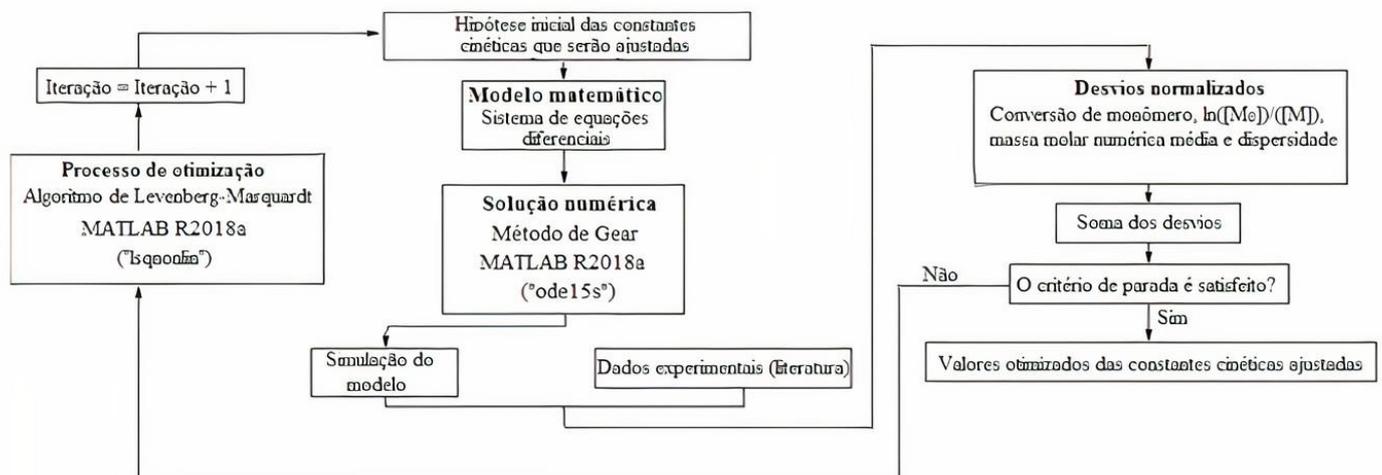


Figura 2. Fluxograma do algoritmo computacional para otimização dos valores das constantes cinéticas ajustadas.

3. Resultados Parciais

Os dados experimentais considerados [2] no processo de validação do modelo matemático proposto são para a polimerização em batelada do monômero acrilato de metila à 298,15 K. Foram utilizadas expressões para as constantes cinéticas da polimerização do acrilato de metila [7, 8, 9]. Buscou-se por otimizar os valores das constantes cinéticas k_a , k_{da} , k_{r1} , k_{r2} , k_{r3} e k_{r4} que são específicas da polimerização via photoATRP. Os resultados obtidos para o ajuste das constantes cinéticas estão expressos na **Tabela 1**. Os resultados de simulação obtidos do modelo matemático determinístico, usando as constantes cinéticas apresentadas na **Tabela 1**, foram plotados juntamente com os dados experimentais da literatura [2]. Os gráficos obtidos estão apresentados nas **Figuras 3, 4 e 5**.

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas ajustadas pela abordagem de se analisar curva a curva dos dados experimentais [2].

Caso	Constante cinética					
	k_a ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{da}(10^{-7})$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{r1}(10^{10})$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{r2}(10^9)$ (s^{-1})	$k_{r3}(10^6)$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{r4}(10^5)$ ($M^{-1}s^{-1}$)
1	1,03E+02	2,00E+00	1,03E+01	1,80E+01	6,31E+00	9,79E+00
2	1,03E+02	2,00E+00	1,26E+01	2,24E+01	6,40E+00	9,79E+00
3	9,90E+01	2,00E+00	7,49E+00	1,62E+01	4,08E+00	4,51E+00
4	1,04E+02	2,01E+00	4,91E+01	1,38E+01	1,85E+00	2,62E+01
5	1,04E+02	2,01E+00	3,24E+01	9,71E+00	1,21E+00	1,67E+01
6	1,01E+02	2,01E+00	1,54E+01	6,29E+00	1,54E+00	2,05E+01
7	1,27E+02	2,00E+00	5,56E+01	6,57E+01	4,82E+00	6,96E+00
8	1,27E+02	2,00E+00	2,84E+01	3,27E+01	3,45E+00	4,99E+00
9	1,30E+02	2,00E+00	7,33E+00	1,24E+01	1,69E+00	2,01E+00

Os casos apresentados na **Tabela 1** referem-se às condições experimentais extraídas da literatura [2]. As constantes cinéticas k_a e k_{da} referem-se às reações de equilíbrio da polimerização via ATRP, enquanto k_{r1} , k_{r2} , k_{r3} , k_{r4} referem-se às constantes cinéticas das reações influenciadas pela luz na polimerização via photoATRP.

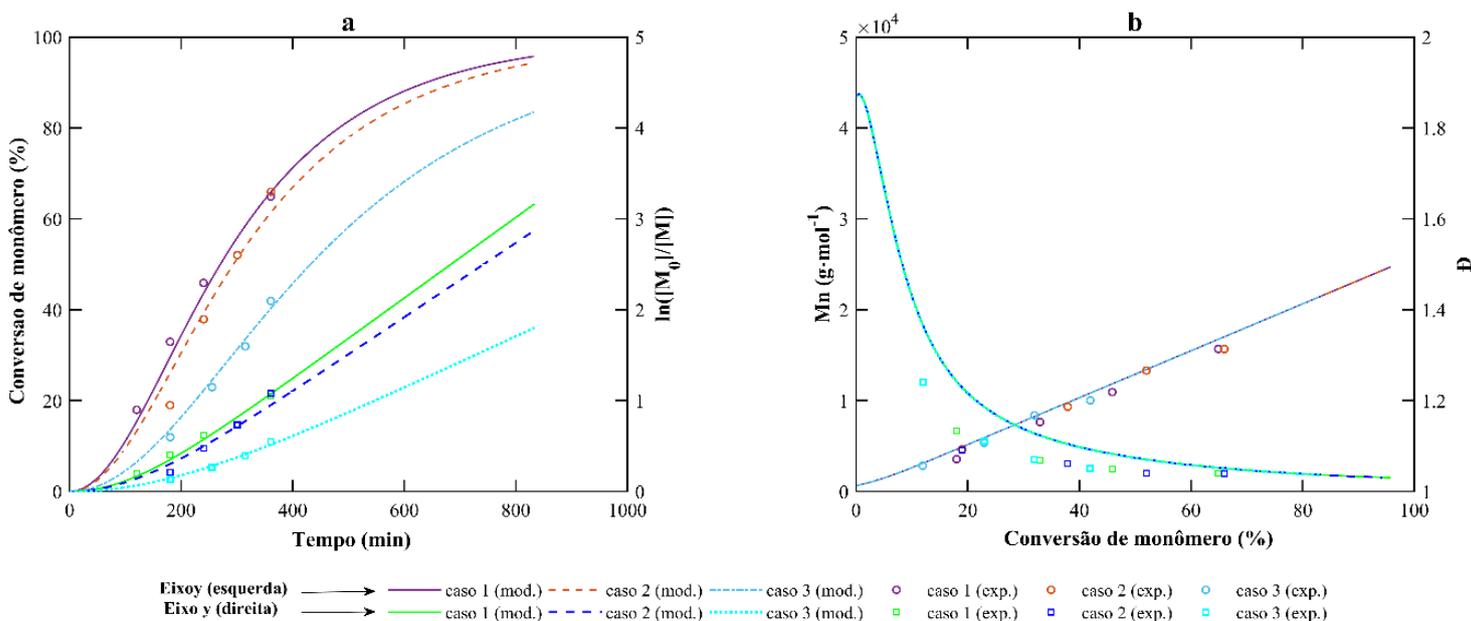


Figura 3. (a) Curva de conversão de monômero vs. tempo e curva de $\ln([M]_0)/([M])$ vs. tempo; (b) curva de massa molar numérica média vs. conversão de monômero e curva de dispersidade vs. conversão de monômero. Caso 1 (mod.), caso 2 (mod.) e caso 3 (mod.) representam o modelo matemático ajustado pela abordagem de se ajustar curva a curva e caso 1 (exp.), caso 2 (exp.) e caso 3 (exp.) representam os dados experimentais da literatura [2], ambos dos casos 1, 2 e 3 da Tabela 2, respectivamente.

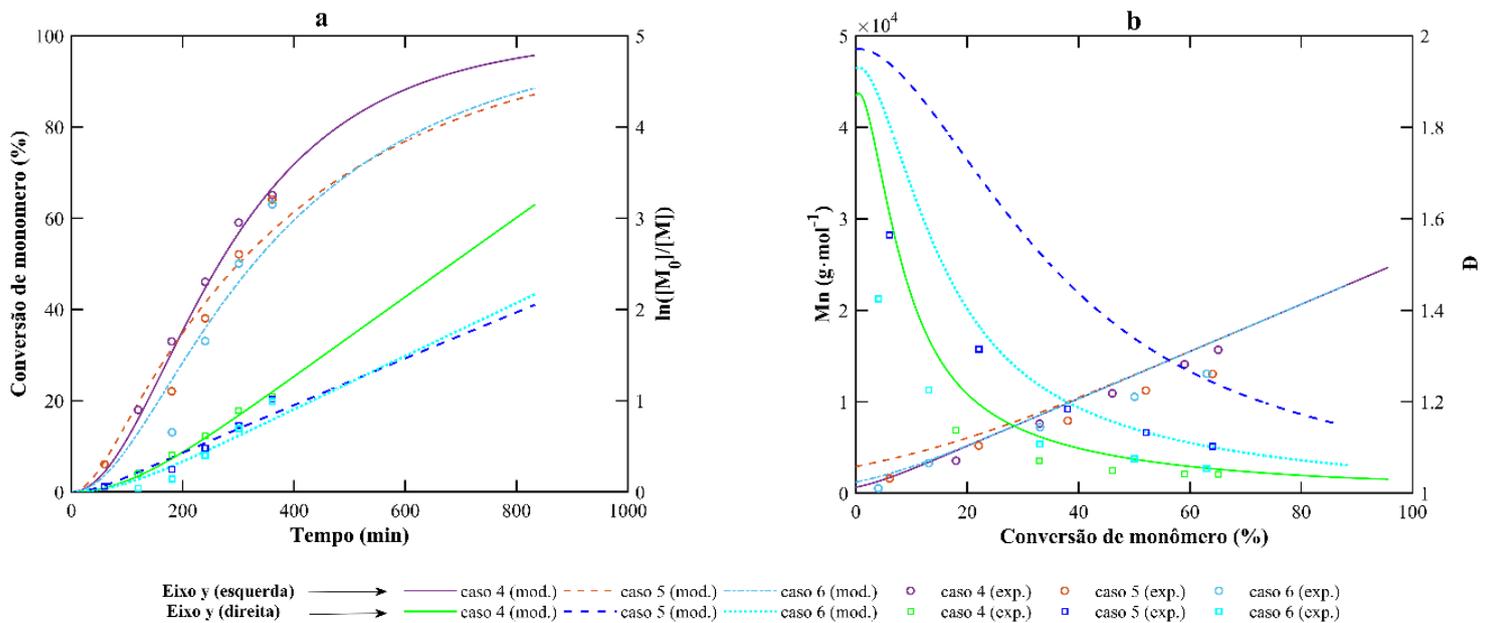


Figura 4. (a) Curva de conversão de monômero vs. tempo e curva de $\ln([M]_0)/([M])$ vs. tempo; (b) curva de massa molar numérica média vs. conversão de monômero e curva de dispersidade vs. conversão de monômero. Caso 4 (mod.), caso 5 (mod.) e caso 6 (mod.) representam o modelo matemático ajustado pela abordagem de se ajustar curva a curva e caso 4 (exp.), caso 5 (exp.) e caso 6 (exp.) representam os dados experimentais da literatura [2], ambos dos casos 4, 5 e 6 da Tabela 2, respectivamente.

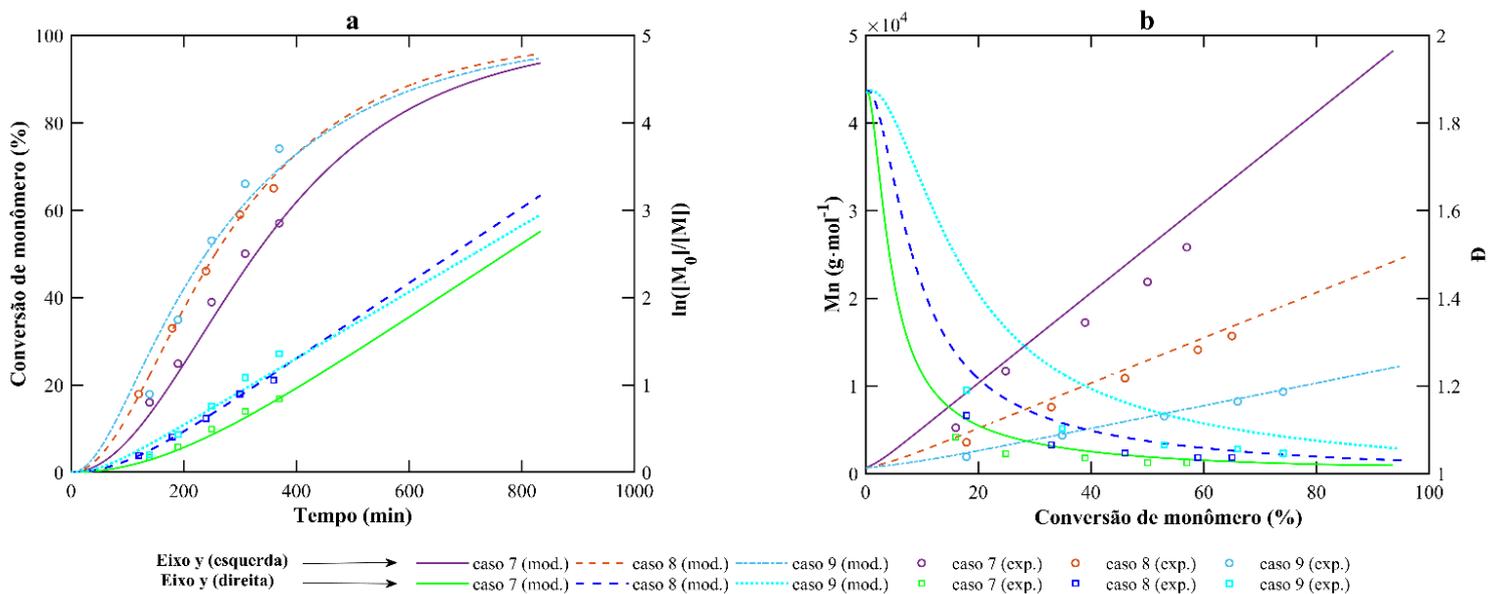


Figura 5. (a) Curva de conversão de monômero vs. tempo e curva de $\ln([M]_0)/([M])$ vs. tempo; (b) curva de massa molar numérica média vs. conversão de monômero e curva de dispersidade vs. conversão de monômero. Caso 7 (mod.), caso 8 (mod.) e caso 9 (mod.) representam o modelo matemático ajustado pela abordagem de se ajustar curva a curva e caso 7 (exp.), caso 8 (exp.) e caso 9 (exp.) representam os dados experimentais da literatura [2], ambos dos casos 7, 8 e 9 da Tabela 2, respectivamente.

4. Conclusões

Foi possível ajustar o modelo matemático determinístico para a photoATRP aos dados experimentais e obter as constantes cinéticas específicas da polimerização via photoATRP otimizadas. A plotagem dos gráficos contribuiu para uma melhor visualização da evolução do processo de polimerização isotérmico do acrilato de metila em reator batelada. Como próximos passos, sugere-se ajustar o modelo simultaneamente para todos os casos estudados. Também sugere-se representar as constantes cinéticas k_{r1} , k_{r2} , k_{r3} , k_{r4} , por expressões que dependam da intensidade da luz, de forma a tornar o modelo menos empírico e ter um melhor entendimento sobre como a intensidade luminosa influencia na cinética da equação.

5. Referências

- [1] K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky, **Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization**, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (18), 2014, 6513–6533.
- [2] T. Ribelli, D. Konkolewicz, S. Bernhard, K. Matyjaszewski, **How are Radicals (Re)Generated in Photochemical ATRP?**, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (38), 2014, 13303-13312.
- [3] P. Kryszewski, K. Matyjaszewski, **Kinetics of atom transfer radical polymerization**, *European Polymer Journal* 89, 2017, 482–523.
- [4] T.G. Ribelli, D. Konkolewicz, X. Pan, K. Matyjaszewski, **Contribution of photochemistry to activator regeneration in ATRP**, *Macromolecules* 47 (18), 2014, 6316–6321.
- [5] E. Mastan, X. Li, S. Zhu, **Modeling and theoretical development in controlled radical polymerization**, *Progress in Polymers Science* 45, 2015, 71–101.
- [6] E. Mastan, S. Zhu, S., **Method of moments: a versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics**, *European Polymer Journal* 68, 2015, 139–160.
- [7] C. Barner-Kowollik, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, M.L. Coote, R.A. Hutchinson, T. Junkers, I. Lacik, G.T. Russel, M. Stach, A.M. van Herk, **Critically evaluated rate coefficients in radical polymerization – 7. Secondary-radical propagation rate coefficients for methyl acrylate in the bulk**, *Polym. Chem.* 5 (1), 2014, 204–212.
- [8] M. Buback, A. Kuelpmann, C. Kurz, **Termination kinetics of methyl acrylate and dodecyl acrylate free-radical homopolymerizations up to high pressure**, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (8), 2002, 1065–1070.
- [9] A.N.F. Peck, R.A. Hutchinson, **Secondary reactions in the high-temperature free radical polymerization of butyl acrylate**, *Macromolecules* 37 (16), 2004, 5944–5951.