



## Estudo da polimerização radicalar por transferência de átomo induzida por aplicação de força mecânica (mechanoATRP): modelagem matemática e simulação computacional

Luíza Fernandes Moraes\*<sup>1</sup>, Emerson Parazzi Lyra<sup>1</sup>, Liliane Maria Ferrareso Lona<sup>1</sup>

\*luiza.fmoraes@hotmail.com, <sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

### Resumo

A reação de polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP - *Atom Transfer Radical Polymerization*) é um método de polimerização radicalar controlada que tem ganhado atenção devido à sua eficácia e aplicabilidade em sintetizar polímeros bem definidos. A utilização de estímulos externos tem permitido a redução da concentração de catalisadores e um maior controle da ATRP convencional, sendo um deles, e abordado neste projeto, a potência sonora na forma de ultrassom (método chamado de mechanoATRP). Neste contexto, o conteúdo deste trabalho versa sobre a modelagem matemática determinística para descrição do processo da mechanoATRP, bem como a validação com dados experimentais disponíveis da literatura.

**Palavras-chave:** mechanoATRP, modelagem determinística, cinética de polimerização

**Órgão de financiamento:** Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

### 1. Introdução e Objetivos

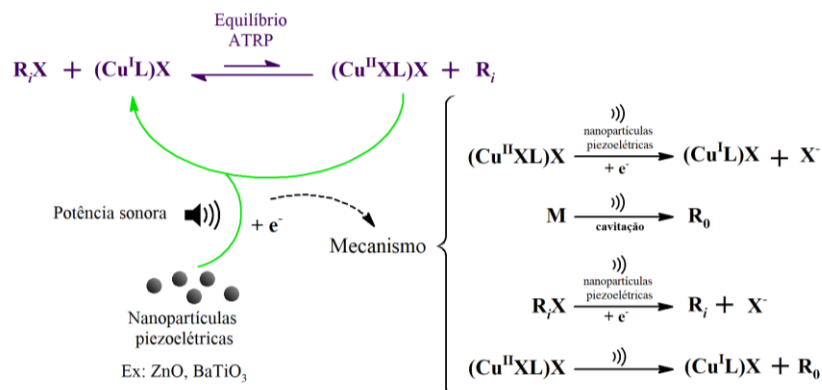
A polimerização radicalar controlada (CRP) tem ganhado atenção devido à sua eficácia e aplicabilidade em sintetizar polímeros bem definidos, envolvendo a combinação do aparente crescimento simultâneo, atingido via iniciação quase instantânea, e a minimização de reações de quebra de cadeia [1].

A reação de polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP) é um dos principais métodos de CRP sendo desenvolvido [2], porém, a ATRP ainda apresenta desvantagens como a perda de controle e terminações de cadeia em altas conversões [3] além de requerer altas concentrações de catalisador cuja redução seria benéfica comercial e ambientalmente [4]. Para isso, é estudada a aplicação de estímulos externos, como luz, corrente elétrica e força mecânica, para realização desse controle.

O ultrassom tem se provado ser uma ferramenta muito útil para aumentar as taxas de reação em uma variedade de sistemas [5, 6], aumentando a conversão, melhorando o rendimento e permitindo a reação em sistemas biológicos, químicos e eletroquímicos [7, 8].

A polimerização do tipo ATRP induzida mecanicamente por ultrassom, conhecida como mechanoATRP, segue as reações de uma polimerização ATRP convencional [4], regidas por complexos de metais de transição ativos redox em seu estado de oxidação mais baixo (ativadores), que ativam as espécies dormentes, e complexos em seu estado de oxidação mais alto (desativadores), que desativam os radicais em crescimento [9]. Além disso, ocorrem em conjunto reações específicas da mechanoATRP cujo esquema representativo é apresentado na **Figura 1.1**.

Diante da ausência de registros na literatura, o principal objetivo deste trabalho trata-se do desenvolvimento e validação de um modelo matemático representativo para polimerização mechanoATRP.



**Figura 1.1** - Mecanismo proposto para a mechanoATRP e suas respectivas etapas de reação. Adaptado da literatura [10,11].

## 2. Metodologia

### 2.1. Modelagem matemática

A partir do balanço material das espécies químicas consideradas no mecanismo cinético da polimerização via mechanoATRP [10,11], cujo mecanismo cinético está apresentado na **Figura 1**, foi desenvolvido um modelo matemático determinístico para reatores batelada operando isotermicamente.

Devido ao grande número de espécies químicas envolvidas em reações de polimerização, este trabalho foi baseado no método dos momentos [12], uma técnica estatística que permite o cálculo de propriedades de interesse de engenharia de polimerização como, por exemplo, massa molar e dispersidade de polímeros.

Como a mechanoATRP é um tipo de polimerização derivada da ATRP convencional, os momentos são calculados para as cadeias de polímeros dormentes, vivas e mortas. Em outras palavras, o método dos momentos é um balanço populacional para a concentração de tais tipos de cadeias poliméricas, uma vez que o tamanho destas pode variar com a concentração de monômeros (unidades de repetição) que estão presentes nas mesmas.

### 2.2. Determinação de parâmetros

Obtido o sistema de equações diferenciais, foi realizada a resolução numérica com o auxílio do *software* MATLAB (R2018a). Nele, foram implementadas as equações assim como as condições iniciais do sistema (concentrações iniciais de monômero, iniciador e catalisador na forma inativa). Com o auxílio da função *ode15s* disponível no *software*, foi obtida a solução numérica do sistema pelo método de Gear.

Utilizando os dados experimentais de Zhou *et al.* (2018) [3] e a função *lsqnonlin* disponível no *software*, baseada no algoritmo de Levenberg-Marquardt, foi realizada a otimização para a obtenção das constantes

cinéticas que não têm registros na literatura. Durante o ajuste foi utilizado logaritmo natural das constantes para evitar que uma constante influencie mais no ajuste do que outra, devido a suas ordens de grandeza diferentes entre si.

Os dados experimentais de Zhou *et al.* (2018) [3] considerados no processo de validação do modelo matemático proposto são referentes à polimerização do acrilato de metila por transferência de elétrons de nanopartículas piezolétricas de titanato de bário. Desta forma, buscou-se na literatura expressões específicas (isto é, constantes cinéticas) para a polimerização controlada deste monômero [13, 14, 15]

Primeiramente foram calculadas, para cada caso indicado por Zhou *et al.* (2018) [3], as constantes cinéticas  $k_a$ ,  $k_{da}$  e  $k_{s1}$ . Em seguida essas constantes foram calculadas para quatro conjuntos de dados: A (casos 1 a 3), B (casos 4 a 6), C (casos 7 a 9) e D (casos 10 e 11) de acordo com a organização dos dados experimentais por Zhou *et al.* (2018) [3] e, por fim, para o conjunto total de dados experimentais.

Devido à influência da frequência sonora observada, posteriormente foi realizado o mesmo ajuste, porém considerando na constante  $k_{s1}$  essa influência, segundo Ingeç e Tekin (2004) [16], da forma:

$$k_{s1} = a(1+bW)^c, \text{ onde } W \text{ é a potência e } a, b \text{ e } c, \text{ constantes ajustáveis.}$$

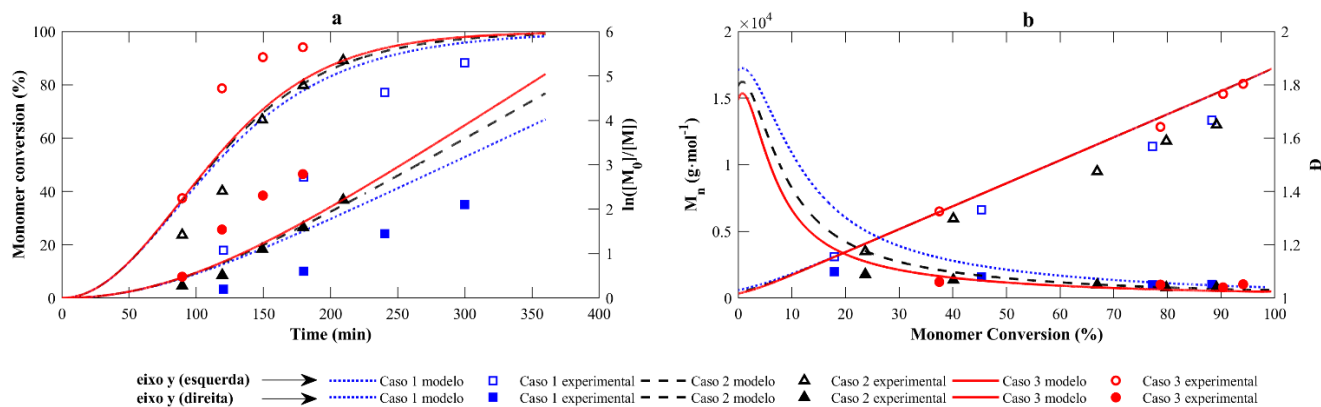
### 3. Resultados

Das primeiras análises, onde as constantes foram calculadas para cada condição experimental, os perfis dos modelos seguiram a tendência esperada embora o ajuste tenha sido diferente nas diferentes figuras, devido às diferentes influências de cada condição experimental. Como nesse primeiro momento não foi considerada no modelo a influência da potência aplicada, ambas as curvas de 70 W e 100 W foram as mesmas e tiveram ajustes diferentes em relação aos dados experimentais correspondentes a cada caso.

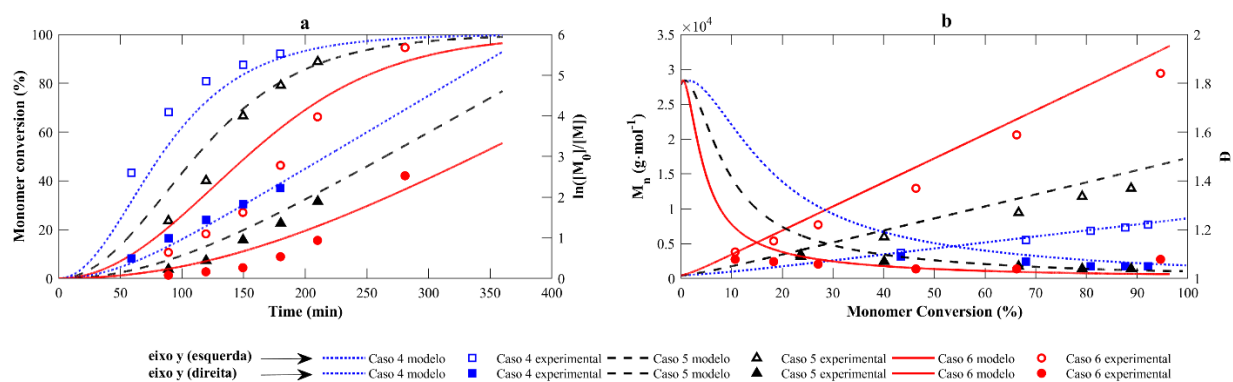
Essa divergência por não ter sido considerada a potência no modelo sugere a influência da frequência sonora. Dessa forma, foi realizado um novo ajuste considerando na constante  $k_{s1}$  essa influência. Essa constante passou a depender da potência e de três novas constantes:  $a$ ,  $b$  e  $c$  cujo resultado é apresentado na **Tabela 3.1** e **Figuras 3.1 a 3.4** a seguir, juntamente com o ajuste das constantes  $k_a$  e  $k_{da}$ .

**Tabela 3.1** – Constantes cinéticas obtidas para conjunto total de dados experimentais considerando a influência da potência.

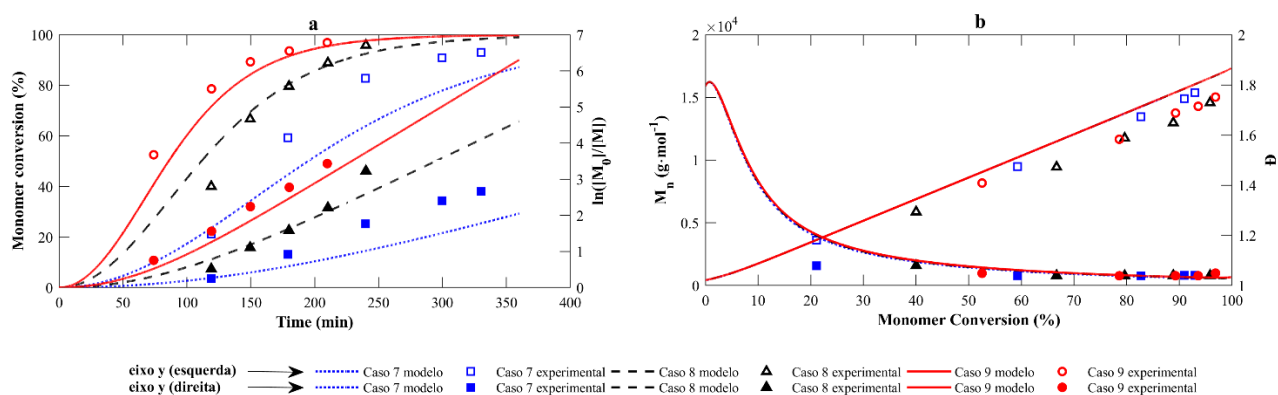
$\ln(k_a)$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\ln(k_{da})$ (mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\ln(a)$ (m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\ln(b)$ (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> . mW <sup>-1</sup> )	$\ln(c)$
4.22	17.47	-20.65	-3.55	-0.84



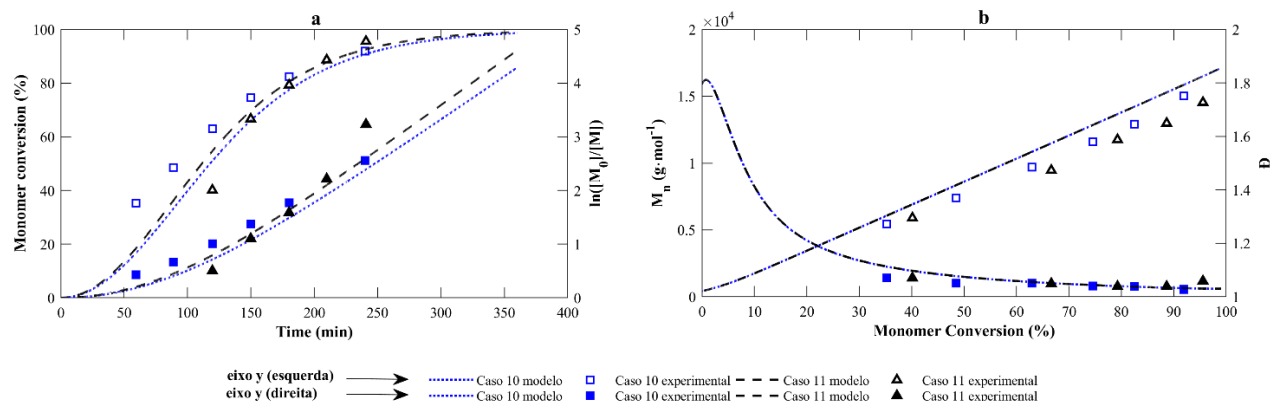
**Figura 3.1 – a)** Perfis de conversão de monômero (%) e  $\ln([M_0]/[M])$  vs. tempo de reação (min) e **b)** massa molar numérica média ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e dispersividade vs. conversão (%) para o conjunto de dados das condições experimentais 1, 2 e 3.



**Figura 3.2 – a)** Perfis de conversão de monômero (%) e  $\ln([M_0]/[M])$  vs. tempo de reação (min) e **b)** massa molar numérica média ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e dispersividade vs. conversão (%) para o conjunto de dados das condições experimentais 4, 5 e 6.



**Figura 3.3 – a)** Perfis de conversão de monômero (%) e  $\ln([M_0]/[M])$  vs. tempo de reação (min) e **b)** massa molar numérica média ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e dispersividade vs. conversão (%) para o conjunto de dados das condições experimentais 7, 8 e 9.



**Figura 3.4 – a)** Perfis de conversão de monômero (%) e  $\ln([M]_0/[M])$  vs. tempo de reação (min) e **b)** massa molar numérica média (g·mol<sup>-1</sup>) e dispersividade vs. conversão (%) para o conjunto de dados das condições experimentais 10 e 11.

#### 4. Conclusões

As constantes calculadas inicialmente para cada curva individualmente condisseram entre si e com as calculadas para os quatro conjuntos de pontos experimentais e o conjunto total de dados, indicando uma adequação do modelo.

Por não ter sido considerada a potência nesta etapa do modelo as constantes calculadas com os dados de 70 W e 100 W apresentaram divergência, sugerindo de fato a influência da frequência sonora. Esse resultado foi confirmado quando realizado um novo ajuste considerando a potência para o cálculo da constante  $k_{st}$ , observando-se uma adequação maior da curva obtida aos dados experimentais como nos resultados apresentados neste resumo.

#### 5. Referências Bibliográficas

- [1] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 93–146.
- [2] A. D. Jenkins, R. G. Jones, G. Moad, *Pure Appl. Chem.* 82 (2) (2009) 483–49.
- [3] Y. N. Zhou, J. J. Li, D. Ljubic, Z. H. Luo, S. Zhu, *Macromolecules* 51 (2018) 6911–6921.
- [4] P. Kryszewski, K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 89 (2017) 482–523.
- [5] K. L. Naravana, K. M. Swamy, R. K. Sarvezwara, J. S. Murty, *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 16(4) (1997) 239–259.
- [6] G. Chatel, *Ultrasonics Sonochemistry*, 40(B) (2018) 117–122.
- [7] N. Pokhrel, P. K. Vabbina, N. Pala, *Ultrasonics Sonochemistry*, 29(2) (2016) 104–128.
- [8] T. J. Mason, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(4) (2007) 476–483.
- [9] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 6513–6533.
- [10] Z. Wang, X. Pan, L. Li, M. Fantin, J. Yan, Z. Wang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 50 (20) (2017) 7940–7948.
- [11] Y-N. Zhou, J-J. Li, D. Ljubic, Z-H. Luo, S. Zhu, *Macromolecules* 51 (17) (2018) 6911–6921.
- [12] E. Mastan, S. Zhu, S., *European Polymer Journal* 68 (2015) 139–160.
- [13] 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, *Polym. Chem.* 5 (1) (2014) 204–212.
- [14] M. Buback, A. Kuelpmann, C. Kurz, *Macromol. Chem. Phys.* 203 (8) (2002) 1065–1070.
- [15] A.N.F. Peck, R.A. Hutchinson, *Macromolecules* 37(16) (2004) 5944–5951.
- [16] T. Ingeç, T. Tekin, *Chemical Engineering & Technology*, 27(2) (2004) 150–153.