

Estudo da polimerização radicalar por transferência de átomo induzida por radicais de iniciadores (ICAR ATRP): modelagem matemática e simulação computacional

Palavras-Chave: ICAR ATRP, modelagem determinística, cinética de polimerização.

Guilherme Carneiro Lobo Faria*¹, Emerson Parazzi Lyra¹, Liliane Maria Ferrareso Lona¹
 *g217139@dac.unicamp.br, ¹Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

RESUMO

Uma das técnicas estudadas para complementar a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (ATRP – *Atom Transfer Radical Polymerization*) é a ATRP induzida por radicais de iniciadores (ICAR ATRP – *Initiators for Continuous Activator Regeneration ATRP*). Este método consiste em uma fonte de radicais livres que permite a reativação da espécie catalítica utilizada no processo, reduzindo, assim, a concentração de complexos catalíticos, o que proporciona vantagens econômicas e ambientais. Este trabalho descreve o processo da ICAR ATRP a partir de uma modelagem matemática determinística, assim como apresenta a validação do modelo com dados experimentais disponíveis na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Em um contexto mundial de produção em grande escala de diferentes compostos poliméricos em indústrias químicas, uma técnica utilizada para obtê-los com características determinadas é a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (ATRP) [1]. Esse método consiste na formação de radicais livres (R_i) a partir da clivagem homolítica de haletos de alquila (R_iX) por catalisadores de cobre(I) ($(Cu^I L)X$). O radical livre é responsável pela propagação da cadeia através da inserção de unidades monoméricas (M) em sua estrutura química, formando, assim, o polímero (P_i e P_j) [1]. Na **Figura 1** [1] observa-se um esquema para essa polimerização.

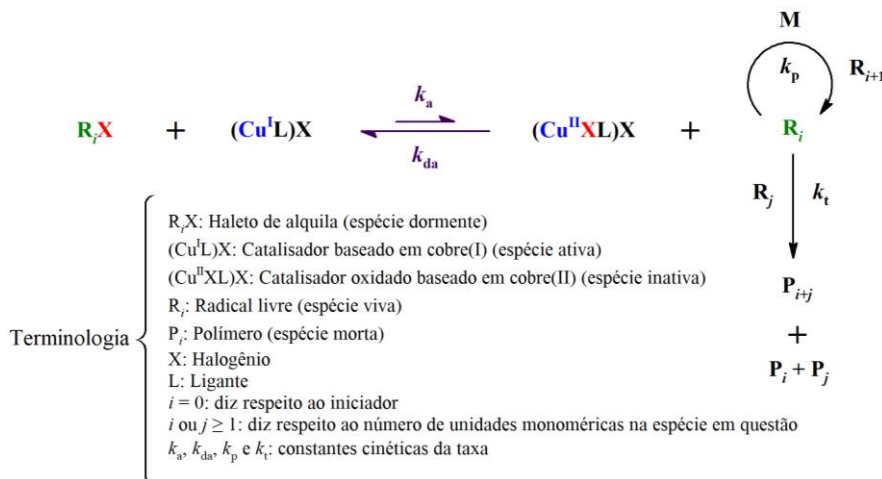


Figura 1. Esquema geral do mecanismo de processos de polimerização via ATRP. Adaptado de [1].

Para proporcionar uma maior viabilidade à polimerização via ATRP, técnicas suplementares têm sido desenvolvidas visando uma redução da concentração de catalisadores sem causar prejuízos no ponto de vista da engenharia de reação. Com esse intuito, as estratégias que têm sido comumente estudadas baseiam-se no desenvolvimento de um ciclo redox contínuo para converter as espécies inativas de catalisador (i.e., $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{XL})\text{X}$) em ativas (i.e., $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{L})\text{X}$) [2].

Desse modo, uma das alternativas existentes é a ICAR ATRP (*Initiators for Continuous Activator Regeneration ATRP*) [3, 4], que consiste na ATRP induzida por radicais de um composto iniciador (I), os quais geram radicais primários que contribuem com o equilíbrio ATRP. Esses radicais primários (R_0) reagem com a espécie de catalisador desativado (i.e., $(\text{Cu}^{\text{II}}\text{XL})\text{X}$) e levam à formação de espécies ativas (i.e., $(\text{Cu}^{\text{I}}\text{L})\text{X}$), como ilustrado na **Figura 2**, que podem eficientemente promover a reação de polimerização [3, 4].

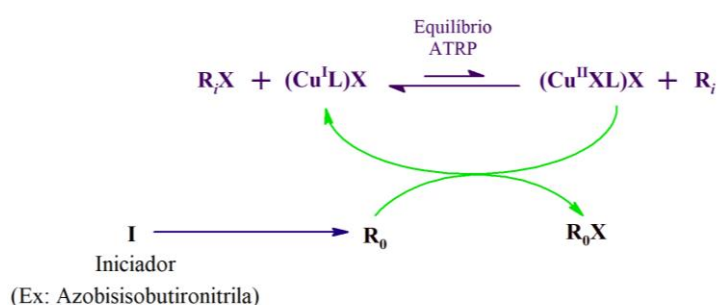


Figura 2. Mecanismo proposto para a ICAR ATRP e suas respectivas etapas de reação. Adaptado de [3, 4].

2. METODOLOGIA

2.1. Modelagem matemática

A partir da leitura de artigos científicos [6-8] com o modelo cinético da polimerização via ICAR ATRP, desenvolveu-se um modelo matemático de sistema de equações diferenciais que representa como as espécies se comportam no decorrer da reação de polimerização, considerando um reator isotérmico em batelada.

A modelagem, por sua vez, é baseada no Método dos Momentos [6-8], o qual consiste em um balanço populacional para a determinação das concentrações dos diferentes tipos de cadeias poliméricas presentes na reação: dormentes, vivas e mortas. Com essa manipulação matemática, torna-se possível obter propriedades físicas úteis à engenharia de polimerização, como as massas molares numérica e ponderal médias e a dispersidade [6-8].

2.2. Dados experimentais e ajuste de parâmetros

Dentre diferentes artigos encontrados, selecionaram-se dados experimentais da polimerização via ICAR ATRP referentes a dois monômeros: estireno (St) [5] e acrilato de metila (MA) [4].

Com os dados experimentais escolhidos e tendo posse do sistema de equações diferenciais, desenvolveu-se no *software* MATLAB uma rotina de atribuição e otimização de valores. Com esta rotina, é possível obter valores de constantes cinéticas da taxa de reação inéditas para o modelo matemático desenvolvido, validando-se a ferramenta computacional frente a condições experimentais variáveis de reação para os dois monômeros estudados (e.g., estequiometria ou temperatura).

Desse modo, a lógica de programação segue o raciocínio exposto em forma de fluxograma da **Figura 3**. Com a caracterização das condições experimentais e o fornecimento de chutes iniciais das constantes cinéticas da taxa de reação, a rotina desenvolvida resolve o sistema de equações diferenciais pelo Método de Gear [9], através da função “ode15s” disponível no *software* MATLAB.

Compara-se a solução obtida pelo modelo com os dados experimentais [4, 5]. Com posse dos desvios, realiza-se a otimização do processo por meio de um valor de tolerância, o critério de parada. Para a otimização dos parâmetros, utiliza-se o algoritmo de Levenverg-Marquardt [10], também já presente no *software* MATLAB através da função “lsqnonlin”.

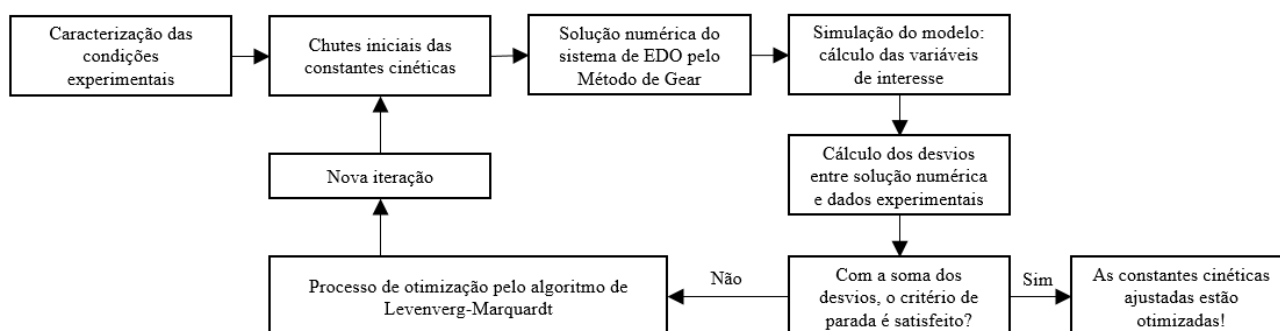


Figura 3. Fluxograma da rotina computacional implementada para realização de ajuste de parâmetros.

3. RESULTADOS

Os dados experimentais provenientes da literatura compreendem as polimerizações individuais dos monômeros estireno (St) [5] e acrilato de metila (MA) [4], ambos à 60 °C (333,15 K). Para cada um deles, considerou-se diferentes casos de estudo de estequiometria de polimerização, variando-se também, além da concentração inicial de monômero (M_0), as concentrações de etil α -bromoisobutirato (EBiB), tris(2-piridilmetil)amina, CuCl_2 ou CuBr_2 e azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador ATRP, ligante, catalisador baseado em cobre(II) e iniciador ICAR, respectivamente.

Além disso, destaca-se que para o acrilato de metila também se investigou um mecanismo de polimerização ICAR ATRP mais complexo, com algumas adições e alterações à cinética do processo, desenvolvendo-se um modelo complementar ao originalmente proposto. Trata-se de uma polimerização com transferência de cadeia chamada de *backbiting* [11].

Buscou-se, portanto, otimizar as constantes cinéticas da taxa de reação, k_a e k_{da} , que são específicas para a polimerização ICAR ATRP e escassas na literatura. Sendo assim, os resultados obtidos situam-se na **Tabela 1** e estão de acordo com alguns valores encontrados na literatura para sistemas similares [1]. Também foram calculados os desvios relativos absolutos médios (i.e., AARD (%)) para cada estudo caso, demonstrando a importância de se considerar a reação de backbiting no mecanismo cinético para o acrilato de metila, vide **Tabela 1**.

Tabela 1. Constantes cinéticas de velocidade ajustadas pelo modelo matemático para o conjunto total de dados experimentais.

Sistema	k_a ($M^{-1}s^{-1}$)	k_{da} ($M^{-1}s^{-1}$)	AARD (%)*
Estireno (St)	5,71	$6,11 \times 10^7$	13,71
Acrilato de metila (MA) sem <i>backbiting</i>	7,12	$1,37 \times 10^8$	33,04
Acrilato de metila (MA) com <i>backbiting</i>	25,54	$2,72 \times 10^8$	22,26

*Desvio relativo absoluto médio (AARD – Average absolute relative deviation) considerando todas as variáveis analisadas.

Ademais, construíram-se gráficos das validações dos modelos desenvolvidos (i.e., com e sem *backbiting* para o metil acrilato) através de dados experimentais considerados da literatura [4, 5] (i.e., três sistemas apresentados na **Tabela 1**), como apresentado nas **Figuras 4, 5 e 6**.

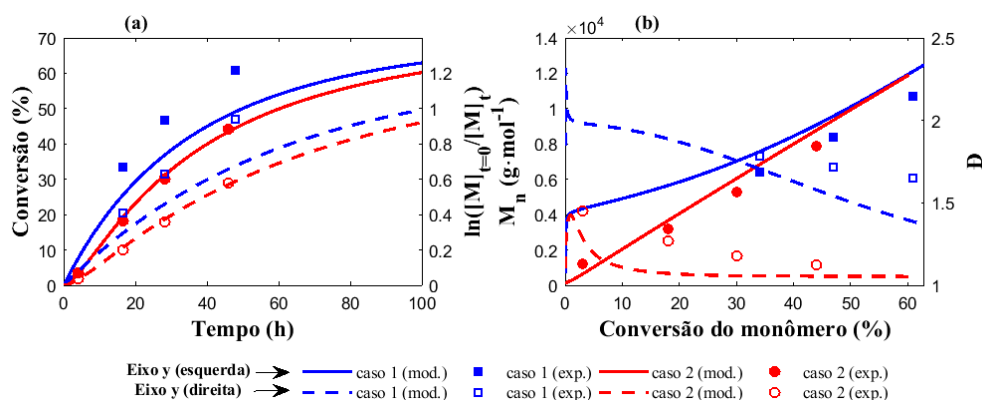


Figura 4. (a) Curvas de conversão do monômero (estireno) e de $\ln([M]_0)/([M])$ em função do tempo. (b) Curvas de massa molar numérica média (M_n) e de dispersidade (\bar{D}) em função da conversão do monômero. Sob as condições experimentais: $[St]:[EBiB]:[TPMA]:[CuCl_2]:[AIBN] = 200:1:0.1:0.0002:0.01-0.1$ (casos 1 e 2, respectivamente). $[M]_0 = 5,82$ mol/L.

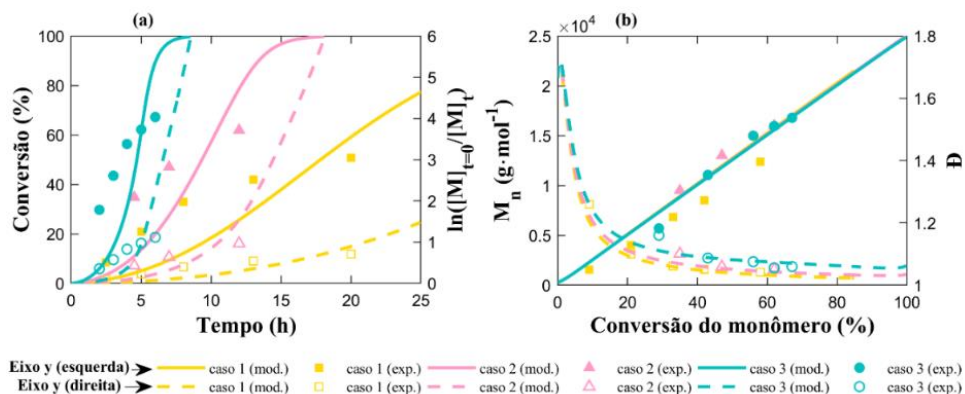


Figura 5. (a) Curvas de conversão do monômero (acrilato de metila) e de $\ln([M]_0)/([M])$ em função do tempo. (b) Curvas de massa molar numérica média (M_n) e de dispersidade (\bar{D}) em função da conversão do monômero. Sob as condições experimentais: $[MA]:[EBiB]:[TPMA*2]:[CuBr_2]:[AIBN] = 300:1:0.12:0.03:0.035-0.0085-0.02$ (casos 1, 2 e 3, respectivamente). $[M]_0 = 5,5$ mol/L. Nesse caso, desconsiderou-se a reação de *backbiting*.

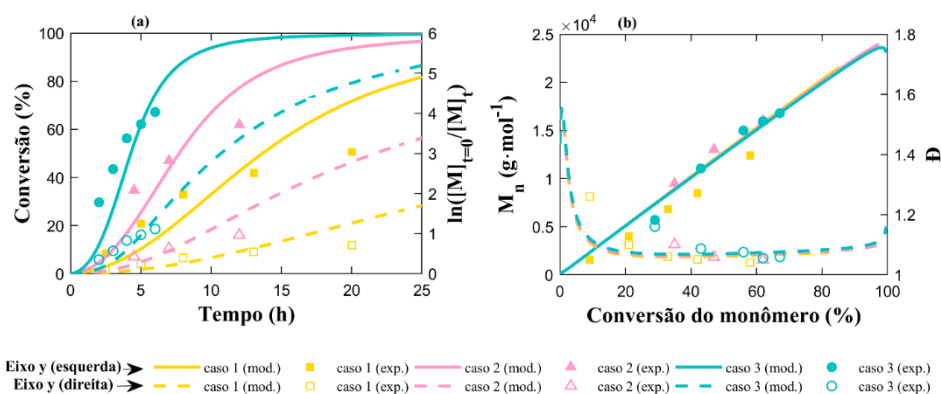


Figura 6. (a) Curvas de conversão do monômero (acrilato de metila) e de $\ln([M]_0)/([M])$ em função do tempo. **(b)** Curvas de massa molar numérica média (M_n) e de dispersidade (\bar{D}) em função da conversão do monômero. Sob as condições experimentais: $[MA]:[EBiB]:[TPMA^*2]:[CuBr_2]:[AIBN] = 300:1:0.12:0.035-0.0085-0.02$ (casos 1, 2 e 3, respectivamente). $[M]_0 = 5,5$ mol/L. Nesse caso, considerou-se a reação de *backbiting*.

4. CONCLUSÕES

Através de dados experimentais de diferentes artigos científicos, foi possível ajustar o modelo matemático determinístico desenvolvido para a polimerização via ICAR ATRP por meio de suas constantes cinéticas da taxa de reação. A ferramenta desenvolvida demonstrou-se capaz de reproduzir a tendência dos dados experimentais com certa exatidão. Destaca-se, para o acrilato de metila, a importância da consideração da reação de *backbiting*, observando-se, graficamente, uma maior adequação da curva obtida pelo modelo em relação aos dados experimentais. Além disso, também apresentou um menor valor de AARD, ou seja, possui um menor desvio relativo absoluto médio entre os valores calculados e experimentais.

AGRADECIMENTO

Esse trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Kryszewski, K. Matyjaszewski, *European Polymer Journal* 89 (2017) 482–523. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034
- [2] X. Pan, M. Fantin, F. Yuan, K. Matyjaszewski, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 5457–5490. DOI: 10.1039/C8CS00259B
- [3] M. Lamson, M. Kopecký, H. Ding, M. Zhong, K. Matyjaszewski, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 54 (13) (2016) 1961–1968. DOI: 10.1002/pola.28055
- [4] T. G. Ribelli, D. Konkolewicz, X. Pan, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* 47 (18) (2014) 6316–6321. DOI: 10.1021/ma501384q
- [5] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W.A. Braunecker, N.V. Tsarevsky, *National Academy of Sciences* 103 (42) (2006) 15309–15314. DOI: 10.1073/pnas.0602675103
- [6] E. Mastan, X. Li, S. Zhu, *Progress in Polymer Science* 45 (2015) 71–101. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2014.12.003
- [7] E. Mastan, S. Zhu, S., *European Polymer Journal* 68 (2015) 139–160. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018
- [8] E. P. Lyra, C. L. Petzhold, L. M. F. Lona, *Chemical Engineering Journal* 364 (2019) 186–200. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.123
- [9] C.W. Gear, *Math. Comp.* 21 (1967) 146–156. DOI: 10.1090/S0025-5718-1967-0225494-5
- [10] D.W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11 (2) (1963) 431–441. DOI: 10.1137/0111030
- [11] M. C. Grady, W. J. Simonsick, R. A. Hutchinson, *Macromolecular Symposia* 182(1) (2002) 149–168. DOI: 10.1002/1521-3900(200206)182:1<149::AID-MASY149>3.0.CO;2-D