

MODELAGEM MATEMÁTICA DA POLIMERIZAÇÃO EM MINIEMULSÃO DO ESTIRENO UTILIZANDO INICIADOR HIDROSSOLÚVEL: EFEITOS DAS CONCENTRAÇÕES DE EMULSIFICANTE E INICIADOR.

T. AGNER, P. H. H. de ARAÚJO e C. SAYER

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mail para contato: csayer@enq.ufsc.br

RESUMO – O presente trabalho visa o desenvolvimento de um modelo matemático que represente de forma confiável o processo de homopolimerização em miniemulsão de estireno, utilizando um iniciador hidrossolúvel em um reator operado em batelada. O programa envolvendo as equações matemáticas foi implementado em Fortran, e as equações diferenciais resolvidas com o pacote computacional DASSL. O modelo proposto foi validado com dados experimentais da literatura, possibilitando o estudo da influência das concentrações de emulsificante e de iniciador na conversão, no número médio de radicais por partícula (\bar{n}) e no número de partículas (N_p). Os resultados revelaram que na presença de micelas a velocidade da reação e o N_p dependem da concentração de emulsificante. Na ausência de micelas as concentrações de emulsificante e de iniciador não tiveram efeito sobre o N_p , sendo a nucleação das gotas o mecanismo predominante. No início da reação o \bar{n} foi praticamente independente da quantidade de iniciador, assumindo um valor constante próximo a 0,5. Quanto maior a concentração de iniciador mais pronunciado foi o efeito gel e este apareceu mais cedo.

1. INTRODUÇÃO

A polimerização em miniemulsão é uma técnica que utiliza as gotas nanométricas (50 a 500 nm) como lócus da polimerização, uma vez que o tamanho destas foi suficientemente reduzido em comparação às gotas de uma emulsão. Esta característica singular possibilita a obtenção de nanopartículas em que diversos materiais podem ser incorporados *in situ* durante o processo de polimerização, permitindo também a utilização de reagentes altamente hidrofóbicos, pois não há necessidade de transferência de massa através da fase aquosa. Entre as principais aplicações da técnica destacam-se a encapsulação de partículas inorgânicas, óleos vegetais, fragrâncias e fármacos para liberação modulada e direcionada.

Diversos trabalhos na literatura (Antonietti e Landfester, 2002; Asua, 2002; Landfester, 2003; Schork *et al.*, 2005) abordam variados aspectos da polimerização em miniemulsão, contudo, por ser uma técnica relativamente nova, que começou a ser desenvolvida na década de setenta (Ugelstad *et al.*, 1973), ainda há necessidade de um maior entendimento dos fenômenos envolvidos. A modelagem matemática, por meio de simulações, permite a previsão do comportamento das variáveis do sistema em diferentes condições de reação,

contribuindo assim na elucidação dos fenômenos do processo, proporcionando economia de investimento e de tempo ao diminuir o número de experimentos necessários.

Chamberlain *et al.* (1982) foram os primeiros autores a propor um modelo matemático para a polimerização em miniemulsão do estireno, a seguir, vários trabalhos foram desenvolvidos nesta área (Delgado *et al.*, 1988; Asua *et al.*, 1990; Fontenot e Schork, 1992; Samer e Schork, 1997; Sood e Awasthi, 2004; Costa *et al.*, 2013), contudo, ainda é uma área a ser explorada. O presente trabalho visa o desenvolvimento de um modelo matemático que contribua no entendimento da influência das concentrações de emulsificante e de iniciador na polimerização em miniemulsão de estireno com iniciador hidrossolúvel.

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático proposto para descrever a homopolimerização em miniemulsão de estireno considerou a poliadição via radicais livres como mecanismo cinético e assumiu as seguintes hipóteses: (i) reações elementares e irreversíveis; (ii) mistura perfeita; (iii) sistema isotérmico; (iv) três fases diferenciadas no sistema: aquosa, monomérica e polimérica; (v) formação das partículas pelos mecanismos de nucleação das gotas, micelar e homogênea; (vi) transformação da gota de monômero em partícula polimérica em consequência da entrada de um radical na gota e posterior reação; (vii) constantes cinéticas independentes do tamanho da cadeia do polímero ou do radical livre; (viii) aproximação da cadeia longa; (ix) estado pseudoestacionário para os radicais poliméricos; (x) saída dos radicais das partículas considerada unicamente para radicais monoméricos unitários; (xi) gotas de monômero e partículas poliméricas esféricas e monodispersas.

Foi considerado que o emulsificante pode estar presente na fase aquosa, livre ou sob a forma de micelas, ou que pode se encontrar adsorvido tanto na superfície das gotas de monômero como nas partículas poliméricas.

Para o balanço dos radicais na fase aquosa foi aplicada a classificação segundo o comprimento de cadeia, proposta por Gilbert (1995), na qual o radical com tamanho z é o menor radical que pode entrar em uma micela, gota ou partícula. O radical de comprimento j_{crit-1} é o maior radical presente na fase aquosa, pois, quando o radical chega ao tamanho j_{crit} passa a ser uma partícula precursora da nucleação coagulativa. Os coeficientes de entrada dos radicais nas gotas, micelas e partículas foram considerados diretamente proporcionais ao produto entre o coeficiente de difusão dos radicais na fase aquosa e o raio da espécie em questão, indicando um controle difusivo na fase aquosa e uma disputa entre as populações de diferentes tamanhos. A saída dos radicais monoméricos unitários das partículas poliméricas foi descrita de acordo com a teoria proposta por Asua *et al.* (1989). Destacando que o modelo proposto prescindiu de fatores de ajuste nos coeficientes de entrada.

A concentração de monômero nas diferentes fases foi calculada com auxílio do algoritmo iterativo proposto por Omi *et al.* (1985) baseado nos coeficientes de partição, sendo o consumo de monômero produto da propagação no interior das partículas e na fase aquosa. Para o cálculo do número médio de radicais por partícula (\bar{n}) foi utilizado o método da expansão em frações continuadas, indicado por Ugelstad *et al.* (1967).

Para descrever o efeito gel e o efeito vítreo foram utilizadas as correlações propostas

por Hui e Hamielec (1972) e Marten e Hamielec (1982), respectivamente. Todos os parâmetros do modelo foram retirados da literatura (Brandrup *et al.*, 1999; Gilbert, 1995; Paquet e Ray, 1994; Reid *et al.*, 1987; Tefera *et al.*, 1997).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As previsões do modelo foram comparadas aos dados experimentais, disponíveis no trabalho de Colmán (2008), da reação de homopolimerização em miniemulsão de estireno com iniciador hidrossolúvel em reator operado em batelada. A reação de polimerização foi conduzida de forma isotérmica a 70 °C, usando na fase dispersa 11,8 g de estireno (monômero) e 0,469 g de hexadecano (coestabilizador) e na fase contínua 50,443 g de água, 0,238 g de lauril sulfato de sódio (emulsificante), 0,010 g de bicarbonato de sódio (agente tamponante) e 0,035 g de persulfato de potássio (iniciador hidrossolúvel).

Devido ao fato do erro na medida do tamanho das partículas poliméricas no final da reação ser menor do que o erro na medida do tamanho inicial das gotas de monômero, e considerando que o mecanismo predominante de nucleação é a nucleação das gotas, o tamanho médio inicial das gotas foi calculado a partir do tamanho médio final das partículas, computando a diferença de densidades entre monômero e polímero, sendo igual a 111,8 nm.

3.1. Validação do Modelo

A Figura 1 apresenta a validação do modelo proposto para a homopolimerização em miniemulsão do estireno com iniciador hidrossolúvel, mostrando que o modelo representou satisfatoriamente os dados experimentais.

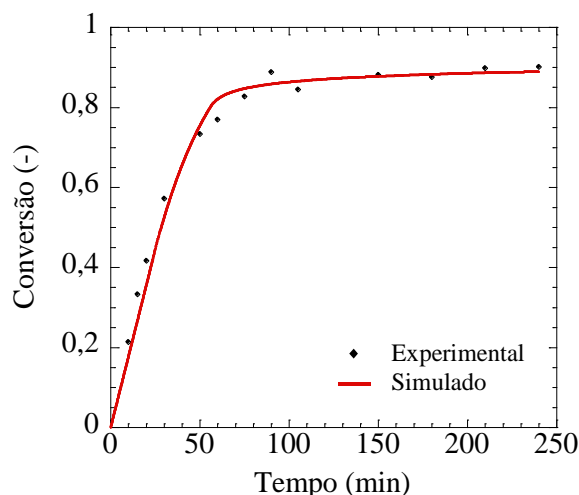


Figura 1 – Validação do modelo matemático: Evolução da conversão.

3.2. Efeito da Concentração de Emulsificante

A Figura 2, a seguir, ilustra o efeito pronunciado da quantidade de emulsificante na velocidade de reação, com o aumento da concentração de emulsificante de 0,008 mol/L para 0,040 mol/L o tempo necessário para atingir 80 % de conversão foi reduzido de 56 min para 36 min. Assim, um aumento na concentração de emulsificante torna a reação mais rápida.

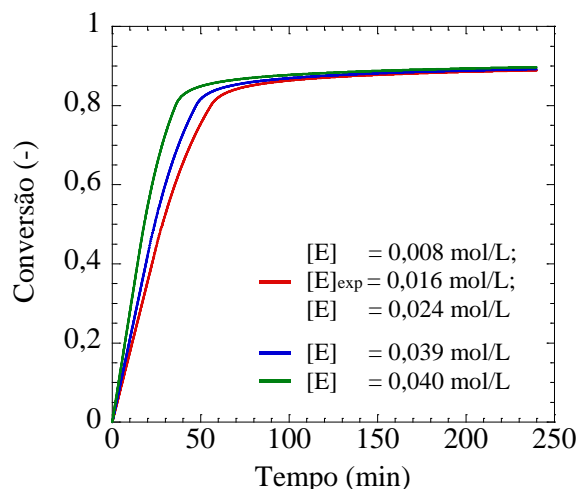


Figura 2 – Efeito da concentração de emulsificante na evolução da conversão em reações de polimerização de estireno em miniemulsão.

A velocidade de uma reação de polimerização em miniemulsão é diretamente proporcional ao número de partículas presentes no sistema. Quanto maior a concentração de emulsificante livre na fase aquosa, maior a formação de micelas, e quanto maior o número de micelas maior a taxa de nucleação destas e maior a velocidade de reação. Para a reação em estudo, a formação de micelas acontece em concentrações de emulsificante iguais e superiores a 0,039 mol/L, como exposto na Tabela 1. Por isso, a partir desta concentração o incremento da quantidade de emulsificante resulta em um aumento do número de partículas e, consequentemente, da velocidade de reação.

A Tabela 1 apresenta o número de gotas presentes no sistema, o número de partículas formadas por cada um dos mecanismos de nucleação considerados no modelo (nucleação das gotas, nucleação homogênea e nucleação micelar) e o número total de partículas para as diferentes concentrações de emulsificante avaliadas.

Tabela 1 – Número de gotas presentes no sistema e de partículas obtidas pelos diferentes mecanismos de nucleação para as concentrações de emulsificante simuladas

	[E] = 0,008 mol/L	[E] = 0,024 mol/L	[E] = 0,039 mol/L	[E] = 0,040 mol/L
Ng	$1,9568 \cdot 10^{16}$	$1,9568 \cdot 10^{16}$	$1,9568 \cdot 10^{16}$	$1,9568 \cdot 10^{16}$
Np _{Nuc.Gotas}	$1,9568 \cdot 10^{16}$	$1,9568 \cdot 10^{16}$	$1,9568 \cdot 10^{16}$	$1,9568 \cdot 10^{16}$
Np _{Nuc.Hom.}	$1,1001 \cdot 10^{12}$	$1,1001 \cdot 10^{12}$	$7,4757 \cdot 10^{11}$	$3,8809 \cdot 10^{11}$
Np _{Nuc.Mic.}	- -	- -	$3,7010 \cdot 10^{15}$	$1,1742 \cdot 10^{16}$
Np _{Total}	$1,9569 \cdot 10^{16}$	$1,9569 \cdot 10^{16}$	$2,3270 \cdot 10^{16}$	$3,1310 \cdot 10^{16}$

Pelo fato de se trabalhar com um único tamanho médio de gotas obtido experimentalmente e sendo a concentração de emulsificante a única variável modificada, o número de gotas em todos os sistemas é o mesmo. Nos casos em estudo foi verificada a completa nucleação das gotas, uma vez que o número de partículas obtidas pela nucleação das gotas coincide com o número de gotas presente no sistema.

Na ausência de micelas a concentração de emulsificante não teve efeito sobre o número de partículas obtidas pela nucleação homogênea. Na presença de micelas o número de

partículas obtidas pela nucleação homogênea diminuiu com o aumento da concentração de emulsificante, pois o aumento de emulsificante aumenta o número de micelas, logo aumenta a área disponível para a entrada dos radicais formados na fase aquosa e, conseqüentemente, um número menor destes radicais chega a atingir o tamanho crítico na fase aquosa para precipitar formando partículas via nucleação homogênea.

Por último, o número de partículas produzidas por nucleação micelar tornou-se maior com o aumento da concentração de emulsificante na fase aquosa, devido à maior formação de micelas disponíveis para a nucleação.

De forma geral, nos casos em estudo, o número de partículas formadas pela nucleação homogênea foi quase desprezível comparado com o número de partículas formadas pela nucleação das gotas e, na presença de micelas, um aumento na concentração de emulsificante resultou em um aumento do número de partículas formadas.

3.3. Efeito da Concentração de Iniciador

De acordo com os resultados apresentados na Figura 3a a concentração de iniciador não teve efeito sobre o número de partículas obtidas, denotando que na ausência de micelas a nucleação das gotas é o mecanismo predominante e é completa em toda a faixa de concentração de iniciador estudada. Este resultado está de acordo com o efeito descrito por Antonietti e Landfester (2002) para o sistema estireno/hexadecano. A completa nucleação das gotas foi confirmada uma vez que o número de partículas obtidas pela nucleação das gotas, em todas as simulações, coincide com o número inicial de gotas presentes na miniemulsão.

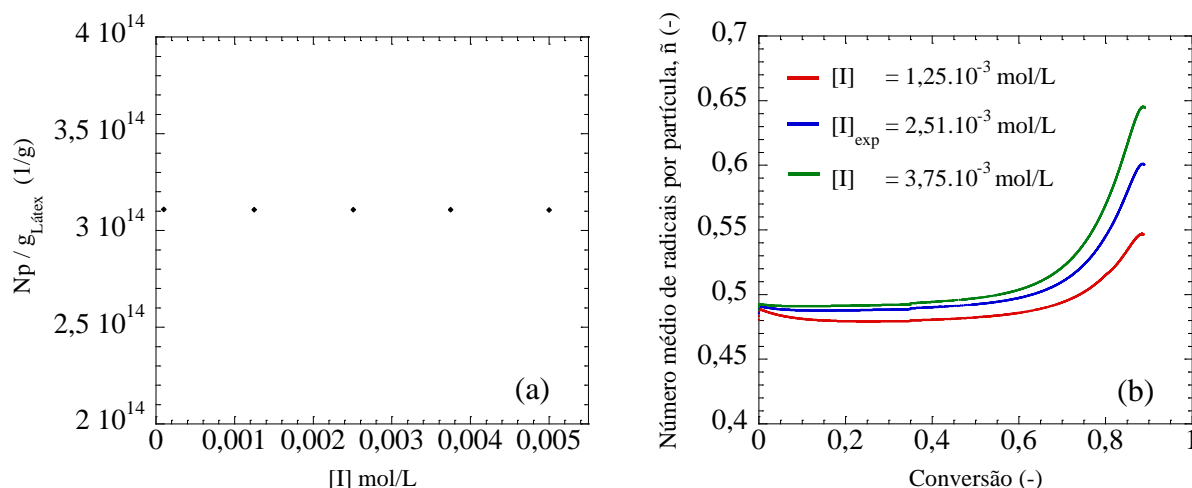


Figura 3 – Efeito da concentração de iniciador no (a) número de partículas e no (b) número médio de radicais por partícula em reações de polimerização de estireno em miniemulsão.

A Figura 3b ilustra o efeito da concentração de iniciador no número médio de radicais por partícula (\bar{n}). Para a faixa de concentrações avaliada, a polimerização de estireno em miniemulsão com iniciador hidrossolúvel se comportou aproximadamente como o Caso 2 da teoria de polimerização em emulsão de Smith e Ewart (1948), o qual considera a terminação instantânea do radical existente na partícula com a entrada de um segundo radical. Neste caso, cada partícula contém zero ou um radical e dessa forma, o \bar{n} assume o valor de 0,5, como

observado na Figura 3b para conversões de até 35 a 50 %. Analisando os valores, para a menor concentração de iniciador avaliada, $1,25 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) aproximou-se a 0,480, sendo que para a concentração de iniciador de $2,51 \cdot 10^{-3}$ mol/L, o \bar{n} assumiu um valor próximo a 0,489, enquanto que adotou um valor próximo de 0,492 quando a concentração simulada foi de $3,75 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Assim, à medida que a concentração de iniciador aumentou, o \bar{n} também aumentou, mas mantendo-se muito próximo do Caso 2 da teoria de polimerização de Smith e Ewart (1948). Portanto, no começo da reação o \bar{n} foi praticamente independente da quantidade de iniciador.

Após 35 a 50 % de conversão o \bar{n} aumentou devido ao efeito gel, no qual, por causa do aumento da viscosidade no interior das partículas, ocorre a diminuição da taxa de terminação dos radicais provocando um aumento acentuado na concentração destes (Schork *et al.*, 2005). Nesta etapa da reação, e como observado por Antonietti e Landfester (2002), o aparecimento do efeito gel depende da quantidade de iniciador. Quanto maior a concentração de iniciador mais cedo aparece o pico do efeito gel e mais pronunciado este é.

A velocidade de uma reação de polimerização em miniemulsão é diretamente proporcional ao produto entre o número de partículas (N_p) e o número médio de radicais por partícula (\bar{n}). Sendo assim, é esperado que no início da reação, até o começo dos efeitos difusivos, a velocidade de reação seja aproximadamente independente da quantidade de iniciador e que logo aumente com o aumento da quantidade deste. Diferentemente do esperado, na Figura 4a a velocidade de reação não foi afetada pela quantidade de iniciador em toda a faixa de conversões. Suspeitando que o efeito vítreo pudesse estar compensando o aumento de velocidade durante o efeito gel, foi realizada uma simulação, apresentada na Figura 4b, na qual foi desconsiderado o efeito vítreo. Na Figura 4b a velocidade de reação se manteve independente da quantidade de iniciador até o início do efeito gel, e durante este, quanto maior a quantidade de iniciador ligeiramente maior a velocidade de reação, como esperado. Na ausência do efeito vítreo as conversões finais atingidas foram maiores, uma vez que o efeito vítreo diminui a taxa de propagação.

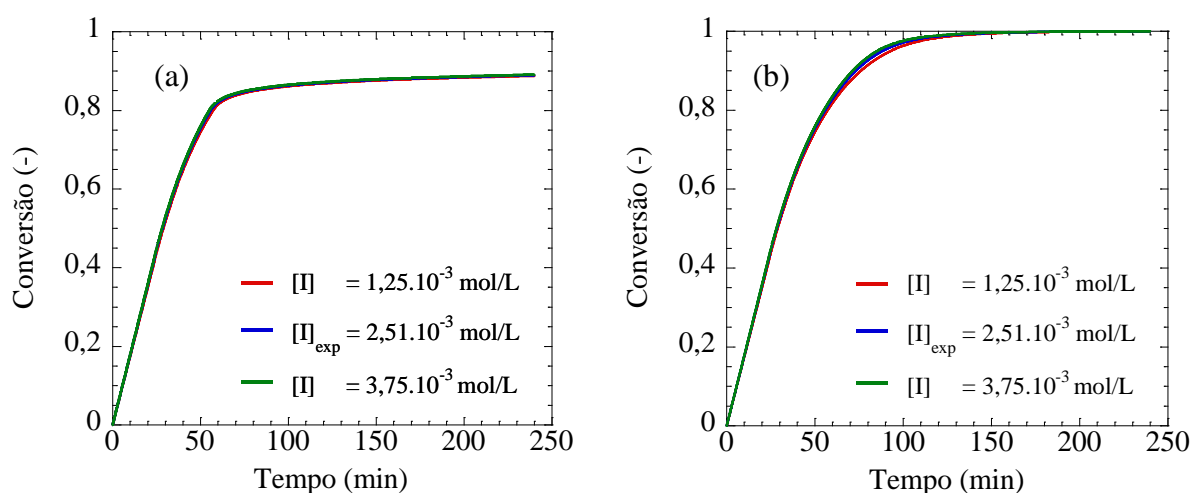


Figura 4 – Efeito da concentração de iniciador na evolução da conversão em reações de polimerização de estireno em miniemulsão com (a) e sem (b) efeito vítreo.

4. CONCLUSÕES

O modelo proposto para a homopolimerização em miniemulsão de estireno, utilizando um iniciador hidrossolúvel em um reator operado em batelada, representou bem os dados experimentais, e a partir das simulações realizadas conclui-se que: (i) a velocidade de reação depende da quantidade de emulsificante livre para a formação de micelas; (ii) quanto maior o número de micelas nucleadas maior a velocidade de reação; (iii) na presença de micelas, um aumento na concentração de emulsificante diminui o número de partículas obtidas pela nucleação homogênea ($N_{p\text{Nuc.Hom.}}$) e aumenta o número total de partículas ($N_{p\text{Total}}$); (iv) na ausência de micelas, a concentração de emulsificante não influencia $N_{p\text{Nuc.Hom.}}$ e $N_{p\text{Total}}$; (v) a nucleação das gotas é completa; (vi) no início da reação, independentemente da concentração de iniciador, o número médio de radicais por partícula (\bar{n}) se mantém constante em torno de 0,5; (vii) após o começo dos efeitos difusivos o \bar{n} depende da quantidade de iniciador; (viii) quanto maior a concentração de iniciador maior o \bar{n} ; (ix) o aparecimento do efeito gel depende da quantidade de iniciador; (x) quanto maior a concentração de iniciador mais pronunciado é o efeito gel e este aparece mais cedo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) o apoio financeiro recebido para o desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K.. Polyreactions in Miniemulsion. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 689-757, 2002.
- ASUA, J. M.. Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science*, v. 27, p. 1283-1346, 2002.
- ASUA, J. M.; RODRIGUEZ, V. S.; SILEBI, C. A.; EL-AASSEER, M. S.. Miniemulsion copolymerization of styrene-methyl methacrylate: Effect of transport phenomena. *Makromol. Chem. Macromol Symp.*, v. 35-36, p. 59-85, 1990.
- ASUA, J. M.; SUDOL, E. D.; EL-AASSER, M. S.. Radical desorption in emulsion polymerization. *J. Pol. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, v. 27, p. 3903-3913, 1989.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.. *Polymer Handbook*. New York: J. Wiley, 1999.
- CHAMBERLAIN, B. J.; NAPPER, D. H.; GILBERT, R. G.. Polymerization within styrene droplets. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v. 78, p. 591-606, 1982.
- COLMÁN, M. M. E.. *Incorporação de poliestireno em reações de polimerização em miniemulsão*. 2008. 102p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- COSTA, C.; TIMMERMAN, 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.
- DELGADO, J.; EL-AASSER, M. S.; SILEBI, C. A.; VANDERHOFF, J. W.; GUILLOT, J.. Miniemulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate. 2. Mathematical

- model for the monomer transport. *J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys.*, v. 26, p. 1495-517, 1988.
- FONTENOT K.; SCHORK F. J.. Simulation of mini/macro emulsion polymerization. I. Development of the model. *Polymer Reaction Engineering*, v. 1, p. 75-109, 1992.
- GILBERT, R. G.. *Emulsion polymerization: A mechanistic approach*. London: Academic Press, 1995.
- HUI, A. W.; HAMIELEC, A. E.. Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures. *J. Applied Polym. Sci.*, v. 16, p. 749-762, 1972.
- LANDFESTER, K.. Miniemulsions for nanoparticle synthesis. *Top Curr Chem.*, v. 227, p. 75-123, 2003.
- MARTEN, F. L.; HAMIELEC, A. E.. High conversion diffusion controlled polymerization of styrene I. *J. Applied Polym. Sci.*, v. 27, p. 489-505, 1982.
- OMI, S.; KUSHIBIKI, K.; NEGISHI, M.; ISO, M. Generalized computer modeling of semi-batch, n-component emulsion copolymerization systems and its applications, *Zairyo Gijutsu*, v. 3, p. 426-, 1985.
- PAQUET, D. A.; RAY, W. H.. Tubular reactors for emulsion polymerization: II. Model comparisons with experiments. *AIChE J.*, v. 40, n. 1, p. 73-87, 1994.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E.. *The properties of gases and liquid*. New York: McGraw-Hill, 1987.
- SAMER, S. J.; SCHORK, F. J.. Dynamic modeling of continuous miniemulsion polymerization reactors. *Polymer Reaction Engineering*, v. 5, p. 85-124, 1997.
- SCHORK, F. J.; LUO, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUN, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOT, K.. Miniemulsion polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, v. 175, p. 129-255, 2005.
- SMITH, W. V.; EWART, R. H.. Kinetics of emulsion polymerization. *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 592-599, 1948.
- SOOD, A.; AWASTHI, S. K.. Population balance model for miniemulsion polymerization. 1. Model development. *Macromol. Theory Simul.*, v. 13, p. 603-614, 2004.
- TEFERA, N.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model. *J. Applied Polym. Sci.*, v. 63, p. 1663-1680, 1997.
- UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M. S.; VANDERHOFF, J. W. J.. Emulsion polymerization: Initiation of polymerization in monomer droplets. *J. Polym. Sci.: Polym. Letters Ed.*, v. 11, no. 8, p. 503-513, 1973.
- UGELSTAD, J.; MOEK, P. C.; AASEN, J. O.. Kinetics of emulsion polymerization. *J. Pol. Sci.*, v. 5, p. 2281-2287, 1967.