

MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DO POLI(2,5-FURANODICARBOXILATO DE ETILENO)

L. C. PALMA¹, A. L. T. BRANDÃO¹, B. F. OECHSLER¹, F. W. GOMES¹, J. C. C. S. PINTO¹, P. A. M. JÚNIOR¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro – Departamento de Engenharia Química - COPPE
E-mail para contato: okcampos@yahoo.com.br

RESUMO: O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero de grande importância econômica. Estudos têm sido feitos para obter produtos equivalentes e sustentáveis. O poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) (PEF) é renovável e possui propriedades físico-químicas similares às do PET. O PEF é obtido pela reação entre ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) e etilenoglicol (EG). Porém, é preciso entender como as propriedades do polímero são afetadas pelas condições de polimerização. Logo, este trabalho apresenta um modelo para descrever a policondensação de FDCA e EG no estado fundido em duas etapas: Esterificação direta na primeira fase e transesterificação de oligômeros na segunda. O modelo é validado com a massa acumulada de condensados e a massa molar média ponderal (Mw). Estes dados foram obtidos em diferentes temperaturas de reação, taxas de nitrogênio e concentrações de catalisador. Os parâmetros foram determinados após diversos testes durante a resolução do modelo em um sistema computacional, em que foi possível prever de forma significativa os dados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

O politereftalato de etileno, mais conhecido como PET, é um dos polímeros de maior importância econômica dos últimos anos. De acordo com dados do BNDES, durante os últimos 10 anos, a demanda global de PET cresceu de 3 milhões de toneladas em 1995 para 11,3 milhões de toneladas em 2005, resultando em um aumento de 14,3% ao ano. As previsões do setor apontam para uma elevação da demanda de PET para 18,6 milhões em 2014. Tais dados de crescimento contínuo mostram que o PET será cada vez mais utilizado pela indústria na produção de diversos itens de consumo. O problema desta constatação é que a produção do PET possui base não sustentável, sendo dependente da indústria petroquímica. Devido a isso, muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de obter um substituto a partir de fontes renováveis para o PET. Dentre os materiais estudados, o poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), ou PEF, é um dos mais promissores.

O PEF é um polímero com propriedades semelhantes às do poli(tereftalato de etileno), PET, e pode ser obtido a partir de matéria-prima sustentável. A sua produção pode ser feita a partir da reação entre o ácido 2,5-furanodicarboxílico com o etilenoglicol. No trabalho experimental de Gomes (2013), que é base deste estudo, a produção foi realizada a partir de duas etapas: a esterificação e a transesterificação. Porém, não existe uma rota de produção estabelecida que seja viável técnica e economicamente. Mais estudos devem ser realizados para entender a sua polimerização e como isso influencia as suas propriedades. Devido a isso, este trabalho tem o objetivo de desenvolver um modelo e identificar os parâmetros da reação

de síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) por policondensação em estado fundido considerando as etapas de esterificação e transesterificação do processo.

2. MODELAGEM

2.1. Mecanismo cinético

A policondensação, ou polimerização em etapas, ocorre pela reação entre os grupos funcionais dos reagentes. Um número de diferentes reações químicas pode ser usado para sintetizar polímeros por polimerização em etapas. Além disso, de acordo com Odian (2004), qualquer molécula contendo um grupo funcional OH pode reagir com qualquer molécula contendo um grupo funcional COOH para produzir moléculas de elevada massa molar. A Figura 1 apresenta as reações que ocorrem no processo, de acordo com Gomes (2013).

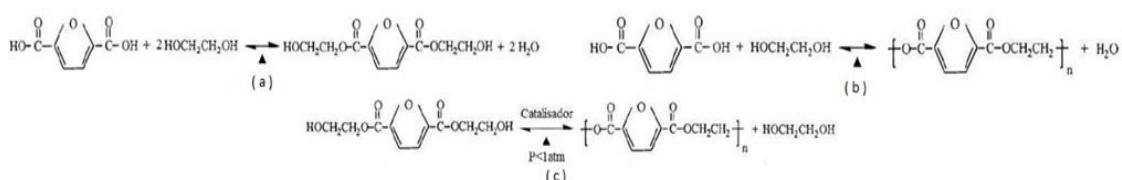


Figura 1 – (a) Síntese do 2,5-furanodicarboxilato de bis(hidroxietileno); (b) Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno); (c) Síntese do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno) – Fonte: Gomes (2013)

Dada a complexidade das reações de policondensação, o mecanismo cinético se baseia na abordagem de grupamentos funcionais. Esta abordagem não permite a descrição rigorosa da distribuição de massas molares, mas permite que se obtenha as massas de condensados formadas e retiradas do sistema, e a massa molar média numérica (M_n). Devido a isso, estas reações foram resumidas ao mecanismo funcional mostrado na Figura 2.

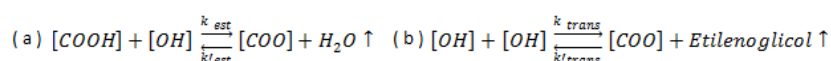


Figura 2 – (a) Esterificação; (b) Transesterificação

No sistema representado, “[OH]” e “[COOH]” representam quaisquer moléculas que possuem estes tipos de grupamentos funcionais, e “[COO]” representa os polímeros formados em ambas as etapas. É importante informar que na hipótese adotada, na esterificação são formados oligômeros (polímeros de baixa massa molar), e que os oligômeros formados na esterificação que possuem grupamentos “[OH]” reagem entre si na transesterificação para gerar polímeros de massa molar mais elevada.

2.2. Balanços molares

O mecanismo cinético apresentado pode ser visto na Figura 3.



Figura 3 – Esterificação e transesterificação

A estrutura geral do balanço molar da fase líquida para as duas etapas pode ser vista pela Equação (1), considerando a variação dos elementos com o tempo (t):

$$\frac{d}{dt}[V(t).C_i(t)] = \mathcal{R}_i[C_i(t)] - \dot{n}_i(t) + L.x_i \quad (1)$$

Onde “V” é o volume, “ C_i ” é a concentração, “ \mathcal{R}_i ” é a taxa de reação, “ \dot{n}_i ” é a vazão molar de saída do componente “i” da fase líquida, “L” é a vazão de refluxo de álcool para a fase líquida, e “ x_i ” é a fração do componente.

2.3. Modelo do sistema

Na Figura 4 é possível ver ambas as etapas, nas quais a parte inferior do tanque reacional mostra os componentes na fase líquida e a parte superior apresenta os componentes na fase gasosa. Na esterificação, a água produzida e parte do etilenoglicol existente evaporam e são carreados pelo nitrogênio gasoso gerando uma corrente de fluxo chamada “ F_{total} ”. Em seguida, esta corrente se dirige para uma coluna de fracionamento que está em equilíbrio líquido-vapor. Nesta etapa, uma parte do etilenoglicol condensa e retorna como refluxo “L” para o sistema. Em seguida, o restante é retirado na forma da corrente “ F_v ”.

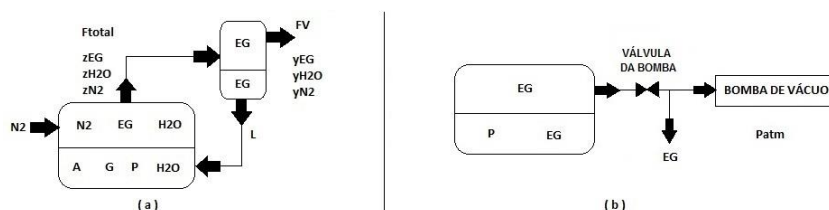


Figura 4 – (a) Esterificação; (b) Transesterificação

Já na transesterificação, as moléculas poliméricas formadas na primeira etapa reagem entre si para formar um polímero de massa molar superior e liberam etilenoglicol no processo. Este subproduto é carreado devido à pressão reduzida criada a partir da utilização de uma bomba de vácuo que imprime uma queda gradual de pressão até atingir o vácuo absoluto. É importante citar que “G” representa todas as moléculas que possuem grupamento funcional [OH] e que reagem durante a esterificação, e que “Eg” representa o etilenoglicol que é produzido na transesterificação, e que “ P_{atm} ” é a pressão atmosférica no ambiente externo. De forma geral, a retirada de subprodutos desloca o equilíbrio da reação e favorece uma alta conversão e como consequência, a produção de polímeros de alta massa molar.

2.4. Equacionamento proposto

Para calcular as vazões de água e etilenoglicol que são carreadas pelo nitrogênio, foi considerada a existência do equilíbrio de fases termodinâmico em cada instante de tempo. Como hipótese simplificadora, admitiu-se a fase gasosa como ideal. Porém, o mesmo não pode ser feito para a solução devido à presença de polímeros. Logo, foi usada a Equação (2) de Flory-Huggins para calcular a atividade dos componentes (Prausnitz, 1999):

$$a_i = \phi_i \exp[\phi_p + \chi\phi_p^2] \quad (2)$$

Sendo “a” a atividade e “ ϕ ” a fração volumétrica do componente, além de “ χ ” ser o parâmetro de interação entre o polímero e os outros componentes da solução. Este parâmetro de interação geralmente possui um valor em torno de 0,5, e devido à falta de dados para este problema foi considerado um valor de 0,35 que se aproxima da média (Teymour, 1989). O cálculo da fração volumétrica foi feito a partir do cálculo do volume parcial de cada componente e do volume total do meio reacional em cada instante de tempo conforme a Equações (3) para o polímero e a Equação (4) para os demais componentes.

$$V_p = \frac{n_p \cdot TM \cdot MM_{mero}}{\rho_p} \quad (3)$$

$$V_i = \frac{n_i M_i}{\rho_i} \quad (4)$$

Onde “n” é número de mols, “TM” é o tamanho da molécula, “MM_{mero}” é a massa molar do mero e “ ρ ” é a densidade. O tamanho do polímero pode ser calculado pela Equação (5), desenvolvida por Wallace Hume Carothers (Asua, 2007).

$$TM = \frac{1}{1-x} \quad (5)$$

Onde “x” é a conversão. A conversão é calculada diretamente pela Equação (6), de acordo com a massa de condensados que é retirada do sistema:

$$x = \frac{MassaCondensado_{H_2O} + MassaCondensado_{Eg}}{MassaCondensado_{Total}} \quad (6)$$

Além disso, outro detalhe importante se baseia no fato de que os experimentos são feitos em temperaturas diferentes e com variadas porcentagens de catalisador. Devido a isso, a Equação (7) calcula o valor de uma constante cinética efetiva de acordo com Arrhenius.

$$k_{efetivo} = A_{E/T} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a/E/T}}{R} \cdot \frac{1}{T + 273,15}\right) \cdot (1 + b_{E/T} \cdot \%catalisador) \quad (7)$$

Onde o índice “E/T” indica “esterificação ou transesterificação” dependendo da etapa em questão, “A” é o fator pré-exponencial, “Ea” é a energia de ativação, “T” é a temperatura, “R” é a constante universal dos gases, e “b” é o parâmetro de influência da porcentagem de catalisador. Já para calcular a massa de condensados que é carregada pela vazão de nitrogênio na esterificação, ou que é retirada pela baixa pressão na transesterificação, foi necessário considerar um mecanismo de resistência à transferência de massa. Este mecanismo é inicialmente baseado na Equação (8).

$$k_{l,i} \cdot (\mu_i^{b,l} - \mu_i^{int,l}) = k_{g,i} \cdot (\mu_i^{int,g} - \mu_i^{b,g}) \quad (8)$$

Em que “ $k_{l,i}$ ” e “ $k_{g,i}$ ” são os coeficientes de resistência à transferência de massa na fase líquida e gás respectivamente, e “ μ ” é o potencial químico, considerando “b,l” como bulk na

fase líquida, “int,l” como interface líquida, “int,g” como interface gasosa, “b,g” como bulk na fase gás, e “i” para representar os diversos componentes do sistema. A resistência na fase gasosa foi considerada infinita para os monômeros de ácido e para o polímero formado. Com isso, somente a água e etilenoglicol foram avaliados na transferência de massa. Como resultado, a fração volumétrica do ácido e do polímero na interface é igual à fração volumétrica destes componentes no bulk da fase líquida. Com relação à água e etilenoglicol na esterificação, considerando a equação de Flory para a atividade na fase líquida, a equação do gás ideal para a fase gás, e o equilíbrio líquido vapor entre as interfaces de líquido e gás, surge a Equação (9).

$$k_{l,i} \cdot \exp[\phi_p + \chi \cdot \phi_p^2] \cdot (\phi_i^b - \phi_i^{\text{int}}) = k_{g,i} \cdot (y_i^b - y_i^{\text{int}}) P \quad (9)$$

Onde “y” representa a fração molar do componente na fase gasosa. O próximo passo foi realizar um balanço molar na fase gás para obter as frações dos componentes no formato “z_i”, mencionado no item 2.3 (“Modelo do sistema”). Como resultado, temos a Equação (10).

$$k_{g,i} \cdot (z_i^{b,g} - y_i^{\text{int},g}) P = F_{\text{total}} \cdot z_i^{b,g} \quad (10)$$

Onde F_{total} é a soma das correntes de água, etilenoglicol e nitrogênio na fase gás da esterificação. Por outro lado, o balanço de massa para a coluna de fracionamento para água e etilenoglicol gerou as Equações (11) e (12), respectivamente.

$$z_{H_2O} \cdot F_{\text{total}} = y_{H_2O} \cdot F_V \quad (11)$$

$$z_{Eg} \cdot F_{\text{total}} = y_{Eg} \cdot F_V - L \quad (12)$$

Onde o refluxo “L” é formado somente de etilenoglicol, e “F_V” é a vazão de vapor na saída da coluna. Porém, “y_{Eg}” foi calculada a partir da relação de equilíbrio, expressa pela Equação (13), considerando uma temperatura de 125 °C na coluna de fracionamento.

$$y_{Eg} = \frac{P_{Eg}^{\text{sat}}(125^\circ\text{C})}{P} \quad (13)$$

Onde “P” é a pressão do sistema no valor de 760 mmHg na etapa de esterificação.

Para a fase de transesterificação somente há arraste de etilenoglicol, considerando que toda a água foi removida na esterificação. Este arraste foi calculado com base na diferença de pressão entre a interface e a fase gasosa do sistema de acordo com a Equação (14).

$$k_{l,Eg} \cdot P_{Eg}^{\text{sat}} \cdot [\phi_p + \chi \cdot \phi_p^2] \cdot (\phi_{Eg}^{b,l} - \phi_{Eg}^{\text{int},l}) = k_{g,Eg} \cdot (P^{\text{int}} - P) \quad (14)$$

Onde “P^{int}” é a pressão na interface que foi calculada pela relação de equilíbrio, expressa pela Equação (15).

$$P^{\text{int}} = \phi_{Eg}^{\text{int},l} \cdot \exp[\phi_p + \chi \cdot \phi_p^2] \cdot P_{Eg}^{\text{sat}} \quad (15)$$

Como a pressão reduzida na transesterificação foi alcançada usando uma bomba de vácuo, a vazão de retirada de etilenoglicol foi considerada igual à vazão da bomba, levando em conta a pressão atmosférica conforme a Equação (16).

$$\dot{n}_{Eg} = \dot{m}_{bomba} \Rightarrow k_{g,Eg} \cdot (P^{int} - P) = \rho \cdot k_B \cdot (P_{atm} - P) \cdot D = \frac{P}{R \cdot T} \cdot k_B \cdot (P_{atm} - P) \cdot D(t) \quad (16)$$

Onde “ \dot{n}_{Eg} ” é a vazão molar de etilenoglicol, “P” é a pressão interna do sistema, “ ρ ” é a massa específica, e “ $D(t)$ ” é a função de regularização (Vieira, 1998) que expressa a abertura gradual da válvula da bomba de vácuo, conforme a Equação (17):

$$D(t) = \frac{1}{1 + \exp(-z \cdot (t - \text{delta}B))} \quad (17)$$

Onde “z” e “deltaB” são parâmetros de ajuste da função de regularização, e “t” é o tempo em minutos. Entretanto, ainda resta informar que a pressão de saturação da água e do etilenoglicol foi calculada a partir da equação de Antoine, conforme a Equação (18):

$$P_i^{sat} = 10^{\left[A - \frac{B}{C+T} \right]} \quad (18)$$

Com relação à massa molar (Mw), o seu cálculo depende do tamanho da molécula, da massa molar média (Mn), e do índice de polidispersão (IP). O valor de IP foi considerado como sendo igual a 2, que é um valor médio aceitável para distribuições de massa molar de acordo com a Teoria de Carothers. Logo, a massa molar é calculada conforme a Equação (20).

$$Mw = IP \cdot Mn = IP \cdot TM \cdot MM_{mero} \quad (19)$$

2.5. Parâmetros a serem definidos

Diversos testes foram realizados com o modelo para que os 13 parâmetros pudessem ser determinados de forma aproximada. Os valores verificados englobam: bE e bT (influência da porcentagem de catalisador na esterificação e transesterificação), EaE e EaT (energia de ativação em cada etapa), AE e AT (fator pré-exponencial de cada etapa), k (constante da bomba de vácuo), $k_{l,A}$ e $k_{l,Eg}$ (constante de transferência de massa do líquido na esterificação para água e etilenoglicol), $k_{g,A}$ e $k_{g,Eg}$ (constante de transferência de massa do gás na esterificação para água e etilenoglicol), e $k_{l,Eg}T$ e $k_{g,Eg}T$ (constante de transferência de massa do líquido e gás na transesterificação para o etilenoglicol)

2.6. Resolução do modelo em um pacote computacional

O sistema de equações algébrico diferenciais foi implementado no pacote computacional MatLab versão 2010b utilizando o integrador DASSLC (Secchi, 2007) para o cálculo dos balanços de massa. Foi considerada uma proporção de 8 mols de grupamentos OH (álcool) para 2 mols de grupamentos COOH (ácido), sendo 0,712 e 0,178 mols respectivamente no início da reação. Foram simuladas 5 condições experimentais diferentes considerando a variação nos valores de temperatura, porcentagem de catalisador utilizada e

vazão de nitrogênio aplicada na etapa de esterificação. O modelo forneceu duas saídas como resposta: a massa de condensado total recolhida e a massa molar ponderal (Mw) do polímero formado. A Tabela 1 resume as condições experimentais envolvidas.

Tabela 1 – Condições experimentais

Condição	Temperatura (°C)	% Catalisador	Vazão de N ₂ (ml/min)
4	175	0,52	170
6	190	0,26	170
7	160	0,26	170
8	175	0,26	170
10	175	0,26	330

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão listados os dados experimentais em comparação com os dados obtidos pelo modelo. É possível verificar que para as massas de condensado o modelo se aproxima de forma considerável dos dados experimentais.

Tabela 2 – Modelo x Experimental

Condição	Condensado (g)		Massa molar – Mw (g/mol)	
	Experimental	Modelo	Experimental	Modelo
4	21,30	19,39	6802,0	2084,6
6	18,19	18,26	5726,0	2417,0
7	16,98	18,02	1168,0	2249,2
8	18,75	18,03	3936,0	2257,2
10	18,03	18,53	3706,0	2641,7

O mesmo não ocorre com os dados de massa molar ponderal. Isso pode ter sido ocasionado pela consideração inicial de que o índice de polidispersão para o cálculo de Mw seria 2, o que não acontece na realidade. Percebe-se que os polímeros possuem índices de polidispersão diferentes do valor assumido, e que isso não é previsto pelo modelo. Por outro lado, a Figura 5 (condensado acumulado pelo tempo) mostra que o modelo, de forma geral, foi capaz de reproduzir com sucesso a dinâmica das curvas de recolhimento de condensado.

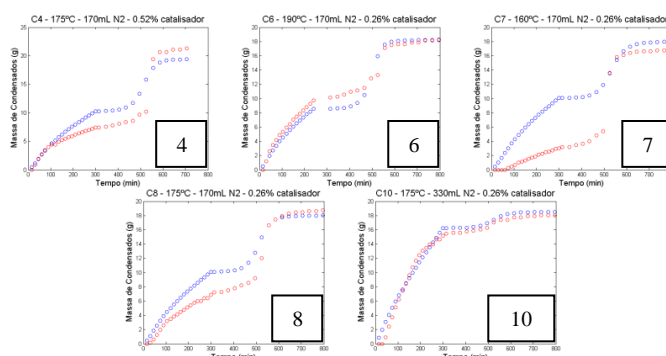


Figura 4 – Gráficos: Modelo (azul) x Experimental (vermelho)

A Tabela 3 apresenta os parâmetros encontrados durante as simulações do modelo.

Tabela 3 – Parâmetros encontrados

bE	bT	EaE	EaT	$k_{l,Eg}T$	$k_{g,Eg}T$	$k_{g,Eg}$	$k_{g,A}$	$k_{l,Eg}$	$k_{l,A}$	K	AE	AT
0,1	0,1	0,1	0,45	$4,5 \cdot 10^{-2}$	10^1	10^{-5}	10^5	10^{-5}	10^5	$10^{7,65}$	1.2	0,05
-		$\frac{J}{mol}$		$\frac{mol}{atm \cdot min}$						$\frac{ml}{atm \cdot min}$	$\frac{cm^3}{mol \cdot min}$	

4. CONCLUSÕES

Neste estudo preliminar, o modelo foi capaz de representar de forma significativa os dados experimentais, principalmente os valores finais de massa de condensado, assim como a sua dinâmica de recolhimento ao longo do tempo. Por outro lado, os valores das massas molares ponderais podem ser melhorados caso o índice de polidispersão seja calculado, ao invés de se usar um valor pré-determinado como foi feito. É importante deixar claro que o problema proposto é extremamente complexo, e que necessita de diversos parâmetros para que seja resolvido. Porém, em um trabalho futuro, a estimação e análise de sensibilidade dos parâmetros deve ser realizada para verificar quais dos parâmetros verificados são realmente significativos para a resolução do problema.

5. LITERATURA CITADA

- ASUA, J. M.; "Polymer reaction engineering", Blackwell Publishing Ltd, 2007 – University of the Basque Country - Espanha.
- BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. "BNDES aprova financiamento de R\$ 350 milhões para fábrica de PET da M&G": BNDES Setorial: ano base 2006. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Sala_de_Imprensa/Noticias/2006/20061204_not232_06.html
- GOMES, F. W.; "Estudo da Polimerização do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno)". Tese de mestrado. Departamento de Engenharia Química – COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ – Brasil. 2013.
- ODIAN, G.; "Principles of Polymerization", 4a Edição, John Wiley & Sons, New York. 2004.
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G.; "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria". 3 edição, Prentice Hall Ptr – 1999, New Jersey – Estados Unidos.
- SECCHI, A. R.; "Dasslc: User's Manual". Grupo de integração, modelagem, simulação, controle e otimização de processos. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS – Brasil. 2007.
- TEYMOUR, F. A. R.; "The Dynamic Behavior of Free Radical Solution Polymerization Reactions in a Continuous Stirred Tank Reactor". Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade de Winsconsin. Madison – EUA. 1989.
- VIEIRA, R. C.; "Métodos diretos para iniciação de sistemas algébrico-diferenciais". Tese de mestrado. Departamento de Engenharia Química - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ – Brasil. 1998.