MODELAGEM MATEMÁTICA DA FORMAÇÃO DA SUPERFÍCIE INTERNA DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS

L. G. AGUIAR

Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: leandroaguiar@usp.br

RESUMO – *O presente trabalho descreve um modelo cinético para a evolução da superfície interna de partículas poliméricas durante a copolimerização em suspensão aquosa. Estudou-se o processo de produção de partículas de estireno-co-divinilbenzeno porosas em presença de uma mistura de solventes com alta e baixa afinidade com o polímero. Neste estudo cinético, introduziu-se o conceito de estrutura elementar de gel, o qual é baseado no método do fracionamento numérico. Nesta abordagem, as moléculas de gel são tratadas como esferas, as quais crescem à medida que a massa de gel, prevista pelo modelo, aumenta. Variáveis como composição dos solventes, concentração de monômeros e grau de diluição foram exploradas nas simulações. O modelo matemático foi validado com dados experimentais da literatura e mostrou-se preditivo. Além disso, o modelo também é capaz de simular o comportamento das principais variáveis do processo tais como conversão, concentração de espécies, massa molecular média, dentre outras.*

1. INTRODUÇÃO

Partículas porosas de polímero são largamente utilizadas como matéria-prima na síntese de resinas trocadoras de íons, catalisadores sólidos e adsorventes específicos. Este tipo de material é comumente produzido por copolimerização em suspensão através do mecanismo de radicais livres. As características mais importantes das partículas porosas são: volume de poros, distribuição de tamanhos de poros e área superficial, as quais podem ser controladas através do tipo e quantidade do diluente utilizado e também pela quantidade de monômero divinílico utilizada na formulação (Kun e Kunin, 1968; Nodehi *et al*, 2011).

Uma característica notável do copolímero estireno-divinilbenzeno (SDVB) é que ele pode ser sulfonado, produzindo materiais sólidos que podem ser usados em reações catalíticas heterogêneas. Além disso, dados cinéticos deste sistema estão disponíveis na literatura, permitindo a realização de estudos avançados. Desta forma, o SDVB foi escolhido como sistema modelo para o presente estudo.

Apesar dos numerosos estudos experimentais envolvendo morfologia e estrutura interna de partículas poliméricas, a modelagem matemática destas características ainda é escassa. A

maioria dos modelos desenvolvidos para a copolimerização SDVB fornece previsões de concentração das espécies no meio reacional e massa molecular média do copolímero.

Okay (2000) estudou a separação de fases durante a copolimerização SDVB e descreveu um modelo capaz de prever a porosidade da partícula polimérica. Um estudo recente reporta o efeito da composição de diluentes sobre as taxas de ciclização e a porosidade (Aguiar, 2015). Poucos trabalhos foram publicados a respeito da previsão de área superficial de partículas poliméricas, os quais, em geral, são empíricos. A formação da superfície interna numa partícula de copolímero é um resultado da conformação de cadeias, grau de reticulação e interação com o sistema diluente. Além disso, a cinética de formação do gel desempenha um papel importante na formação da superfície interna das partículas. O presente trabalho propõe um modelo cinético para a previsão da área superficial interna de partículas poliméricas baseado em estruturas elementares de gel através da técnica do fracionamento numérico.

2. METODOLOGIA

O presente modelo matemático é baseado no fracionamento numérico, balanço molar de espécies e sequências, conforme reportado por Aguiar *et al.* (2014). As reações envolvidas na copolimerização estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Reações consideradas no modelo

Nome da reação	Equação química
Decomposição do iniciador	$\mathrm{I} \xrightarrow{k_d} 2\mathrm{R}_0$
Propagação de monômero	$R_{r,i} + M_j \xrightarrow{k_{pij}} R_{r+1,j}$; j=1,2,3
Propagação de PDB	$R_{r,i} + PDB \xrightarrow{k_{pij}} R_{s,j}$; j=4,5
Iniciação	$R_0 + M_j \xrightarrow{k_{Ij}} R_{1,j}$; j=1,2,3
Iniciação de PDB	$R_0 + PDB \xrightarrow{k_{Ij}} R_{r,j}$; j=4,5
Terminação por combinação	$R_{r,i} + R_{s,j} \xrightarrow{k_t} P_{r+s}$

PDB: Dupla ligação pendente. Subscritos 'r' e 's' representam o número de unidades monoméricas. Os números estão relacionados às espécies: 1- Estireno, 2- m-divinilbenzeno (mDVB), 3- p-divinilbenzeno (pDVB), 4- PDB de mDVB, 5- PDB de pDVB.

Neste trabalho, a superfície interna das partículas poliméricas foi obtida através da soma das áreas de estruturas elementares de gel. Uma estrutura elementar de gel foi definida como uma esfera de gel, conforme mostrado na Figura 1.

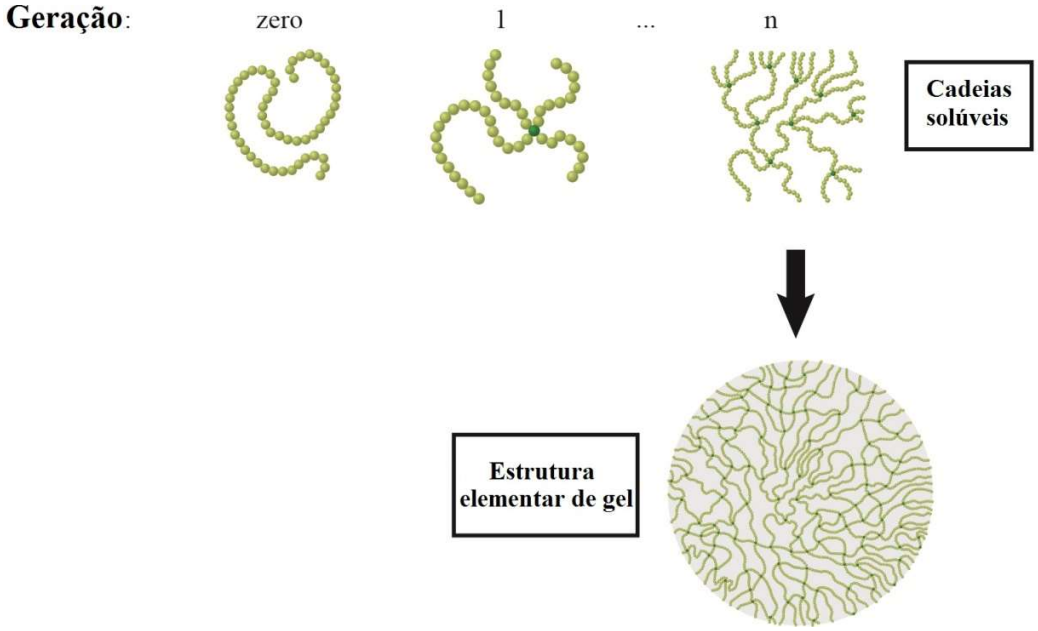

Figura 1 - Esquema da formação da estrutura elementar de gel baseada na técnica do fracionamento numérico

A área superficial interna das partículas foi calculada através da equação 1.

$$SA \quad \frac{GN_A(4\pi R_g^2)}{10^{18} W_g Q_1 \overline{M_M}} \tag{1}$$

Sendo que, G é a concentração de estruturas elementares de gel (EEG), R_g é o raio de giração das EEGs, W_g é a fração de gel, Q_1 é o número de unidades monoméricas no meio reacional, M_M é a massa molar média da unidade monomérica e N_A é o número de avogadro. A equação 2 mostra o balanço molar realizado para as EEGs.

$$\frac{dG}{dt} = k_{PP} Y_0^n Q_1^n + k_t Y_0^n Y_0^n - k_{CG} G^2 \tag{2}$$

k_{pp}, k_t e k_{CG} são as constantes cinéticas de ligação cruzada, terminação e combinação de EEGs respectivamente. Y_0^n é a concentração de concentração de radicais em cadeias da geração 'n' (neste trabalho considerou-se n=4).

De acordo com o método do fracionamento numérico, a combinação de cadeias da geração n (terminação ou ligação cruzada) gera polímero na forma de gel (insolúvel). Na presente abordagem, essa fração de gel é tratada como estruturas esféricas, de forma que sua área possa ser calculada. A área superficial total é obtida através da soma das áreas de todas estruturas

elementares de gel. A combinação de duas EEGs resulta numa EEG de maior raio conforme mostrado na Figura 2.

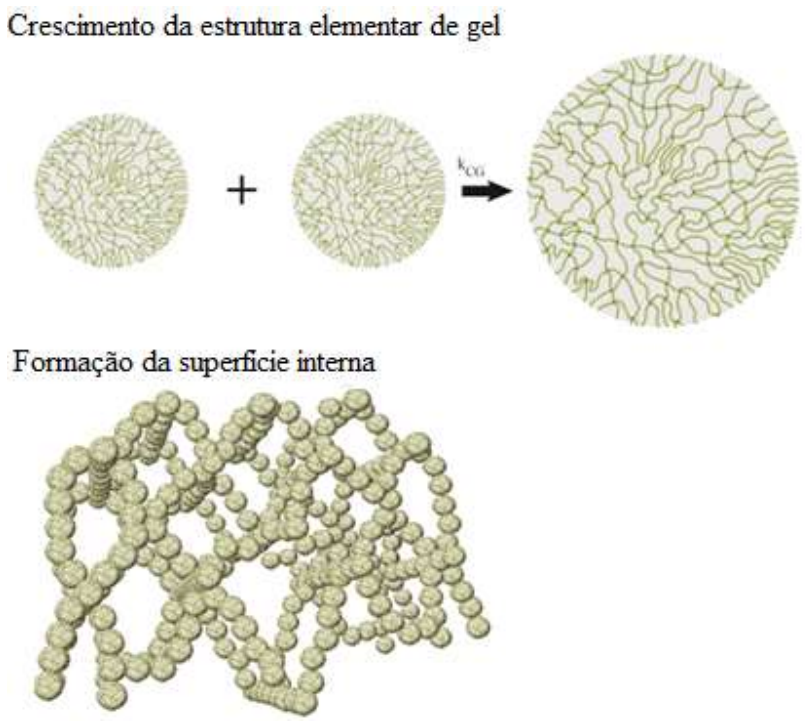

Figura 2 – Formação da estrutura interna do gel

O raio das estruturas elementares de gel (Rg) é calculado através da equação 3.

$$R_g = \beta M_G^A \quad (3)$$

Sendo que M_G é a massa molecular média da EEG e A e β são parâmetros conformacionais que dependem do grau de reticulação da molécula e do solvente no qual ela se encontra em contato. Os valores dos parâmetros cinéticos utilizados nas simulações foram retirados do trabalho de Aguiar *et al.* (2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados aqui apresentados descrevem o comportamento da área superficial interna das partículas poliméricas em função do tempo de reação e da diluição inicial dos monômeros. As Figuras 3 e 4 apresentam a validação do modelo com dados experimentais de copolimerizações estireno-divinilbenzeno reportados na literatura.

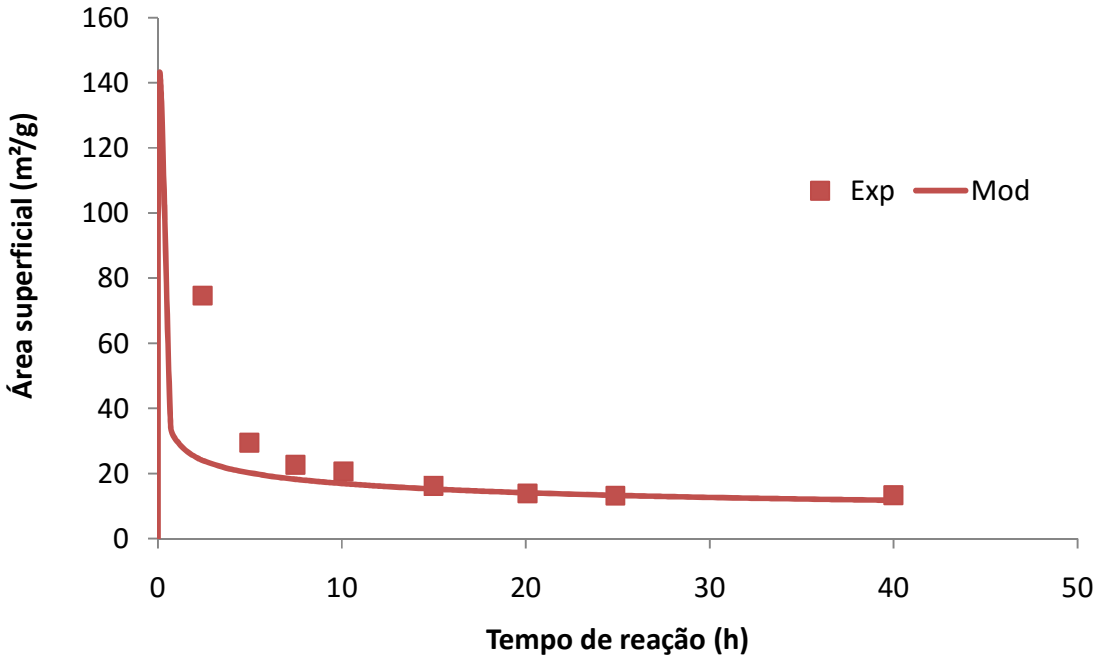

Figura 3 – Evolução da área superficial de partículas com o tempo de reação (Maya e Svec, 2014)

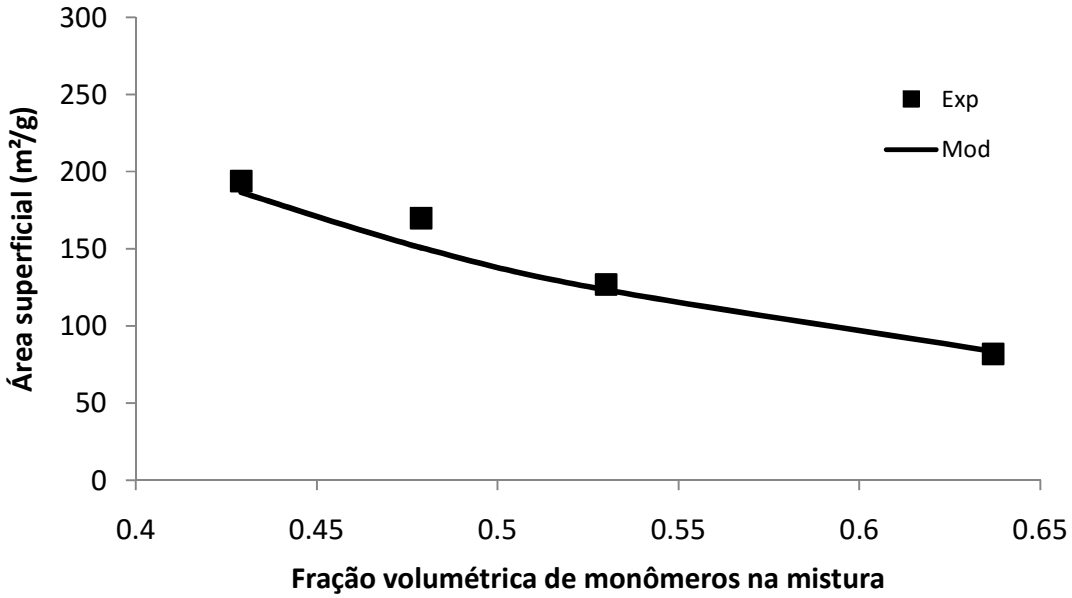

Figura 4 – Previsões da área superficial final para diferentes diluições (Malik *et al*., 2006)

Observa-se que o modelo representa corretamente tanto o perfil de evolução de área superficial com o tempo quanto em função da diluição de monômeros.

Foram ajustados valores de A na faixa de 0,425 - 0,460. Uma vez que esta é uma abordagem cinética, os emaranhados das cadeias poliméricas não foram modelados. Porém, esta característica foi levada em conta através do ajuste do parâmetro A. As diferentes condições estudadas produziram diferentes arranjos das EEGs, resultando em valores diferentes para A. Para cadeias poliméricas em contato com solvente de boa afinidade a 25°C, o valor de A se situa próximo de 0,5, ou seja, ligeiramente superior à faixa de valores obtida neste trabalho. Esta diferença está associada ao empacotamento das EEGs durante a formação das partículas, o que afeta consideravelmente o raio de giração de cada EEG.

A Figura 5 apresenta os perfis de fração de gel e área superficial ao longo da conversão da copolimerização. A simulação foi realizada com os dados de Durie *et al*. (2002).

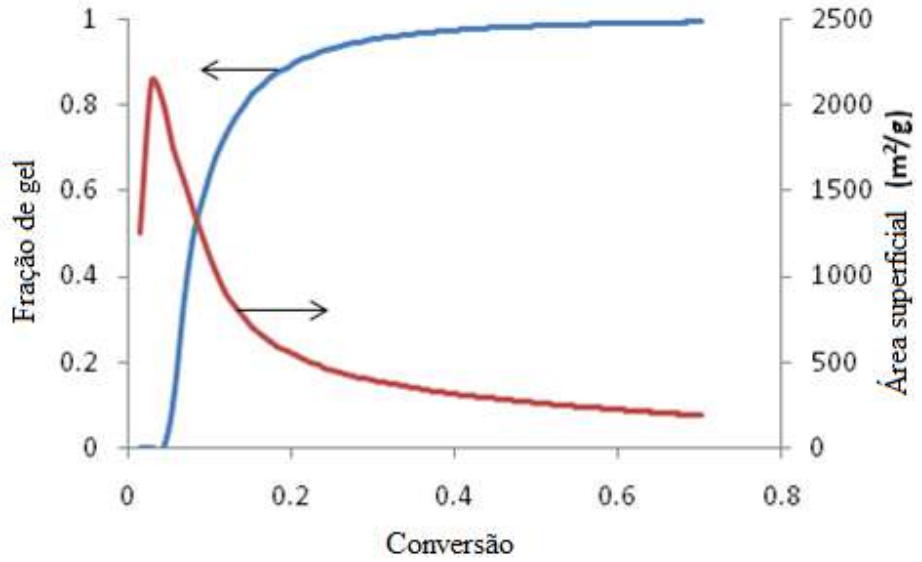

Figura 5 – Simulações de fração de gel e área superficial

Observa-se que, no ponto de gel, as primeiras estruturas elementares de gel são formadas e estão separadas umas das outras, resultando em extensas áreas (cerca de 2100 m²/g no exemplo da Figura 5). À medida que a fração de gel aumenta, a concentração de EEGs também aumenta, resultando em altas taxas de combinação e consequente redução das EEGs. Desta forma, a área total da superfície interna diminui à medida que as EEGs se combinam.

4. CONCLUSÃO

Um modelo matemático para a copolimerização de estireno/divinilbenzeno baseado na técnica do fracionamento numérico foi desenvolvido e validado com dados experimentais de área superficial. O modelo descreve adequadamente as tendências de área superficial ao longo do tempo de reação e

em função das diferentes diluições. Ajuste satisfatório foi obtido entre previsões do modelo e dados experimentais dos diferentes casos estudados. O parâmetro A foi ajustado na faixa de 0,425 – 0,460, apresentando um desvio do valor esperado para cadeias poliméricas em solvente com boa afinidade (A=0,5). Este desvio foi atribuído a uma redução de área devido ao agrupamento físico de estruturas elementares de gel durante a reação e a secagem. Entretanto, pode-se concluir que a cinética de formação e consumo de estruturas elementares de gel pode ser usada para se estimar a área total da superfície interna das partículas de copolímero.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, L. G. A Cross-Linking Copolymerization Mathematical Model Including Phase Separation and Cyclization Kinetics. Macromol. Theory Simul, v. 24, p. 176-180, 2015.

AGUIAR, L. G.; GONÇALVES, M. A. D.; PINTO, V. D.; DIAS, R. C. S.; COSTA, M. R. P. F. N.; GIUDICI, R. Mathematical Modeling of NMRP of Styrene–Divinylbenzene over the Pre- and Post-Gelation Periods Including Cyclization. *Macromol. React. Eng.*, v. 8, p. 295-313, 2014.

DURIE, S.; JERABEK, K.; MASON, C.; SHERRINGTON, D. C. One-pot synthesis of branched poly (styrene-divinylbenzene) suspension polymerized resins. *Macromolecules*, v. 35, p. 9665-9672, 2002.

KUN, K.A.; KUNIN, R. Macroreticular resins. III. Formation of macroreticular styrene–divinylbenzene copolymers. *J. Polym Sci Part A-1 Polym Chem*, v. 6, p. 2689, 1968.

MALIK M. A.; ALI, S. W.; WASEEM S. A simple method for estimating parameters representing macroporosity of porous styrene–divinylbenzene copolymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 99, p. 3565-3570, 2006.

MAYA, F.; SVEC, F. A new approach to the preparation of large surface area poly(styrene-co-divinylbenzene) monoliths via knitting of loose chains using external crosslinkers and application of these monolithic columns for separation of small molecules. *Polymer,* v. 55, p. 340-346, 2014.

NODEHI, A.; HAJIEBRAHIMI, M.; PARVAZINIA, M.; SHAHROKHI, M.; ABEDINI, H. Correlations for prediction of specific surface area and bulk and apparent densities of porous styrene-divinylbenzene copolymers. *J. App. Polym. Sci.*, v. 120, p. 1942-1949, 2011.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. *Prog. Polym. Sci.*, v. 25, p. 711-779, 2000.