MODELAGEM E ESTIMATIVA DE PARÂMETROS CINÉTICOS NA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR DE D-LIMONEO

Leonardo F. Metzker*, Roniérik P. Vieira

Resumo

Análise de dados experimentais em literatura da polimerização do poli(d-limoneno), a fim de modelá-lo matematicamente utilizando como base teórica o Método dos Momentos com adaptação exponencial, obtendo-se um fator exponencial e uma constante de propagação para o processo de polimerização radicalar do d-limoneno.

Palavras-chave:

Polimerização, modelagem, simulação

Introdução

O d-limoneno é um monômero encontrado em óleos essenciais de cítricos tais como tangerina, toranja, limão e laranja. Sendo uma substância encontrada em abundância em terras brasileiras (apenas a laranja já representa 40% da produção mundial da fruta), e sendo capaz de formar o poli(d-limoneno), um polímero biodegradável e considerado como produto não nocivo aos seres humanos, recebendo o status GRAS da "US Food and Drug Administration", faz se interessante o estudo mais aprofundado de tal componente e da viabilidade de sua polimerização a fim de inserir um produto sustentável e que possa ser aplicado até mesmo na área médica devido sua não toxicidade.

Assim, sendo um monômero ainda não muito estudado, foi se realizado modelagens computacionais a fim de encontrar parâmetros cinéticos por meio de dados presentes na literatura, sendo possível simular a polimerização do d-limoneno e prever seu comportamento.

Resultados e Discussão

Utilizando como base teórica para a discretização do comportamento polimérico, o Método dos Momentos, representado por uma série de E.D.O's que caracterizam as etapas da polimerização matematicamente, foram utilizando os dados de conversão de monômero de SINGH & KAMAL(2012) como modelos para encontrar as constante de taxa de propagação (k_p) e a ordem de reação em relação a concentração de monômero (n). Assim utilizando outros parâmetros da literatura encontrados em MASTAN(2015) obteve-se os seguintes parâmetros:

Tabela 1. Dados cinéticos para o Método dos Momentos

k_p (mol. L ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{td} (mol. L ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{tc} (mol. L ⁻¹ .s ⁻¹)	n	f
72,4	1.10^8	1.10^8	1,38	1

Assim, utilizando os dados da Tabela 1, o valor tabelado de $k_d = 3,2.10^{-5} s^{-1}$ e os dados presentes no artigo para uma concentração inicial de iniciador igual a 1.96 mol.L^{-1} e uma de monômero equivalente a 1.96 mol.L^{-1} foi construído o Gráfico 1 que compara os dados simulados com os dados experimentais para um tempo total de 4 horas de operação para ambos.

Gráfico 1. Análise entre dados experimentais e simulação pelo Método dos Momentos

Com tais resultados percebe-se uma aproximação considerável entre os dados experimentais e os dados simulados, com apenas a diferenciação de um comportamento mais exponencial da curva de dados teóricos. Sendo este um fator provavelmente causado pela não consideração do efeito de transferência de cadeia que ocorre na polimerização do componente.

Conclusões

A utilização do método dos Momentos adequando-o paralelamente com os dados experimentais da literatura, permitiu a obtenção de dados cinéticos que conseguiram prever parcialmente o comportamento experimental da polimerização do d-limoneno. Sendo possível estimar o comportamento da reação para diferentes concentrações iniciais do monômero, diferentes tempos de processamento e prever sua massa molar final pelo Método dos Momentos.

¹ CIRIMINNA, Rosaria et al. *Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy*. *Chem. Commun.*, [s.l.], v. 50, n. 97, p.15288-15296, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cc06147k>.

² A. Singh, M. Kamal, *Synthesis and Characterization of Poly(limonene): Polymer of an Optically Active Terpene*, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 1456-1459. doi:10.1002/app.

³ MASTAN, Erlita; ZHU, Shiping. *Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics*. *European Polymer Journal*, [s.l.], v. 68, p.139-160, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018>.