

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLIETILENO COM COMPLEXO CATALÍTICO HETEROTRINUCLEAR Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV)

Leonardo D. de Souza Netto¹, Luiz F. da M. Rocha², Simoni Da Ros³, Amanda L. T. Brandão⁴

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PEQ/COPPE, Universidade do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ – l Netto@peq.coope.ufrj.br

2 – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ

3 – Centre for Sustainable Heritage, University College London, 14 Upper Woburn Place, WC1H 0NN London, UK.

4 – Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, RJ

Resumo: A avaliação da cinética de degradação térmica é um dos fatores significativos no aperfeiçoamento de novas rotas para reciclagem de polímeros em escala industrial. O objetivo principal deste trabalho é investigar a cinética de degradação térmica do polietileno produzido na presença do complexo catalítico heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). A análise termogravimétrica do polietileno sintetizado demonstrou um comportamento térmico bimodal e um teor de cinzas em torno de 0,54 % após aquecimento até 700 °C. A equação de Arrhenius foi proposta como modelo da constante cinética de degradação, sendo estimados a energia de ativação e a constante pré-exponencial. A técnica de otimização enxame de partículas foi utilizada para estimar os parâmetros, obtendo-se um excelente coeficiente de correlação, próximo a 1,00. Os valores dos parâmetros encontrados corroboram com a literatura e o modelo conseguiu prever adequadamente os dados experimentais disponíveis.

Palavras-chave: Cinética de Degradação Térmica, Polietileno, Termogravimetria, Otimização por Enxame de Partícula, Estimação de Parâmetro.

Kinetic Parameters Estimation of Polyethylene Thermal Degradation through Heterotrimeric Catalytic Complex Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV)

Abstract: The evaluation of the kinetics of thermal degradation is one of the significant factors in the improvement of new routes for polymer recycling on an industrial scale. The main goal of this work is to investigate the kinetic of thermal degradation of the polyethylene produced in catalytic heterotrimeric complex Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). The thermogravimetric analysis of the polyethylene synthesized showed a bimodal thermal behavior and an ash content around 0.54 % after heating up to 700 °C. The Arrhenius equation was proposed as a model of the kinetic constant of degradation, in which the activation energy and pre-exponential constant were estimated. The particle swarm optimization technique was used to estimate the parameters, obtaining an excellent correlation coefficient close to 1.00. The estimated parameters corroborate with the literature and the model succeeded in predict well the experimental data available.

Keywords: *Kinetic of Thermal Degradation, Polyethylene, Thermogravimetry, Particle Swarm Optimization, Parameter Estimation.*

Introdução

As poliolefinas são os mais importantes polímeros sintéticos comercializados nos dias atuais e o mercado ainda está em crescimento para os polietilenos (PE) e polipropilenos (PP). A produção de poliolefinas tem crescido continuamente nos últimos anos devido ao seu uso em substituição a outros materiais. Os polietilenos comerciais caracterizam-se por apresentarem desde cadeias lineares até cadeias altamente ramificadas, e sua massa molar pode variar de milhares até milhões de gramas/mol, o que implica propriedades físicas, ópticas e mecânicas diferenciadas [1].

As diferentes estruturas físicas dos PE resultantes dos diversos processos de polimerização conferem uma ampla variedade de propriedades e, conseqüentemente, vasta aplicação destes mate-

riais. Alguns possuem aplicações especiais em oleoduto, colete à prova de balas, aeroespacial e voltadas para a área biomédica. Dessa forma, muitos estudos estão voltados para o emprego do Polietileno de Ultra Alta Massa Molar (PE-UAMM). O uso intensivo de materiais poliméricos é explicado por suas excelentes propriedades, baixa densidade e enorme vantagem econômica quando comparado aos materiais convencionais como vidro, fibra natural, madeira e metal [2].

Para a síntese de polietilenos e melhor controle de suas propriedades, são necessários catalisadores para polimerização. Um desenvolvimento bastante acelerado desses catalisadores vem sendo observado nos últimos anos. Um exemplo desse avanço são os catalisadores heterobinucleares, que possuem dois diferentes centros metálicos [3-4]. Rocha [5] realizou a síntese e caracterização do catalisador heterotrinuclear baseado em titânio e níquel, formando o complexo Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). O autor avaliou o desempenho do catalisador produzido para a polimerização de etileno, comparando as atividades dos sistemas catalíticos formados e as propriedades do polímero final.

Em consonância com as novas técnicas de polimerização do etileno, é necessário conhecer as propriedades termocinéticas do polímero produzido, a análise termogravimétrica (TGA) é uma excelente técnica para o estudo da cinética de degradação térmica, fornecendo a energia de ativação e a taxa de velocidade de degradação. Aboulkas *et al.* [6] realizou um estudo da cinética não-isotérmica de degradação térmica do PE-AD e PE-BD estimando os parâmetros a partir dos métodos de Friedman, Kissing-Akahira-Sunose e Flynn-Wall-Ozawa, obtendo energias de ativação entre 238-247 kJ/mol para o PE-AD e 215-221 kJ/mol para o PE-BD.

Diante do exposto, o objetivo principal deste trabalho é estimar os parâmetros cinéticos de degradação térmica do etileno polimerizado na presença do complexo catalítico heterotrinuclear.

Experimental

O procedimento experimental para a polimerização do etileno é descrito detalhadamente por Rocha [5], podendo ser resumido nas seguintes etapas: a) síntese do catalisador heterotrinuclear via complexação do TiCl₄ com o bis(4-aminofenilimino-3.5-di-terc-butilsalicilaldeno)acenafteno dibrometo de níquel; b) polimerização homogênea em uma autoclave de vidro da Büchi glassuster, utilizando 0,02 mmol de catalisador, 100 ml de solvente (tolueno), pressão de etileno de 4 bar durante 1 hora de polimerização a 70 °C; c) ao final das polimerizações, o conteúdo do reator foi vertido em béquer contendo etanol/HCl (5 %), deixando agitar por 12 horas; d) o polímero foi lavado com etanol, filtrado e seco até manter a massa constante; e) por fim, a caracterização por TGA utilizando amostras de 10 a 15 mg, aquecidas de 20 a 700 °C a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de N₂.

Modelagem e Otimização

Modelo Matemático

O modelo matemático foi desenvolvido por Rychly e Pavlinec [7], eles sugeriram uma forma simples para prever os dados experimentais de TGA. O modelo presume que a despolimerização ocorre por meio de 2 reações independentes, gerando espécies voláteis, V, a partir das cadeias poliméricas mais (P₁) e menos estáveis (P₂). As Eqs. 1 e 2 exemplificam essa cinética.



As taxas de perda de massa para as moléculas poliméricas do tipo P₁ e P₂ (mg) são descritas conforme as Eqs. 3 e 4, a Eq. 5 descreve a taxa global de perda de massa, onde β (°C/min) representa a taxa de aquecimento, k_{0,i} (min⁻¹), E_i (J/mol) são os parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius, sendo i = 1 e 2, e P é massa total de polímero, P = P₁ + P₂. Assim, foram estimados 4 parâmetros cinéticos, mais a condição inicial para P₁, totalizando 5 parâmetros.

$$\frac{dP_1}{dT} = -\frac{k_{0,1}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot P_1 \quad (3)$$

$$\frac{dP_2}{dT} = -\frac{k_{0,2}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot P_2 \quad (4)$$

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{k_{0,1}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \cdot P_1 - \frac{k_{0,2}}{\beta} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \cdot P_2 \quad (5)$$

No entanto, ao usar a equação de Arrhenius em sua forma tradicional, os parâmetros cinéticos estimados apresentam elevada correlação. A fim de minimizar a correlação entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação, Schwaab *et al.* [8] demonstraram que a velocidade específica de reação, k_i pode ser escrita na forma reparametrizada conforme a Eq. 6, reduzindo a correlação entre os parâmetros e custo computacional necessário para a estimação.

$$k_i = \exp\left[A_{T_{ref,i}} + B_i \left(\frac{T - T_{ref,i}}{T}\right)\right] \quad (6)$$

Os parâmetros da Eq. 6 estão relacionados aos da equação de Arrhenius pelas Eqs. 7 e 8. A temperatura de referência, T_{ref} , foi inicialmente definida como a temperatura média durante os experimentos de degradação, sendo $T_{ref} = 445 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$A_{T_{ref,i}} = \ln\left(\frac{k_{0,i}}{\beta}\right) - \frac{E_i}{R \cdot T_{ref}} \quad (7)$$

$$B_i = \frac{E_i}{R \cdot T_{ref}} \quad (8)$$

Otimização por Enxame de Partícula (PSO)

O algoritmo heurístico enxame de partículas proposto por Kennedy & Eberhart [9] é inspirado no comportamento social de animais. O procedimento de otimização inicia com a geração de n_{par} pontos aleatórios no espaço de busca, chamados de partículas. Cada partícula é definida por dois vetores que representam sua posição, z_p , Eq. 9, e sua velocidade, v_p , Eq. 10. As partículas se movem ao longo do espaço de busca trocando informações de acordo com a melhor solução encontrada por ela mesma, z_{ind} , e pela melhor solução encontrada entre todos os pontos testados, z_{glo} .

$$z_{p,d}^{k+1} = z_{p,d}^k + v_{p,d}^{k+1} \quad (9)$$

$$v_{p,d}^{k+1} = w \cdot z_{p,d}^k + c_1 \cdot r_1 \cdot (z_{p,d}^{ind} - z_{p,d}^k) + c_2 \cdot r_2 \cdot (z_{p,d}^{glo} - z_{p,d}^k) \quad (10)$$

onde p denota a partícula, d é a direção de busca, k representa o número da iteração, v é a velocidade da partícula e z a sua posição, r_1 e r_2 são números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo $[0,1]$, c_1 e c_2 são os fatores de constrição e w é o peso de inércia.

Adotou-se a função objetivo de mínimos quadrados definida conforme a Eq. 11, onde $y_{i,exp}$ são os dados experimentais, $y_{i,mod}$ os dados preditos pelo modelo e NE o número de experimentos.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_{i,exp} - y_{i,mod})^2 \quad (11)$$

Para a definição do intervalo de confiança dos parâmetros foi utilizada a distribuição *F de Fischer*, conforme demonstrado por Da Ros *et al.* [10].

Procedimento de Estimação de Parâmetros

Utilizou-se o software Matlab para a solução das equações diferenciais e implementação da técnica de otimização por enxame de partículas. As EDOs foram resolvidas numericamente utilizando o método de integração VSVO (*Variable-Step, Variable-Order*), sendo configurado para fornecer soluções com tolerância do erro relativo menor que $1 \cdot 10^{-6}$. Enquanto o PSO foi configurado com um conjunto de partículas $n_{par} = 250$, com c_1 e c_2 iguais a 1,5, $w = 0,75$ e a tolerância absoluta para a função objetivo de $1 \cdot 10^{-6}$. Estimando 5 parâmetros (P_1, A_1, A_2, B_1, B_2). Os valores do intervalo de busca dos parâmetros estimados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Intervalo de Buscas dos Parâmetros Estimados pelo PSO (lb – limite inferior, ub – limite superior)

	P_1	A_1	A_2	B_1	B_2
lb	0,1	-28	-23	1	1
ub	10	-1	-1	85	85

Resultados e Discussão

A Fig. 1 expõe o perfil de degradação térmica para a amostra de polietileno produzido com o complexo catalítico heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) à 70 °C.

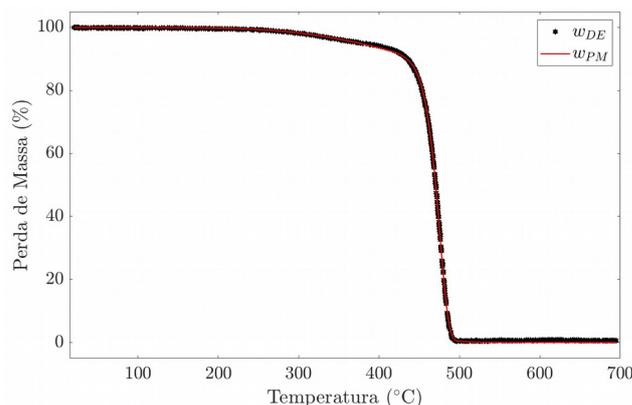


Figura 1: Perfil de degradação térmica do PE, (DE – dados experimentais, PM – predição do modelo).

O polímero sintetizado apresentou dois eventos de degradação conforme mostrado pela Fig. 1. A perda de massa está relacionada à decomposição da cadeia principal do PE, ou seja, longas sequências metilênicas. No primeiro evento, ocorreu uma degradação de 4 % da massa inicial, enquanto o segundo, aproximadamente 96 % com temperatura máxima de degradação em torno de 447 °C. A predição do modelo conseguiu representar bem a realidade experimental, obtendo um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9999$.

A Fig. 2 sintetiza as correlações entre as regiões de confiança dos parâmetros obtidas pelo PSO. Nessa figura, o ponto central, em vermelho, representa os valores ótimos dos parâmetros e a nuvem de pontos em torno são os valores que os parâmetros podem assumir, sem comprometer a boa predição do modelo. Além disso, pela análise da Fig. 2, é possível identificar os limites inferiores e superiores dos parâmetros envolvidos, a Tabela 2 resume os valores dos parâmetros ótimos estimados e os seus limites. Na primeira linha da Fig. 2, nos 4 primeiros gráficos, P_1 é correlacionado com os demais, apresentando uma variabilidade menor do que 0,12 mg, sabendo que, P_1 é a massa do polímero mais volátil, equivalendo em torno de 10 % da massa inicial. Os outros parâmetros estão relacionados à cinética de degradação térmica, onde as energias de ativação e constantes pré-exponenciais foram determinadas a partir dos parâmetros ótimos contidos na Tabela 2 pelas Eqs. 7 e 8. Os valores obtidos para E_i e $k_{0,i}$ são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2: Valores ótimos, mínimos e máximos dos parâmetros estimados pelo limite das regiões de confiança

	P_1	A_1	A_2	B_1	B_2
Par. Ótim	1,0661	-3,7905	-5,2301	7,6442	70,5590
Min:Máx	1,0143:1,1270	-3,9732:-3,6957	-5,3100:-5,2716	7,0771:8,0840	69,9448:71,2864

Tabela 3: Valores das E_i e $k_{0,i}$

E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)	$k_{0,1}$ (min ⁻¹)	$k_{0,2}$ (min ⁻¹)
45,6438	421,3102	$4,7166 \cdot 10^2$	$2,2180 \cdot 10^{29}$

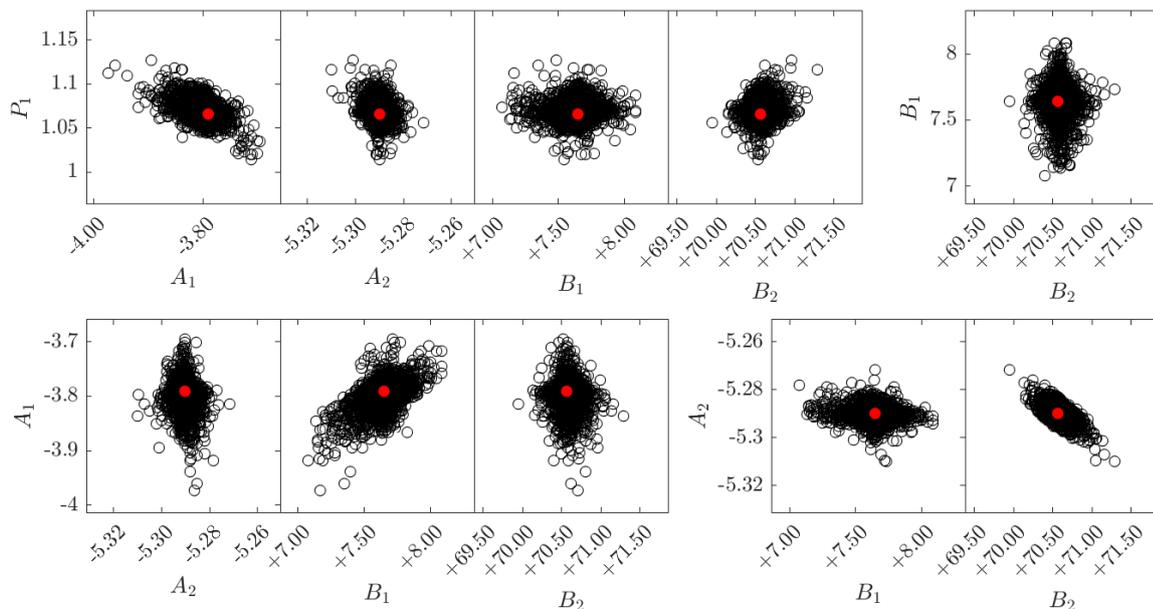


Figura 2: Regiões de confiança dos parâmetros obtidos pelo enxame de partículas.

Os valores das energias de ativação obtidas apresentam a mesma ordem de grandeza que os valores encontrados na literatura, utilizando outros tipos de catalisador para a síntese do polietileno, como exemplo temos o trabalho de Koleva e Atanassov [11] que obtiveram valores de energia de ativação entre 289,9 e 468,5 kJ/mol. Da mesma forma, os valores das constantes pré-exponenciais da velocidade de degradação também corroboram com os valores estimados na literatura.

Conclusões

O modelo proposto para a degradação térmica conseguiu prever com elevada precisão os dados experimentais da degradação do polietileno produzido através do complexo catalítico heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). Os parâmetros obtidos correspondem aos disponíveis na literatura, apresentando a mesma ordem de grandeza para a constante de velocidade e energia de ativação. Por fim, podemos concluir que o trabalho atingiu com êxito os objetivos propostos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro para esta pesquisa.

Referências

1. A. Andoni; J.C. Chadwick; J.W.H. Niemantsverdriet; P.C. Thüne, *Catal Lett.* 2009, 130, 278;
2. R.L. Jones Jr.; M.Z. Armoush; T. Harjati; M. Elder; A.A. Hummel; J. Sullivan, *Inorg Chim Acta.* 2010, 364, 275;
3. S. Padmanabhan; K.R. Sarma; S. Sharma, *Ind & Eng Chem Res.* 2009, 48, 4866;
4. B.K. Bahuleyan; K.J. Lee; S.H. Lee; Y. Liu; W. Zhou; I. Kim, *Catal Today.* 2011, 164, 80;
5. L.F. da M. Rocha, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017;
6. A. Aboulkas; K.E. Harfi; A.E. Bouadili, *Eng Conv & Manage.* 2010, 51, 1363;
7. J. Rychly; J. Pavlinec, *Polym Degrad & Stab.* 1990, 28, 1;
8. M. Schwaab; E.C. Biscaia Jr.; J.L. Monteiro; J.C. Pinto, *Chem Eng Sci.* 2008, 63, 1542;
9. J. Kennedy; R.C. Eberhart, *IEEE.* 1995, 4, 1942;
10. S. Da Ros; M. Schwaab; J.C. Pinto, *Parameter Estimation and Statistical Methods*, J. Reedijk, Ed.; Elsevier Ref Mod in Chem, Molecular Sci and Chem Engineering, Waltham, 2017;
11. D. Koleva; A. Atanassov. *J Therm Anal Calorim.* 91, 213.