



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS  
LABORATÓRIO DE ANÁLISE, SIMULAÇÃO E  
SÍNTESE DE PROCESSOS QUÍMICOS - LASSPQ

**INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL E COMPUTACIONAL DA  
POLIMERIZAÇÃO VIA RADICAL LIVRE CONTROLADA POR  
NITRÓXIDOS (NMRP) UTILIZANDO-SE  
INICIADORES DIFUNCIONAIS**

**Autor: Rafael Silva Dias**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliane Maria Ferrareso Lona**

**Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

Campinas, São Paulo, Brasil.

Dezembro de 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

D543i Dias, Rafael Silva  
Investigação experimental e computacional da  
polimerização via radical livre controlada por nitróxidos  
(NMRP) utilizando-se iniciadores difuncionais / Rafael  
Silva Dias. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Liliane Maria Ferrareso Lona.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polimerização. 2. Simulação por computador. 3.  
Simulação e modelagem. 4. Poliestirenos. I. Lona,  
Liliane Maria Ferrareso. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.  
Título.

Título em Inglês: Experimental and computational investigation of  
nitroxide mediated radical polymerization (NMRP) using  
di-functional initiators

Palavras-chave em Inglês: Polymerization, Simulation, Modeling and  
simulation, Polystyrene

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Adilson José de Assis, Aline Carvalho da Costa,  
Reinaldo Giudici, Rubens Maciel Filho

Data da defesa: 18/12/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Rafael Silva Dias e aprovada em 18 de dezembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

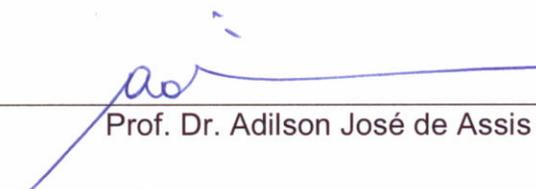
Profa. Dra Liliane Maria Ferrareso Lona

Orientadora



---

Profa. Dra. Aline Carvalho da Costa



---

Prof. Dr. Adilson José de Assis



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



---

Prof. Dr. Reinaldo Giudici

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Rafael Silva Dias e aprovada pela comissão julgadora em 18 de dezembro de 2008.



---

Profa. Dra Liliâne Maria Ferrareso Lona

Orientadora

***à minha família e  
aos verdadeiros amigos  
pelo apoio incondicional.***

# Agradecimentos

Agradeço à Profa. Liliane Lona que, com muita amizade, paciência, dedicação e conhecimento, soube conduzir com excelência a orientação desse trabalho. Aos professores e funcionários da FEQ/UNICAMP pelos serviços prestados. Aos professores Alex Penlidis (University of Waterloo), Eduardo Vivaldo-Lima (Universidad Nacional Autónoma de México) e Neil McManus (University of Waterloo) pelas sugestões no desenvolvimento desta tese. Aos professores da FEQUI/UFU, especialmente Adilson de Assis, Carla Hori e Ricardo Reis, com quem desenvolvi o gosto pela pesquisa científica.

À FUNCAMP, CAPES e FAPESP pelos auxílios financeiros concedidos ao projeto.

À minha família: minha mãe, pai, irmãs e sobrinho, tias, primos e avós, que mesmo de longe me compreenderam e apoiaram em todas as etapas.

Agradeço especialmente à minha amiga-irmã Myrian e aos meus grandes amigos Adilson, Fábio Takahashi e Oscar Ariza pelo companheirismo constante.

Aos meus colegas de pós-graduação: Érica, Fábio, Rafael Andrade e Sarita. Agradeço pela amizade e pela contribuição dos colegas de laboratório: André, Cecília, Cilene, Juliana, Paulinha e Sheila, além dos alunos de iniciação científica, Flávia e Pedro.

E eternamente a Deus, por me permitir tudo isso acima.

"A dúvida é o princípio da sabedoria"

*(Aristóteles)*

"Aquele que faz e promove o bem cultiva o seu próprio êxito"

*(provérbio chinês)*

"Julgue o homem mais pelas suas perguntas do que pelas respostas"

*(Voltaire)*

# Resumo

Polimerização via radical livre controlada, ou *Living Free Radical Polymerization* (LFRP) tem recebido cada vez mais atenção como uma técnica para produção de polímeros com micro estrutura altamente controlada. Em particular, distribuições de pesos moleculares estreitas são obtidas, com polidispersidade próxima de um. Rotas usuais para obtenção de polímeros como estes têm sido polimerizações iônicas, mas elas são extremamente sensíveis a impurezas. Dentre os processos controlados, a polimerização mediada por nitróxidos (*Nitroxide-Mediated Radical Polymerization*-NMRP) permite a introdução de funcionalidades químicas na cadeia polimérica e apresenta como vantagens a possibilidade de polimerizações em meio aquoso, síntese de materiais híbridos, copolímeros, além de ser a rota química com menor impacto no meio-ambiente.

Contudo, um dos desafios a ser enfrentado na LFRP, inclusive na NMRP, é o aumento da velocidade de reação, uma vez que as polimerizações controladas são muito mais lentas em função da existência de uma etapa de equilíbrio intrínseca. Na busca de maiores produtividades, utilizam-se temperaturas de operação ou concentração de iniciadores monofuncionais elevadas que, por conseqüência, geram polímeros com pesos moleculares mais baixos. Nos processos de polimerização convencional, o uso de iniciadores difuncionais permite o aumento da produtividade sem alterações ou mesmo com um aumento dos pesos moleculares.

Sendo assim, nesta tese, foi feito um estudo experimental (polimerização em ampolas) e de simulação (desenvolvimento de modelos determinísticos e empíricos) para investigar a NMRP, no sentido de tentar reduzir o tempo gasto na polimerização, através do uso de iniciadores difuncionais. Particularmente, foram avaliadas as massas moleculares e a polidispersidade do poliestireno sintetizado usando o TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinoxil) como controlador através de uma comparação com iniciadores monofuncionais (BPO e TBEC). Através de um planejamento de experimentos, determinou-se a influência da concentração do iniciador difuncional L531, da razão controlador/iniciador, e da temperatura na conversão, nos pesos moleculares e na polidispersidade e chegou-se a um modelo empírico. Foi proposto um mecanismo de reação com a derivação de equações de balanço de massa e de momentos para um reator batelada. Fez-se um bom ajuste do modelo com a estimativa de alguns parâmetros. Finalmente, desenvolveu-se uma análise de sensibilidade (dinâmica) dos parâmetros do modelo.

Ambos os resultados experimentais e de simulação mostraram que foi possível obter um aumento na conversão aliado a um incremento nas massas moleculares ao se usar o iniciador difuncional L531 em relação ao monofuncionais, sendo mantido o processo controlado. Esta abordagem é inédita, pois não foi encontrado na literatura aberta nenhum tipo de polimerização radicalar controlada por nitróxidos que faça uso de iniciadores com funcionalidade superior a um.

**Palavras-chave:** polimerização controlada, TEMPO, iniciador difuncional, modelagem e simulação.

# Abstract

Controlled/Living Free Radical Polymerization (LFRP) is one of the most important techniques for production of polymeric materials with good control of the microstructure (e.g., narrow molecular weight distributions). Such properties can also be achieved via ionic polymerizations, but being a free radical polymerization process, LFRP is much less sensitive to impurities and solvents. The Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMRP), as well as other LFRP processes, provides end functional polymers, and recently it has shown advantages related to polymerization in aqueous media, synthesis of hybrid materials, block copolymers, and environmental issues.

However, one challenge that still must be overcome in LFRP, as well as in NMRP process, is to increase slow polymerization rates experienced due to the establishment of an intrinsic equilibrium. In order to achieve higher productivities, higher reaction temperatures or higher (monofunctional) initiator concentrations are usually used, but as a result, polymers with lower molecular weight are produced. It is well known that the use of di-functional initiators provides an enhancement of the reaction rate of conventional free radical polymerization with either no change or even an increase in molecular weight averages.

Therefore, in this thesis, it was taken an experimental (polymerization in ampoules) and computational (deterministic and empirical methods) investigation of the effect of di-functional initiators on nitroxide-mediated radical polymerization with the purpose of enhancing the reaction rate. Particularly, the molecular weight development (number average molecular weight and polydispersity) of polystyrene synthesized by using TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl) as controller was evaluated by making a comparison with polymerizations using mono-functional initiators (BPO and TBEC). From the use of a design of experiments, the influence of the L531 initiator concentration, the TEMPO/initiator ratio, and the temperature on the reaction rate, molecular weights and polydispersity were determined, and an empirical model was generated. A kinetic mechanism has been proposed, from which mass balance and moment equations were derived for a batch reactor. The model was well adjusted to the experimental data with the estimation of some parameters. Lastly, a dynamic sensitivity analysis of the parameters was developed.

It was shown both in experimental and simulation results that in the case of the bi-functional initiator L531, the reaction rate and molecular weights were increased when comparing to the performance of the mono-functional initiators keeping the livingness of the system. To the best of our knowledge, this is the first report of TEMPO-mediated polymerization of styrene using di-functional initiators.

**Keywords:** controlled/living polymerization, TEMPO, di-functional initiator, modeling and simulation.

# Sumário

<b>RESUMO</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VIII</b>
<b>SUMÁRIO</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XVIII</b>
<b>NOMENCLATURA</b>	<b>XX</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS</b>	<b>1</b>
1.1) Introdução e aplicações de polímeros controlados	1
1.2) Surgimento da polimerização via radical livre controlada (NMRP)	2
<b>CAPÍTULO 2 – CONCEITOS GERAIS SOBRE POLÍMEROS</b>	<b>5</b>
2.1) Polímeros	5
2.2) Características e aplicações	5
2.3) Definições	6
2.4) Peso Molecular	7
2.5) Classificação do polímero	9
2.6) Processos de polimerização	9
2.7) Mecanismo de reação via radical livre	11
2.7.1) Iniciação	11
2.7.2) Propagação	12
2.7.3) Terminação	13
2.7.4) Transferência de cadeia para pequenas moléculas	14
2.8) Efeito difusional na polimerização via radical livre	15
2.8.1) Introdução	15
2.8.2) Controle difusional	16
2.8.3) Autoaceleração (efeito gel)	17
2.8.4) Efeito vítreo ( <i>glass effect</i> )	18
2.8.5) Efeito gaiola ( <i>cage effect</i> )	18
2.9) Conclusão	19
<b>CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
3.1) Polimerização radical controlada por nitróxidos (NMRP)	20

3.2) Iniciadores difuncionais e seu uso na polimerização convencional	26
3.3) Conclusão	30
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>31</b>
4.1) Procedimento Experimental	31
4.1.1) Escolha dos iniciadores	31
4.1.2) Materiais	35
4.1.3) Metodologia	36
4.1.4) Caracterização do polímero	39
4.2) Desenvolvimento dos modelos cinético e matemático	40
4.2.1) Mecanismo de polimerização via radical livre controlada por radicais nitróxidos (NMRP)	40
4.2.2) Mecanismo de polimerização via radical livre convencional usando iniciadores difuncionais	42
4.2.3) Desenvolvimento do modelo matemático para a polimerização radicalar controlada via NMRP usando iniciadores difuncionais	42
4.2.3.1) Reações de iniciação	43
4.2.3.2) Reações de propagação	44
4.2.3.3) Reações de terminação bi-molecular	44
4.2.3.4) Reações de transferência de cadeia para moléculas pequenas	45
4.2.3.5) Reações de ativação-desativação	46
4.2.4) Polimerização via radical livre controlada e os efeitos difusionais	47
4.2.5) Balanço de massa e hipóteses simplificadoras	48
4.2.6) Desenvolvimento do peso molecular	54
4.2.7) Parâmetros cinéticos do mecanismo proposto	58
4.2.8) Variação de volume nas reações de polimerização	60
4.2.9) Metodologia de resolução do modelo matemático	60
4.2.10) Metodologia de análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo	61
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES</b>	<b>62</b>
5.1) Condições operacionais da polimerização controlada	62
5.2) Comparação entre iniciadores monofuncionais e difuncional	64
5.2.1) Monofuncional versus difuncional: TBEC e L531	64
5.2.2) Monofuncional versus difuncional: BPO e L531	67
5.3) Efeitos do uso do iniciador difuncional L531	70
5.3.1) Busca pela razão TEMPO/L531 ótima	70
5.3.2) Triplicata no ponto central	73

5.3.3) Efeito da razão TEMPO/L531 para dois níveis de temperatura e de [L531]	74
5.3.4) Efeito da temperatura para dois níveis razão TEMPO/L531 e de [L531]	78
5.3.5) Efeito da [L531] para dois níveis de razão TEMPO/L531 e de temperatura	81
5.4) Conclusão dos resultados experimentais	84
<b>CAPÍTULO 6 – PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS</b>	<b>85</b>
6.1) Definições: matriz de experimentos, fatores e respostas analisados	85
6.2) Análise dos resultados obtidos através do planejamento fatorial	87
6.2.1) Análise de superfícies de respostas e curvas de nível	96
6.3) Conclusão dos resultados apresentados pelo planejamento experimental	101
<b>CAPÍTULO 7 – RESULTADOS DE SIMULAÇÃO E DISCUSSÕES</b>	<b>102</b>
7.1) Validação do modelo proposto	102
7.2) Comparação entre iniciadores mono e difuncionais	113
7.2.1) Mono vs difuncional hipotético: BPO e DHI	113
7.2.2) Mono vs difuncional: BPO e L531	123
7.3) Efeito do tipo de iniciador difuncional: L531 vs. L101	126
7.4) Análise de sensibilidade para o iniciador difuncional	134
7.4.1) Análise de sensibilidade a variações nas condições reacionais	135
7.4.1.2) Efeito da temperatura	135
7.4.1.3) Efeito da razão [TEMPO]/[L531]	137
7.4.1.4) Efeito da concentração do iniciador [L531]	141
7.4.2) Análise de sensibilidade dinâmica dos parâmetros de reação	143
7.5) Conclusão dos resultados de simulação	157
<b>CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>158</b>
8.1) Conclusão geral	158
8.2) Sugestões para trabalhos futuros	159
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>161</b>
<b>APÊNDICE A – AJUSTE DO PARÂMETRO kh3</b>	<b>169</b>

# Lista de Figuras

Figura 1.1: Comparação entre técnicas LFRP em função das grandes áreas de aplicação: produção de polímeros de baixo peso molecular (LMW), com funcionalidade de grupos no final da cadeia, copolímero em bloco, variedade de monômeros polimerizáveis, produção de polímeros de alto peso molecular (HMW), polimerização em meio aquoso, fatores ambientais e síntese de materiais híbridos	04
Figura 2.1: Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios	07
Figura 2.2: Terminação por desproporcionamento	14
Figura 2.3. Desenvolvimento da distribuição de pesos moleculares ao longo da reação (Fernandes e Lona, 2002)	17
Figura 3.1: Fórmula estrutural do TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinoxil)	20
Figura 3.2: Estrutura representativa para um iniciador difuncional peroxiéster	27
Figura 3.3: Estrutura representativa para um iniciador difuncional peroxicetal	27
Figura 4.1- Peróxido BPO: Diperóxido de benzoíla	32
Figura 4.2 - Monoperóxido carbonado TBEC: <i>t</i> -butilperóxido-(2-etilhexil) carbonato	32
Figura 4.3 - Diperóxido L101: 2,5-dimetil-2,5-di( <i>t</i> -butilperóxido)hexano	32
Figura 4.4 - Peroxicetal L531: 1,1-di( <i>t</i> -amilperóxido)-ciclohexano	32
Figura 4.5 - Gráfico de tempo de meia vida versus temperatura; ■ Exp: dados experimentais	33
Figura 4.6: Gráfico de Arrhenius para os iniciadores utilizados	34
Figura 4.7: Mecanismo de polimerização via radical livre convencional usando iniciadores difuncionais (Machado, 2004)	42
Figura 4.8: Mecanismo de polimerização via radical livre controlada usando iniciadores difuncionais	47
Figura 5.1: Efeito da funcionalidade do iniciador na conversão versus tempo: TBEC e L531	65

Figura 5.2: Efeito da funcionalidade do iniciador em $M_n$ versus conversão: TBEC e L531_____	66
Figura 5.3: Efeito da funcionalidade do iniciador em PDI versus conversão: TBEC e L531_____	67
Figura 5.4: Efeito da funcionalidade do iniciador na conversão versus tempo: BPO e L531_____	68
Figura 5.5: Efeito da funcionalidade do iniciador em $M_n$ versus conversão: BPO e L531_____	68
Figura 5.6: Efeito da funcionalidade do iniciador em PDI versus conversão: BPO e L531_____	69
Figura 5.7: Efeito da razão TEMPO/L531 na conversão versus tempo_____	71
Figura 5.8: Efeito da razão TEMPO/L531 no $M_n$ versus conversão_____	72
Figura 5.9: Efeito da razão TEMPO/L531 na polidispersidade versus conversão_____	72
Figura 5.10: Triplicata no ponto central: (a) Conversão vs. tempo; (b) $M_n$ vs. conversão_____	74
Figura 5.11: Efeito da razão para C-1 e T-1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	76
Figura 5.12: Efeito da razão para C-1 e T+1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	76
Figura 5.13: Efeito da razão para C+1 e T-1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	77
Figura 5.14: Efeito da razão para C+1 e T+1:_____	77
Figura 5.15: Efeito da temperatura para C-1 e R-1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade__	79
Figura 5.16: Efeito da temperatura para C-1 e R+1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade__	79
Figura 5.17: Efeito da temperatura para C+1 e R-1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade__	80
Figura 5.18: Efeito da temperatura para C+1 e R+1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade__	80
Figura 5.19: Efeito da [L531] para R-1 e T-1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	82
Figura 5.20: Efeito da [L531] para R-1 e T+1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	82
Figura 5.21: Efeito da [L531] para R+1 e T-1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	83
Figura 5.22: Efeito da [L531] para R+1 e T+1: (a) Conversão, (b) $M_n$ , (c) Polidispersidade_____	83
Figura 6.1: Valores preditos vs. valores observados para a resposta <i>tempo</i> na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP_____	90

Figura 6.2: Valores preditos vs. valores observados para a resposta <i>peso molecular numérico</i> na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	91
Figura 6.3: Valores preditos vs. valores observados para a resposta <i>polidispersidade</i> na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	92
Figura 6.4: Superfície da resposta <i>tempo</i> (T-1)	97
Figura 6.5: Superfície da resposta <i>tempo</i> (T+1)	97
Figura 6.6: Superfície da resposta <i>tempo</i> (R-1)	98
Figura 6.7: Superfície da resposta <i>tempo</i> (R+1)	98
Figura 6.8: Superfície da resposta <i>tempo</i> (C-1)	99
Figura 6.9: Superfície da resposta <i>tempo</i> (C+1)	99
Figura 6.10: Superfície da resposta <i>Mn</i>	100
Figura 6.11: Superfície da resposta <i>PDI</i>	100
Figura 7.1: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T+: conversão versus tempo	104
Figura 7.2: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T+: pesos moleculares vs. conversão	104
Figura 7.3: Valores preditos pelo modelo: C-R+T+: polidispersidade vs. conversão	105
Figura 7.4: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T-: conversão versus tempo	106
Figura 7.5: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T-: pesos moleculares versus conversão	106
Figura 7.6: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T-: polidispersidade versus conversão	107
Figura 7.7: Perfis ajustados pelo modelo: C-R-T-: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade	108
Figura 7.8: Perfis ajustados pelo modelo: C-R-T+: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade	108
Figura 7.9: Perfis ajustados pelo modelo: C+R-T-: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade	110

Figura 7.10: Perfis ajustados pelo modelo: C+R-T+: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Poldispersidade_____	110
Figura 7.11: Perfis ajustados pelo modelo: C+R+T-: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Poldispersidade_____	111
Figura 7.12: Perfis ajustados pelo modelo: C+R+T+: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Poldispersidade_____	111
Figura 7.13: Perfis ajustados pelo modelo para C0R0T0: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Poldispersidade_____	112
Figura 7.14: Efeito da funcionalidade do iniciador nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e poldispersidade (d): BPO vs. DHI_____	115
Figura 7.15: Efeito do iniciador difuncional nos perfis de poldispersidade (a) e de conversão (b)_	118
Figura 7.16: Perfis das espécies alimentadas ao reator e subprodutos poliméricos: (a) Iniciador, (b) Radicais nitróxido, (c) Monômero, (d) Dímero, (e) Alquociamina monomérica, (f) Hidroxilamina; BPO vs. DHI_____	120
Figura 7.17: Perfis dos radicais iniciais produzidos química: (a) Rin e (b) Rinp; e termicamente: (c) RM e (d) RD; BPO vs DHI_____	121
Figura 7.18: Perfis para os macrorradicais vivos: (a) R, (b) Rp, (c) Rt; e dormentes: (d) RONx, (e) RONxp, (f) RONxt; BPO vs DHI_____	122
Figura 7.19: Perfis para as espécies poliméricas intermediárias: (a) Pp, (b) Ppp; e polímeros mortos: (c) P e (d) Pt; BPO vs. DHI_____	123
Figura 7.20: Efeito da funcionalidade do iniciador na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e poldispersidade (d): BPO vs. L531_____	124
Figura 7.21: Perfis do consumo de iniciador (a) e radicais TEMPO (b): BPO vs L531_____	125
Figura 7.22: Perfis de Rin (a), Rinp (b), RD (c) e Rt (c) ao longo do tempo: BPO vs L531_____	126
Figura 7.23: Perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e poldispersidade (d) simulados: L531 vs. L101_____	128

Figura 7.24: Perfis das espécies alimentadas ao reator e subprodutos poliméricos: (a) Iniciador, (b) Radicais nítróxido, (c) Monômero, (d) Dímero, (e) Alquociamina monomérica, (f) Hidroxilamina; L531 vs. L101_____	131
Figura 7.25: Perfis dos radicais iniciais produzidos química: (a) Rin e (b) Rinp; e termicamente: c) RM e (d) RD; L531 vs. L101_____	132
Figura 7.26: Perfis para os macrorradicais vivos: (a) R, (b) Rp, (c) Rt; e dormentes: (d) RONx, (e) RONxp, (f) RONxt; L531 vs. L101_____	133
Figura 7.27: Perfis para as espécies poliméricas intermediárias: (a) Pp, (b) Ppp; e polímeros mortos: (c) P e (d) Pt; L531 vs. L101_____	134
Figura 7.28: Efeito da temperatura nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c), polidispersidade (d)_____	136
Figura 7.29: Efeito da temperatura nos perfis das espécies Rt (a), P (b), RONxt (c) e da taxa de propagação (d)_____	137
Figura 7.30: Efeito da razão [TEMPO]/[L531] nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d)_____	139
Figura 7.31: Efeito da razão [TEMPO]/[L531] nos perfis das espécies Rt (a), P (b), RONxt (c) e da taxa de propagação (d)_____	140
Figura 7.32: Efeito da [L531] nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d)_____	142
Figura 7.33: Efeito da [L531] nos perfis das espécies Rt (a), P (b), RONxt (c), e da taxa de propagação (d)_____	143
Figura 7.34: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c), e PDI (d) : perturbação de -30%, f1 vs. f2_____	146
Figura 7.35: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c), e PDI (d): perturbação de +30%, f1 vs. f2_____	147
Figura 7.36: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de -30%, kd1 vs. kd2_____	148
Figura 7.37: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de +30%, kd1 vs. kd2_____	149

Figura 7.38: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de -30%, $k_{dim}$ e $kh_3$ _____	150
Figura 7.39: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de +30%, $k_{dim}$ e $kh_3$ _____	151
Figura 7.40: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de $\pm 30\%$ em $k_{ia}$ _____	152
Figura 7.41: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de -30%, $k_a$ e $k_{da}$ _____	153
Figura 7.42: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de +30%, $k_a$ e $k_{da}$ _____	154
Figura 7.43: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de $\pm 30\%$ em $k_p$ _____	155
Figura 7.44: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de $\pm 30\%$ em $k_t$ _____	156
Figura A.1 Conversão vs. tempo para todas as condições experimentais usando o iniciador L531 (os pontos foram ligados apenas para evidenciar o perfil obtido experimentalmente)_____	171

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Principais tipos de polímeros e suas aplicações	06
Tabela 4.1: Parâmetros cinéticos dos iniciadores utilizados	33
Tabela 4.2: Mecanismo Cinético: Polimerização via radical livre controlada por radicais nitróxidos (Mesa, 2003)	41
Tabela 4.3: Equações de Arrhenius para os parâmetros cinéticos do mecanismo NMRP R=1,987 cal/(mol K)	59
Tabela 5.1: Condições de polimerização com iniciadores monofuncionais	62
Tabela 5.2: Condições de polimerização preliminares com o iniciador difuncional	63
Tabela 5.3: Condições reacionais para o iniciador difuncional	63
Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos e temperaturas de meia-vida dos iniciadores utilizados	64
Tabela 6.1: Fatores e níveis superior e inferior utilizados no planejamento fatorial para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	86
Tabela 6.2: Matriz de planejamento fatorial $2^3$ para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	86
Tabela 6.3: Estimativa dos efeitos sobre a resposta <i>tempo</i> para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	88
Tabela 6.4: Estimativa dos efeitos sobre a resposta <i>peso molecular numérico (Mn)</i> para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	88
Tabela 6.5: Estimativa dos efeitos sobre a resposta <i>polidispersidade (PDI)</i> para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP	89
Tabela 6.6: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta <i>tempo</i> de polimerização	92
Tabela 6.7: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta <i>peso molecular numérico</i>	93

Tabela 6.8: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta <i>PDI</i>	93
Tabela 7.1: Valores de eficiência de iniciador e de controlador ajustados para cada condição de reação	103
Tabela 7.2: Condições operacionais usadas para a simulação mono vs. difuncional	114
Tabela 7.3: Condições operacionais usadas para a simulação L531 vs. L101	127
Tabela 7.4: Condições simuladas para se analisar o efeito da temperatura	135
Tabela 7.5: Condições simuladas para se analisar o efeito da razão [TEMPO]/[L531]	138
Tabela 7.6: Condições simuladas para se analisar o efeito da [L531]	141
Tabela 7.7: Valores das constantes de reação usadas como referência para a análise de sensibilidade dinâmica	144
Tabela A.1: Valores de $k_{h3}$ ajustados e taxa de reação $R_M$ para diferentes condições reacionais	170

# Nomenclatura

## Gregas

$\delta_0$  : momento zero de polímero dormente (mol/L).

$\tilde{\delta}_0$  : momento zero de polímero dormente com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\delta_1$  : primeiro momento de polímero dormente (mol/L).

$\tilde{\delta}_1$  : primeiro momento de polímero dormente com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\delta_2$  : segundo momento de polímero dormente (mol/L).

$\tilde{\delta}_2$  : segundo momento de polímero dormente com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\mu_0$  : momento zero do polímero morto (mol/L).

$\tilde{\mu}_0$  : momento zero de polímero intermediário com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\tilde{\tilde{\mu}}_0$  : momento zero de polímero intermediário com duas ligações peróxidos não decompostas (mol/L).

$\mu_1$  : primeiro momento do polímero morto (mol/L).

$\tilde{\mu}_1$  : primeiro momento de polímero intermediário com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\tilde{\tilde{\mu}}_1$  : primeiro momento de polímero intermediário com duas ligações peróxidos não decompostas (mol/L).

$\mu_2$  : segundo momento do polímero morto (mol/L).

$\tilde{\mu}_2$  : segundo momento de polímero intermediário com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\tilde{\tilde{\mu}}_2$  : segundo momento de polímero intermediário com duas ligações peróxidos não decompostas (mol/L).

$\lambda_0$  : momento zero de polímero vivo (mol/L).

$\tilde{\lambda}_0$  : momento zero de polímero vivo com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\lambda_1$  : primeiro momento de polímero vivo (mol/L).

$\tilde{\lambda}_1$  : primeiro momento de polímero vivo com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\lambda_2$  : segundo momento de polímero vivo (mol/L).

$\tilde{\lambda}_2$  : segundo momento de polímero vivo com uma ligação peróxido não decomposta (mol/L).

$\rho_M$ : massa específica do monômero (kg/L).

$\rho_P$ : massa específica do polímero (kg/L).

$v$ : comprimento de cadeia cinético ( $s^{-2}$ ).

$\nu$  : grau de liberdade.

## **Latinas**

- [NOx\*], [T\*]: concentração de radicais nitróxidos (mol/L).
- [R\*]: concentração de radicais poliméricos vivos (mol/L).
- [RONx], [R-T]: concentração de espécies poliméricas dormentes (mol/L).
- A: fator pré-exponencial da equação de Arrhenius.
- C: concentração de iniciador (mol/L).
- C-, C-1: nível inferior de concentração de iniciador – 0,0023 mol/L.
- C0: nível central de concentração de iniciador – 0,0084 mol/L.
- C+, C+1: nível superior de concentração de iniciador – 0,0144 mol/L.
- D: dímero (mol/L).
- D\*, RD: radical dimérico (mol/L).
- E: energia de ativação da equação de Arrhenius (cal/mol).
- f: eficiência de decomposição da ligação peróxido O-O.
- f1: eficiência de decomposição da primeira ligação peróxido O-O.
- f2: eficiência de decomposição da segunda ligação peróxido O-O.
- fc: eficiência do controlador nitróxido.
- g<sub>p</sub>: correção para o efeito vítreo.
- g<sub>t</sub>: correção para o efeito gel.
- HONx: hidroxilamina (mol/L).
- I: iniciador (mol/L).
- ka: constante de taxa de ativação (s<sup>-1</sup>).
- Kd: constante de equilíbrio da reação de ativação-desativação (L/mol).
- kd, kd1: constante de taxa de decomposição da primeira ligação peróxido O-O (min<sup>-1</sup> ou s<sup>-1</sup>).
- kd2: constante de taxa de decomposição da segunda ligação peróxido O-O (min<sup>-1</sup> ou s<sup>-1</sup>).
- kda: constante de taxa de desativação (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kdecomp: constante de taxa de decomposição da alquociamina (s<sup>-1</sup>).
- kdim: constante de taxa da dimerização de Mayo (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kfD: constante de taxa de transferência para o dímero (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kfM: constante de taxa de transferência para o monômero (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kfX: constante de taxa de transferência a molécula X (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kh3: constante de taxa de formação do radical dimérico (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kh3<sub>aj</sub>: constante de taxa de formação do radical dimérico ajustada (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kia: constante de taxa da iniciação térmica (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kp: constante de taxa de propagação (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kp<sub>0</sub>: constante de taxa de propagação inicial (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).
- kt: constante de taxa global de terminação (L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>).

- $k_{t0}$ : constante de taxa de terminação inicial ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $k_{tc}$ : constante de taxa de terminação por combinação ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $k_{td}$ : constante de taxa de terminação por desproporcionamento ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $M^*$ ,  $RM$ : radical monomérico ( $\text{mol/L}$ ).  
 $M$ : monômero ( $\text{mol/L}$ ).  
 $M_w$ : peso molecular mássico ( $\text{g/mol}$ ).  
 $M_n$ : peso molecular numérico ( $\text{g/mol}$ ).  
 $MON_x$ : radical monomérico dormente ( $\text{mol/L}$ ).  
 $NO_E$ : agente iniciador-controlador (processo monomolecular) ( $\text{mol/L}$ ).  
 $NO_x$ ,  $NO_x^*$ : agente controlador – radical nítróxico para o processo bimolecular ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P_r$ : polímero com comprimento de cadeia  $r$  ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P_s$ : polímero com comprimento de cadeia  $s$  ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P_{r+s}$ : polímero com comprimento de cadeia  $r+s$  ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P$ ,  $P_r$ : polímero morto ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P_p$ ,  $\tilde{P}_r$ : polímero intermediário com uma ligação peróxido não decomposta ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P_{pp}$ ,  $\tilde{\tilde{P}}_r$ : polímero intermediário com duas ligações peróxidos não decompostas ( $\text{mol/L}$ ).  
 $P_t$ : total de polímeros ( $P$ ,  $P_p$ ,  $P_{pp}$ ) no meio ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R$ : razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$  ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R$ ,  $R^*$ ,  $R_r^*$ : radical polimérico vivo ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R-$ ,  $R-1$ : nível inferior de razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}] = 2,1$ .  
 $R0$ : nível central de razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}] = 2,65$ .  
 $R+$ ,  $R+1$ : nível superior de razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}] = 3,2$ .  
 $R_1$ : radical primário ( $\text{mol/L}$ ).  
 $\tilde{R}_1^*$ : radical primário com uma ligação peróxido não decomposta ( $\text{mol/L}$ ).  
 $RD$ ,  $D^*$ : radical dimérico ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R_i$ : taxa de iniciação ( $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $R_{in}$ ,  $R_{in}^*$ : radical inicial ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R_{inp}$ ,  $\tilde{R}_{in}^*$ : radical inicial com uma ligação peróxido não decomposta ( $\text{mol/L}$ ).  
 $RM$ ,  $M^*$ : radical monomérico ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R_M$ : taxa média da reação de formação do radical dimérico ( $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $R_p$ ,  $\tilde{R}_r^*$ : radical polimérico vivo com uma ligação peróxido não decomposta ( $\text{mol/L}$ ).  
 $R_p$ : taxa de polimerização ( $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).  
 $RON_x$ ,  $R_r ON_x$ : polímero dormente ( $\text{mol/L}$ ).  
 $RON_{xp}$ ,  $\tilde{R}_r ON_x$ : polímero dormente com uma ligação peróxido não decomposta ( $\text{mol/L}$ ).

RONxt: total de polímeros dormentes no meio (mol/L).  
 R<sub>r</sub>: radical livre com comprimento de cadeia r (mol/L).  
 R<sub>s</sub>: radical livre com comprimento de cadeia s (mol/L).  
 R<sub>t</sub>: radicais totais no meio (mol/L).  
 S(n): sensibilidade paramétrica absoluta.  
 S'(n): sensibilidade paramétrica relativa.  
 t<sub>1/2</sub>: tempo de meia vida (s).  
 T<sub>1/2</sub>: temperatura de meia vida (°C).  
 t: tempo para a conversão de 50% (min).  
 T: temperatura (°C).  
 T<sub>-</sub>, T-1: nível inferior de temperatura – 125°C.  
 T<sub>0</sub>: nível central de temperatura – 130°C.  
 T<sub>+</sub>, T+1: nível superior temperatura – 135°C.  
 T<sub>g</sub>: temperatura de transição vítrea do polímero (°C).  
 V: volume reacional (L).  
 X: agente de transferência, molécula pequena, ou conversão do monômero.  
 Y(n): variável dependente.  
 Z: inibidor, impureza (mol/L).

## **Siglas e abreviaturas**

ABS: acrilonitrila butadieno estireno.  
 AIBN: 2,2-azo-iso-butyronitrile.  
 AT-298: radical nítróido da CIBA (processo bimolecular).  
 ATRP: polimerização via radical por transferência de átomo, *atom-transfer radical polymerization*.  
 BHP: terc-butil hidroperóxido.  
 BPO: peróxido de benzoíla.  
 CSA: ácido canforsulfônico.  
 D162: 1,4-di (t-butil-peróxicarbo)ciclohexano.  
 DCP: dicumil peróxido.  
 DHI: iniciador difuncional hipotético com as duas ligações O-O equivalentes à do BPO.  
 DSC: calorimetria diferencial exploratória.  
 DP: grau de polimerização ou *degree of polymerization*.  
 DT: polimerização via transferência degenerativa.  
 EPS: poliestireno expandido.  
 ESR: *electron spin resonance*.  
 FRP: polimerização via radical livre ou *free radical polymerization*.

GL: graus de liberdade.

GPC: cromatografia de permeação em gel ou *gel permeation chromatography*.

HIPS: poliestireno de alto impacto ou *high-impact polystyrene*.

HMW: alto peso molecular ou *high molecular weight*.

L101: 2,5-dimetil-2,5-di(*t*-butilperóxido)hexano.

L256: 2,5-dimetil-2,5-di-(etilhexilperóxi)hexano.

L331: 1,1 di-(*t*-butilperóxi)ciclohexano.

L531: 1,1-di-(*t*-amilperóxido)ciclohexano.

LDPE: polietileno de baixa densidade ou *low-density polyethylene*.

LFRP: polimerização via radical livre controlada ou *living free radical polymerization*.

LMW: baixo peso molecular ou *low molecular weight*.

MW: peso molecular ou *molecular weight (g/mol)*.

MWD: distribuição do peso molecular ou *molecular weight distribution*.

MQ: média quadrática.

MQ<sub>EP</sub>: média quadrática devido ao erro puro.

MQ<sub>FAJ</sub>: média quadrática devido à falta de ajuste.

MQ<sub>r</sub>: média quadrática devido aos resíduos.

MQ<sub>R</sub>: média quadrática devido à regressão.

NMRP: polimerização radical controlada por nitróxidos, *nitroxide-mediated radical polymerization*.

*param*: parâmetro.

*pert*: perturbação do parâmetro.

PDI: polidispersidade, polidispersão ou *polydispersity index*.

PVC: policloreto de vinila.

PS: poliestireno.

PS-TEMPO: iniciador-controlador – polímero dormente com peso molecular <2000 g/mol para iniciar o processo monomolecular do NMRP.

RAFT: polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação, *reversible addition-fragmentation transfer chain*.

RSM: metodologia de superfície de resposta ou *response surface methodology*.

sPS: poliestireno sindiotático.

SQ: soma quadrática.

SQ<sub>R</sub>: soma quadrática devido à regressão.

SQ<sub>T</sub>: soma quadrática total.

SSH: hipótese do estado estacionário ou *steady state hypothesis*.

TBEC: *tert*-butilperóxido-(2-etilhexil)carbonato.

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil.

THF: tetrahidrofurano.

TIPNO: 2,2,5-tri-metil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido.

# Capítulo 1

## Introdução e justificativas

### 1.1) Introdução e aplicações de polímeros controlados

A importância de se produzir polímeros com microestruturas mais definidas é hoje o pilar de muitas investigações científicas. Nos dias atuais, é bem evidenciado que a maioria dos processos de polimerização não produz polímeros uniformes gerando, assim, ao longo do processo, macromoléculas com diferentes comprimentos e pesos. A não-uniformidade da amostra polimérica leva a diversos valores de pesos moleculares, proporcionando a produção de polímeros com propriedades não uniformes, o que torna necessária a caracterização do polímero não só a partir de seus pesos moleculares médios (numérico e mássico), mas também através da distribuição de seu peso molecular (*molecular weight distribution*, MWD). A obtenção de distribuições mais estreitas significa que o polímero apresenta uma variação de peso molecular menor e, portanto o polímero consegue ter uma microestrutura mais definida (Mesa, 2003).

São diversas as aplicações de um polímero com peso molecular controlado (baixa polidispersidade). Copolímeros em bloco baseados em acrilatos e outros monômeros polares têm aplicações como elastômeros termoplásticos polares, similares ao Kraton, marca registrada da Shell. Tais materiais podem ser usados como adesivos e seladores, com aplicações na indústria automotiva, de cabos de fiação, de vestuário, na área médica, na síntese de plásticos moldáveis ao toque, em assentos, e mesmo em brinquedos. Eles podem ser usados como termoplásticos vulcanizantes em impressão flexográfica, em tintas de sinalização, lubrificantes, géis e vernizes. Além disso, eles podem também ter uma aplicação mais sofisticada como material de empacotamento de colunas cromatográficas ou ainda como micro-dosadores de drogas em aparelhos cardiovasculares. Eles também têm potencial para substituir o silicone e o PVC em vários campos. Esses elastômeros controlados ainda apresentam vantagens como alta resistência térmica e a raios UV e ainda não são atacados quimicamente por hidrocarbonetos (Matyjaszewski e Braunecker, 2007).

Copolímeros de bloco anfífilicos com segmentos solúveis em água foram testados com sucesso como surfactantes e são usados como dispersantes de pigmentos, e aditivos em produtos de beleza e saúde. Copolímeros segmentados nanoestruturados têm seu uso promissor como componentes microeletrônicos. Copolímeros do tipo gradiente são usados em aplicações que

variam de surfactantes a materiais absorvedores de vibração mecânica e de som. O uso de polímeros com ramificação controlada permite uma adequação precisa da viscosidade do produto ao ser fundido, na etapa de processamento. Esses polímeros podem ser usados como modificadores de viscosidade de lubrificantes. Quando apresentam ligações cruzadas fracas, resultam em elastômeros super-macios, que têm aplicações variando de lentes intra-oculares até outras aplicações no campo da biomedicina que requerem um material macio e que não agrida órgãos sensíveis, passando por brinquedos sofisticados e componentes eletrônicos delicados que precisem de proteção de um sólido especial. Esses materiais também possuem uma condutividade iônica muito alta em temperatura ambiente (Matyjaszewski e Braunecker, 2007).

A técnica de polimerização controlada pode ser aplicada para sintetizar polímeros com funcionalidades químicas diversas no final de sua cadeia. Poliacrilatos com funcionalidades são excelentes seladores para aplicações em materiais expostos a intempéries, e na indústria automotiva. Essas funcionalidades podem ser usadas em blendas poliméricas. Polímeros multifuncionais de baixo peso molecular são compostos essenciais em vernizes produzidos com baixa quantidade de solvente, visando a redução de compostos orgânicos voláteis, que agridem o meio-ambiente. Também é possível sintetizar vernizes com dois tipos de funcionalidades de tal forma que sejam curados por mecanismos independentes. A incorporação de funcionalidades na estrutura de polímeros vinílicos permite um controle dos processos de degradação e de reciclagem desses polímeros. Nanocompósitos híbridos são usados para se obter uma melhor dispersão de componentes inorgânicos (pigmentos, fuligem, nanotubos de carbono, nanopartículas) ao viabilizar a estabilidade desses fenômenos. Camadas aplicadas de polímeros densos controlados melhoram a lubrificação, retardam a corrosão e facilitam processos de galvanização (Matyjaszewski e Braunecker, 2007).

Outras aplicações potenciais incluem a microeletrônica, litografia, opto-eletrônica, membranas especiais, sensores e componentes para microfluxos. Na área biomédica, há aplicações na engenharia de órgãos e tecidos, dosagem controlada de drogas, e como matrizes suporte para aumentar a atividade de enzimas (Matyjaszewski e Spanswick, 2005).

## **1.2) Surgimento da polimerização via radical livre controlada (NMRP)**

Até meados dos anos 90, a polimerização via radical livre (do inglês *Free Radical Polymerization* - FRP) era um tipo de polimerização que se caracterizava por produzir polímeros com pesos moleculares médios elevados ( $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^6$ ) desde o começo da polimerização, índice de polidispersidade (PDI) típico entre 2 e 5, e larga distribuição de peso molecular. Se fosse necessário produzir um polímero com uma estrutura mais definida, normalmente se optava pela polimerização iônica, que é capaz de produzir polímeros com um peso molecular controlado, PDI próximos de 1,0 (1,1 –1,2) e MWD estreitas.

Contudo, a polimerização iônica, também denominada polimerização controlada ou *living polymerization* (não experimenta terminação ou transferência de cadeia, ou seja, seu mecanismo inclui só as reações de iniciação e propagação) tem como principal desvantagem a necessidade de ser realizada em um meio com alto grau de pureza, na ausência de inibidores, tornando esse processo altamente custoso e pouco prático industrialmente.

Sendo assim, a FRP ainda manteve sua importância por ser o tipo de polimerização mais aplicado na indústria (robusta a impurezas) sendo o seu mecanismo cinético, o qual consta basicamente das reações de iniciação, propagação, terminação e de transferência de cadeia, o mais estudado.

Solomon e Rizzardo (1986) foram os primeiros pesquisadores a usar radicais nitróxidos na polimerização via radical livre, porém sintetizaram apenas polímeros com baixo peso molecular. A partir de 1993, na busca de novos processos, Georges et al. (1993) criam um novo tipo de polimerização via radical livre, que envolve a adição de um agente (radical nitróxido) capaz de produzir polímeros com pesos moleculares que aumentam linearmente com o tempo, com PDI próximo de 1,0 (menor que 1,5) e MWD estreitas. Com esta descoberta, cria-se um novo processo de polimerização via radical livre, que hoje é denominado polimerização via radical livre controlada.

A polimerização via radical livre controlada envolve a adição de um agente capturante, o qual é capaz de produzir uma reação reversível de ativação-desativação, levando a um equilíbrio entre os radicais poliméricos em crescimento e os diferentes tipos de polímeros dormentes. Desta forma, as cadeias experimentam uma série de freqüentes reações de ativação-desativação propagando no primeiro caso, e tornando-se reversivelmente desativadas (dormentes) no segundo caso. Como resultado, as cadeias poliméricas são geradas durante um curto período inicial da reação, após o qual elas crescem homoganeamente ao longo da mesma, obtendo-se assim MWD estreitas. A reação reversível é a encarregada também de reduzir a concentração de radicais poliméricos, o que faz com que as reações de terminação molecular e de transferência sejam diminuídas, possibilitando o controle da microestrutura do polímero. Os processos LFRP combinam as vantagens da química da polimerização via radical livre com as capacidades da polimerização controlada. Desta forma, a importância de estudar mecanismos LFRP é evidente.

Diferentes mecanismos têm sido propostos para representar a LFRP (Butté et al., 2001). Entre eles estão: polimerização radical mediada por nitróxidos (NMRP), polimerização via radical por transferência de átomo (ATRP), polimerização via transferência degenerativa (DT), polimerização via transferência reversível por adição-fragmentação (RAFT). Apesar de existirem diferenças entre os mecanismos cinéticos (Mesa, 2003 e Gonçalves, 2006), o conceito básico é o mesmo: muitas cadeias poliméricas são bloqueadas de forma reversível por um agente capturador. O agente capturador é uma espécie molecular que, de acordo com a sua natureza, reage, controla e identifica o mecanismo LFRP. As cadeias capturadas são usualmente chamadas cadeias dormentes, impossibilitadas de propagar, mas também de terminar. A Figura 1.1 contextualiza o potencial de aplicações de algumas dessas técnicas.

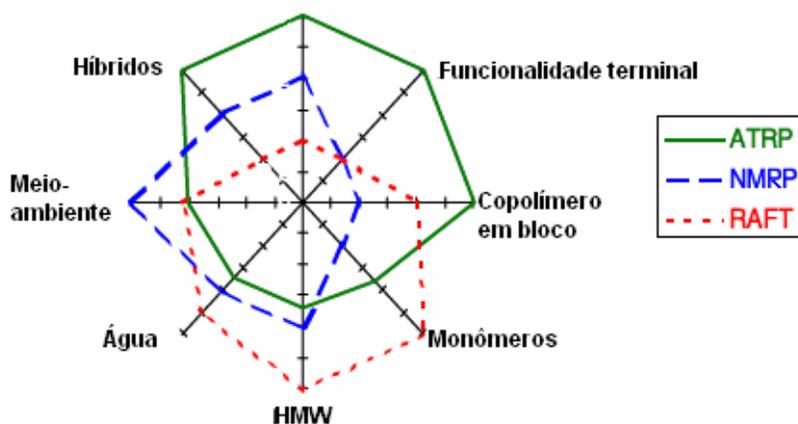


Figura 1.1: Comparação entre técnicas LFRP em função das grandes áreas de aplicação: produção de polímeros de baixo peso molecular (LMW), com funcionalidade de grupos no final da cadeia, copolímero em bloco, variedade de monômeros polimerizáveis, produção de polímeros de alto peso molecular (HMW), polimerização em meio aquoso, fatores ambientais e síntese de materiais híbridos. Adaptada de Matyjaszewski e Braunecker (2007).

Como pode ser observado na Figura 1.1, a técnica NMRP se torna competitiva principalmente em se tratando de polimerização em meio aquoso, de síntese de materiais híbridos (incorporação de inorgânicos e de biomoléculas), da possibilidade de produzir polímeros com uma variação grande de pesos moleculares, aliados a um menor impacto no meio-ambiente.

Apesar dessas vantagens, atualmente um dos grandes desafios na polimerização radical controlada é o aumento da velocidade de reação, em função dos longos períodos em que o polímero encontra-se controlado (dormente), impossibilitado de propagar. Assim, o objetivo geral dessa tese é enfrentar esse desafio ao avaliar o uso de iniciadores difuncionais (capazes de aumentar a taxa de reação) em sistemas NMRP.

Para isso, foi feito um estudo em nível experimental (polimerização em ampolas) e de simulação com o desenvolvimento de modelos determinísticos e empíricos. Experimentalmente, foram avaliadas as massas moleculares e a polidispersidade do poliestireno sintetizado usando o TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinoxil) como controlador através de uma comparação do uso do iniciador difuncional (L531) com iniciadores monofuncionais (BPO e TBEC). Com um planejamento de experimentos, determinou-se a influência da concentração de iniciador, da razão controlador/iniciador, e da temperatura na conversão, nos pesos moleculares e na PDI e chegou-se a um modelo empírico. Foi proposto um mecanismo de reação com a derivação de equações de balanço de massa das espécies químicas e do balanço de momentos para um reator batelada. Fez-se o ajuste do modelo com a estimativa de alguns parâmetros. Finalmente, desenvolveu-se uma análise de sensibilidade (dinâmica) dos parâmetros do modelo.

# Capítulo 2

## Conceitos Gerais sobre Polímeros

Neste capítulo, são abordados alguns conceitos básicos sobre polímeros e técnicas de polimerização, sendo contextualizado o caso do poliestireno. Esta etapa é fundamental para se ter um conhecimento maior sobre sistemas mais complexos, como o NMRP.

### 2.1) Polímeros

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molecular relativa da ordem de  $10^3$  a  $10^6$ , resultantes de reações químicas de polimerização. Os polímeros são macromoléculas cuja estrutura é formada a partir de unidades estruturais menores (os monômeros). Existe uma grande quantidade de tipos de polímeros no mercado, derivados de diferentes compostos químicos. Dependendo de suas propriedades físicas, mecânicas, elétricas, óticas e outras, cada polímero é mais indicado para uma ou mais aplicações. Os polímeros mais consumidos atualmente são o polietileno, poliestireno, polipropileno, poliéster, poliuretanos e poliacetatos. Outras classes de polímeros, como os poliacrilatos, policarbonatos e fluoropolímeros têm tido uso crescente. Vários polímeros são fabricados em menor escala, por terem uma aplicação muito específica ou devido ao seu custo ainda ser alto e, por isso, são chamados de plásticos de engenharia (adaptado de Fernandes e Lona, 2002).

### 2.2) Características e aplicações

O poliestireno (PS) foi o primeiro termoplástico a ser produzido comercialmente em 1930, tornando-se logo uma *commodity*, e cujas aplicações variam com os seguintes tipos de PS (adaptado de Montenegro, 1997):

- i) Resina cristal ou *standard*, de uso geral, cujas características principais são a transparência e a fácil coloração. Os maiores usos são para embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CDs /DVDs;
- ii) Poliestireno expandido ou EPS (mais conhecido no Brasil pela marca comercial Isopor®, da Basf), que é uma espuma rígida obtida através da expansão da resina PS durante sua

polimerização por meio de um agente químico. É utilizado, basicamente, como embalagem protetora e isolante térmico;

iii) Poliestireno de alto impacto (HIPS) que é um PS modificado com elastômeros de polibutadieno. Alguns *grades* desta resina podem competir com alguns plásticos de engenharia, como o ABS (acrilonitrila butadieno estireno), por exemplo, no segmento de pisos, componentes de refrigeradores, lavadoras e televisores.

iv) PS sindiotático (sPS) oriundo de catalisadores de metallocenos: apresentam propriedades bastante vantajosas para a indústria eletroeletrônica.

Alguns polímeros e suas aplicações são mostrados a seguir na Tabela 2.1 (Fernandes e Lona, 2002).

Tabela 2.1: Principais tipos de polímeros e suas aplicações.

<b>Polímeros</b>	<b>Aplicações</b>
Poliétileno	Embalagens, filmes, utensílios e peças diversas
Poliestireno	Embalagens, utensílios domésticos, isolantes térmicos
Poliacetato de vinila	Revestimentos
Polimetacrilato de metila	Tintas, balcões, vitrais
PVC	Tubos e conexões
Teflon	Antiaderente
Poliacrilamida	Lentes de contato
Polipropileno	Embalagens, utensílios, peças diversas, tapetes
Poliéster	Embalagens, filmes, roupas
Poliuretano	Espumas, roupas isolantes
Policarbonato	Lentes oftálmicas
Poliamida	Fibras, embalagens, roupas, carpetes

### 2.3) Definições (Fernandes e Lona, 2002)

Monômero: composto químico cuja polimerização irá gerar uma cadeia de polímero.

Homopolímero: é o polímero que possui na sua estrutura uma única unidade repetitiva, ou seja, uma macromolécula derivada de um único tipo de monômero.

Copolímero: macromolécula que contém unidades repetitivas de dois ou mais tipos de monômeros diferentes em sua estrutura.

Termoplásticos: polímeros que amolecem e podem fluir quando aquecidos ou quando resfriados endurecem e mantêm a forma que é imposta, como é o caso do poliestireno.

Termofixo: polímeros que não podem ser dissolvidos ou aquecidos até altas temperaturas de forma a permitir deformação contínua. Os termoplásticos se tornam termofixos através de *crosslinks*.

*Crosslinks*: ligações químicas cruzadas entre cadeias de polímeros. Muitas cadeias podem se ligar uma nas outras formando uma rede de polímeros.

Grau de polimerização (DP): é o número de unidades monoméricas presentes na molécula do polímero. O grau de polimerização é definido por:

$$DP = \frac{MW_{pol}}{MW_{mon}} \quad (2.1)$$

onde: MW = peso molecular do polímero (pol) e do monômero (mon).

## 2.4) Peso Molecular

Como uma cadeia de polímero é formada pela adição de uma grande quantidade de monômeros durante a polimerização, cadeias com diferentes comprimentos serão formadas e, portanto, uma distribuição de comprimentos de cadeia será obtida. Conseqüentemente, uma distribuição de pesos moleculares também existirá, não sendo possível obter um valor único e definido para o peso molecular do polímero. O peso molecular do polímero deve ser calculado baseado numa média dos pesos moleculares da distribuição como mostra a Figura 2.1:

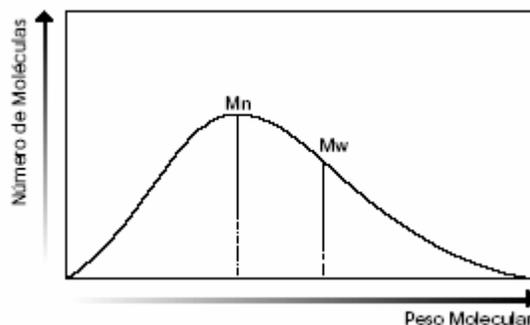


Figura. 2.1: Distribuição de pesos moleculares e representação dos pesos moleculares médios.

As principais medidas do peso molecular médio do polímero são:

**Peso Molecular Médio Numérico (Mn):**

$$M_n = \frac{\text{peso total de polímero}}{\text{número total de moléculas de Polímero}} \quad (2.2)$$

**Peso Molecular Médio Ponderal ou Médio Mássico (Mw):**

$$M_w = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\text{Peso Total}} = \frac{\sum c_i \cdot M_i}{\sum c_i} = \sum w_i M_i \quad (2.3)$$

Onde:

$c_i$ : peso total das moléculas de comprimento de cadeia  $i$ .

$M_i$ : peso do polímero de comprimento de cadeia  $i$ .

$w_i$ : fração mássica das moléculas de comprimento  $i$ .

**Polidispersidade ou Índice de polidispersidade (PDI):**

Além dos pesos moleculares médios, a amplitude da distribuição de pesos moleculares pode ser caracterizada pela polidispersidade do polímero, ou seja, quanto mais homogêneas são as cadeias formadas, não importando a ordem de grandeza de  $M_w$  e  $M_n$ , mais o valor de PDI tende a 1,0:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.4)$$

As propriedades mecânicas e o comportamento do polímero são altamente dependentes do tamanho médio e da distribuição de comprimentos das cadeias. Embora a estrutura química do polímero seja igual, pesos moleculares diferentes podem mudar completamente as propriedades do polímero, e por isso, os polímeros são caracterizados principalmente por seu peso molecular. Tanto o peso molecular quanto a sua distribuição são determinados pelas condições operacionais da reação, isto é, diferentes condições operacionais produzirão polímeros com diferentes pesos moleculares médios.

Pelo fato dos polímeros terem grandes competições no mercado industrial, é bastante importante ter habilidade de poder controlar o peso molecular do polímero durante sua produção e

o entendimento de como o peso molecular influencia nas propriedades finais do polímero (adaptado de Fernandes e Lona, 2002).

## **2.5) Classificação do polímero**

Além do peso molecular médio, a arquitetura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero e, portanto devem ser entendidas.

Em relação ao número de unidades estruturais presentes no polímero, eles podem ser classificados em homopolímero e copolímero e, quanto sua estrutura molecular, podem ser: polímero linear, polímero ramificado e polímero em rede.

Nos polímero lineares, cada monômero é ligado somente a outros dois monômeros, existindo a possibilidade de ramificações pequenas que são parte da estrutura do próprio monômero. Exemplos: poliestireno e polimetacrilato de metila. Nos polímeros ramificados, um monômero pode ser ligar a mais de dois outros monômeros, sendo que as ramificações não são da estrutura do próprio monômero. Como por exemplo, temos o poliacetato de vinila e o polietileno. Nos polímero em rede (*crosslinked*), as ramificações se interconectam formando um material com peso molecular infinito. Um polímero é considerado de peso molecular infinito quando seu valor é maior do que o peso molecular que os equipamentos de análise conseguem medir (Fernandes e Lona, 2002).

## **2.6) Processos de polimerização**

### **Polimerização em massa (*bulk*)**

É o método mais simples e direto de polimerização sendo uma das técnicas mais empregadas para a produção industrial de poliestireno.

O processo consiste em aquecer o monômero em um reator (ou molde) na presença de um iniciador, e em alguns casos, de um composto capaz de controlar o peso molecular do polímero (agente de transferência de cadeia). Nesta polimerização, não há adição de solvente, ou seja, o solvente do processo é o próprio monômero, sendo uma técnica ideal para obter polímeros puros com  $M_w$  elevado. Embora a técnica seja simples, vários problemas ocorrem neste tipo de processo, principalmente devido à alta viscosidade. Conforme a conversão aumenta, a viscosidade aumenta, dificultando a movimentação das moléculas dentro do reator, afetando o curso da polimerização. Além disso, a polimerização é, em geral, altamente exotérmica, e os polímeros possuem coeficientes de transferência de calor baixos. Como a alta viscosidade limita a transferência de calor por convecção, a remoção do calor gerado pela reação se torna muito difícil, podendo resultar no aumento da temperatura no reator e em casos extremos, na perda do reator e

do polímero produzido. Para evitar esses problemas, a polimerização em massa deve ser conduzida a baixas temperaturas e a baixas concentrações de iniciador, de forma a ter um melhor controle da polimerização. Entretanto, isso implicará em tempos de polimerizações maiores. A polimerização em massa pode ser feita em reatores batelada e semi-batelada (Fernandes e Lona, 2002).

### **Polimerização em solução**

Na polimerização em solução usa-se além do monômero e iniciador um solvente para o monômero. O solvente é escolhido de forma que o monômero possa se dissolver totalmente nele. O solvente aumenta o coeficiente de transferência de calor do sistema e diminui a viscosidade, o que reduz a limitação difusional no sistema reacional. Entretanto, a adição do solvente junto ao monômero gera algumas desvantagens: o uso de grandes quantidades de solventes requer maior cuidado quanto à segurança; etapas adicionais no processo são necessárias para separar o polímero do meio reacional; nem sempre é possível remover todo o solvente do polímero; existem restrições quanto à aplicação do polímero formado (por exemplo: o polímero não poderá ser utilizado como embalagem de produto alimentício); e há uma diminuição na produtividade por volume de reator.

A polimerização em solução pode ser feita em batelada, semi-batelada, tanque agitado contínuo e tubular. Esta técnica é adequada para obter  $M_w$  com valores menores do que os valores obtidos com a técnica de polimerização em massa (Fernandes e Lona, 2002). Também é empregada industrialmente para a síntese do poliestireno.

### **Polimerização em emulsão**

Nesta técnica usa-se iniciador, monômero, solvente e emulsificante. O solvente mais utilizado é a água. Diferente da técnica de polimerização em solução, o monômero e o polímero são insolúveis no solvente. Desta forma, haverá a formação da fase solvente, da fase monômero e da fase polímero. O emulsificante é adicionado para estabilizar a fase polímero e a fase monômero, que estarão na forma de pequenas partículas (ou gotas). O monômero, sendo parcialmente solúvel no polímero, vai migrar da gota de monômero para a partícula de polímero durante a reação. Todo o monômero é consumido no final da reação e sobram no reator a fase polímero e a fase solvente. Esta técnica apresenta as seguintes vantagens: o solvente não contamina o polímero; a viscosidade do sistema é baixa e a remoção de calor gerado pela reação é mais eficaz (Fernandes e Lona, 2002). Industrialmente, esse processo é o mais utilizado para a produção de *grades* especiais de poliestireno.

## 2.7) Mecanismo de reação via radical livre

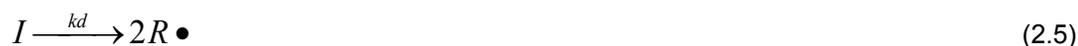
Esta Seção 2.7, adaptada de Fernandes e Lona (2002), mostra o mecanismo de reação básico dos polímeros formados por poliadição e iniciados pela ação de radicais livres. Como no ciclo de vida dos seres vivos, os polímeros também nascem, crescem e morrem. Traduzindo para a linguagem usada em polimerização eles passam pelos estágios de iniciação, propagação e terminação.

Estas são as etapas básicas pelas quais os polímeros passam, entretanto, outras reações podem ocorrer entre os radicais livres e os outros elementos presentes no meio reacional (monômeros, solvente, agentes de transferência de cadeia, polímeros, impurezas).

### 2.7.1) Iniciação

A etapa de iniciação é responsável pela formação dos radicais livres que irão crescer e se tornar moléculas de polímero, ou seja, é a etapa encarregada de gerar radicais continuamente durante o processo de polimerização. Portanto, é uma etapa muito importante do processo, pois será determinante no número de moléculas de polímero que será formado e também refletirá no peso molecular médio do polímero.

Na iniciação, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois (ou mais) radicais livres. Nas fórmulas, o  $\bullet$  representa um elétron.



Onde:

I: iniciador.

R: radical livre.

kd: constante da taxa de decomposição do iniciador.

Estes radicais livres, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômeros presentes no meio reacional.



Onde:

M: monômero.

R<sub>1</sub>: radical livre com comprimento de cadeia = 1.

O número de moléculas de polímero formado é proporcional à taxa de iniciação e, quanto maior a taxa, mais moléculas serão formadas. Uma maior quantidade de radicais livres presentes no meio reacional significa uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior número de radicais consumindo monômero. Se existe uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, então as moléculas de monômeros disponíveis serão divididas entre um maior número de radicais e conseqüentemente, o peso molecular do polímero será menor.

Existem três tipos de iniciação: química, térmica e por radiação. Na iniciação química, uma molécula de iniciador se decompõe formando dois ou mais radicais livres. Na iniciação térmica, quando em altas temperaturas, os monômeros reagem entre si para formar radicais livres. A iniciação térmica é uma reação própria do estireno e é obtida a uma temperatura acima de 100°C, onde existe a decomposição térmica do monômero a radicais livres. Na iniciação por radiação, o meio reacional é exposto a raios UV, raios gama ou raios elétricos, que fornecerão energia suficiente para um iniciador ou monômero formar um radical livre.

Os fatores que influenciam na taxa de iniciação são: tipo de iniciação (química, térmica ou radiativa), concentração de iniciador ou intensidade de radiação e temperatura.

### 2.7.2) Propagação

Na etapa de propagação, os radicais reagem com as moléculas de monômero fazendo com que o comprimento da cadeia do radical livre aumente.

Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômeros, fazendo com que a cadeia de radical livre cresça. Esta é a etapa responsável pelo crescimento da cadeia polimérica.



Onde:

$R_r$ : radical livre com comprimento de cadeia = r.

$R_{r+1}$ : radical livre com comprimento de cadeia = r+1.

A taxa de propagação, ou taxa de polimerização ( $R_p$ ) será proporcional à taxa de consumo de monômero e proporcional à taxa de produção de polímero.

A reação de propagação consiste da reação de um monômero com um radical livre e, portanto, dependerá da concentração destes dois elementos no meio reacional.

$$R_p = +k_p[M].[R\bullet] \quad (2.8)$$

Onde:

$k_p$ : constante de propagação.

$R_p$ : taxa de polimerização.

$[M]$ : concentração de monômero.

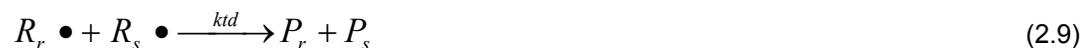
$[R\bullet]$ : concentração de radicais livres.

Os radicais livres são criados pela reação de iniciação e desaparecem devido à reação de terminação. A taxa de propagação não altera o número de radicais livres.

### 2.7.3) Terminação

A forma mais simples de terminação nas reações de polimerização é a terminação bimolecular, na qual dois radicais se encontram e reagem formando uma ou duas moléculas de polímero.

A propagação da cadeia do radical livre continua até que dois radicais se encontrem e reajam entre si, terminando com o crescimento das duas cadeias de radicais livres (terminação) e formando uma ou duas moléculas de polímero. Existem duas formas de terminação da cadeia polimérica: terminação por desproporcionamento (Equação 2.9) e terminação por combinação (Equação 2.10).



Onde:

$P_r$ : polímero com comprimento de cadeia = r.

$P_s$ : polímero com comprimento de cadeia = s.

$P_{r+s}$ : polímero com comprimento de cadeia = r+s.

Na terminação por combinação, dois radicais reagem formando uma ligação simples nas posições onde se encontravam os radicais. Como resultado da reação haverá a formação de uma única molécula de polímero. A terminação por combinação é uma reação típica dos estirênicos.

Na terminação por desproporcionamento (Figura 2.2), um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical livre ficará temporariamente com dois radicais na

molécula, que se unem e formam uma ligação dupla terminal. A terminação por desproporcionamento é uma reação típica dos acrilatos.

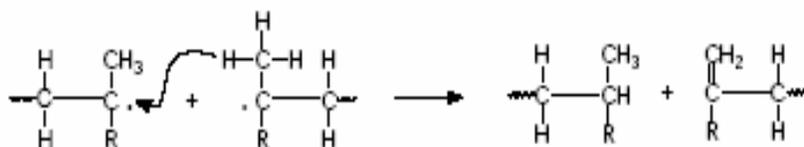


Figura 2.2: Terminação por desproporcionamento

A constante global de terminação ( $k_t$ ) será a soma das constantes de terminação por combinação e por desproporcionamento. Temperaturas mais altas favorecem a terminação por desproporcionamento, pois a liberação de um átomo de hidrogênio de uma molécula para outra é facilitada.

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.11)$$

Onde:

$k_{tc}$  : constante de terminação por combinação

$k_{td}$  : constante de terminação por desproporcionamento

A constante de terminação é dependente do tamanho da cadeia do radical. Conforme a conversão de monômero aumenta, maior será a quantidade de moléculas de polímero presente no meio reacional. Esta maior concentração de polímero na mistura diminui o espaço disponível para a movimentação dos radicais, dificultando o encontro de dois radicais para haver a terminação. Conseqüentemente, a taxa de terminação diminui em muitas ordens de grandeza (entre  $10^5$  e  $10^8$  vezes).

#### 2.7.4) Transferência de cadeia para pequenas moléculas

Nestas reações de transferência de cadeia, o radical em crescimento reage com uma molécula pequena, que pode ser monômero, iniciador, inibidor, agente de transferência, solvente e impurezas. A transferência de cadeia ocorre quando o radical abstrai um hidrogênio instável de uma molécula pequena presente no meio reacional. Esta reação de transferência termina com o crescimento da cadeia e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve seu hidrogênio abstraído. Este novo centro ativo pode se propagar formando uma nova molécula de polímero. As reações de transferência podem ser representadas como:



Onde:

$X$  : molécula pequena.

$k_{fx}$ : constante de transferência de cadeia para  $X$ .

$k_p''$ : constante de reiniciação.

Estas reações não afetam a taxa de polimerização ou a taxa de consumo do monômero, se as reações forem quimicamente controladas, porém, se as reações forem controladas pela difusão, as reações de transferência de cadeia para pequenas moléculas reduzem o tamanho dos radicais poliméricos (diminui o peso molecular) e aumenta a taxa de terminação bimolecular, podendo aumentar drasticamente a polidispersidade.

## 2.8) Efeito difusional na polimerização via radical livre

### 2.8.1) Introdução

Antes que dois radicais livres reajam, terminando o crescimento da cadeia, eles radicais terão que passar por duas etapas: primeiro ambos os radicais devem se difundir um para perto do outro e depois eles devem alinhar seus centros ativos para que a reação possa ocorrer. A primeira etapa é denominada de difusão translacional e a segunda etapa é denominada difusão segmental.

Quando a concentração de polímero é pequena, as cadeias de radicais se movem facilmente pelo meio reacional e, portanto, o processo de terminação é controlado pela difusão segmental. Pode-se então dizer que existe um controle químico da reação.

Conforme a concentração de polímero aumenta, as cadeias de radicais terão uma maior dificuldade de se movimentar por entre as outras cadeias de polímero até encontrar um radical com o qual possa reagir, e a difusão translacional irá começar a controlar o processo. Portanto, o encontro e conseqüente terminação de radicais se tornam mais difíceis e a taxa de terminação diminui.

No final da polimerização, quando a conversão é ainda mais alta, o espaço livre para a movimentação do monômero fica muito limitado e a taxa de propagação diminui devido à dificuldade do monômero chegar até o centro ativo do radical.

### 2.8.2) Controle difusional

A reação de polimerização pode começar a ser controlada pela difusão dos radicais logo no início da polimerização (10-15% de conversão), quando os radicais começam a sentir dificuldade em se movimentar por entre as macromoléculas presentes no meio reacional. A reação de terminação irá diminuir sensivelmente acarretando num efeito inverso na taxa de polimerização, que aumentará rapidamente, causando uma grande autoaceleração da reação. Quando a propagação se torna controlada pela difusão, a taxa de propagação diminui podendo chegar a zero próximo da conversão limite.

Em reações ocorrendo a temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea do polímero ( $T_g$ ), uma transição para o estado vítreo irá ocorrer com o monômero atuando como um plastificante, levando a taxa de propagação a zero (efeito vítreo). Neste caso, uma conversão limite é atingida num patamar abaixo de 100% de conversão do monômero.

A taxa de polimerização é dependente das taxas de iniciação e de terminação. As taxas de iniciação e propagação permanecem razoavelmente constantes durante toda a reação e como a taxa de terminação cai, a quantidade de radicais livres no meio reacional irá aumentar, aumentando a taxa de reação.

#### Efeito do controle difusional no peso molecular

A variação nas taxas de terminação (principalmente) e propagação irá afetar o peso molecular do polímero sendo produzido no transcorrer da reação. Analisando a equação do comprimento de cadeia cinético,  $v$  (Equação 2.14, Fernandes e Lona, 2002), podemos perceber que a diminuição na taxa de terminação irá aumentar o comprimento de cadeia do polímero e conseqüentemente haverá a produção de polímeros com pesos moleculares maiores. Quando a taxa de propagação diminui no final da polimerização haverá uma pequena diminuição no peso molecular do polímero sendo formado naquele momento.

$$v = \frac{k_p \cdot [M]}{(R_i \cdot k_t)^{0,5}} \quad (2.14)$$

Onde:

$k_p$ : constante de propagação.

$k_t$ : constante de terminação.

$R_i$ : taxa de iniciação.

$v$ : comprimento de cadeia cinético.

### Efeito do controle difusional na distribuição do peso molecular

A variação do peso molecular no decorrer da polimerização alarga a distribuição de pesos moleculares e a deixa bimodal, devido à produção de um peso molecular baixo no início da reação e de um peso molecular alto no final da reação. A Figura 2.3 (Fernandes e Lona, 2002) mostra a variação na distribuição de pesos moleculares no decorrer da polimerização.

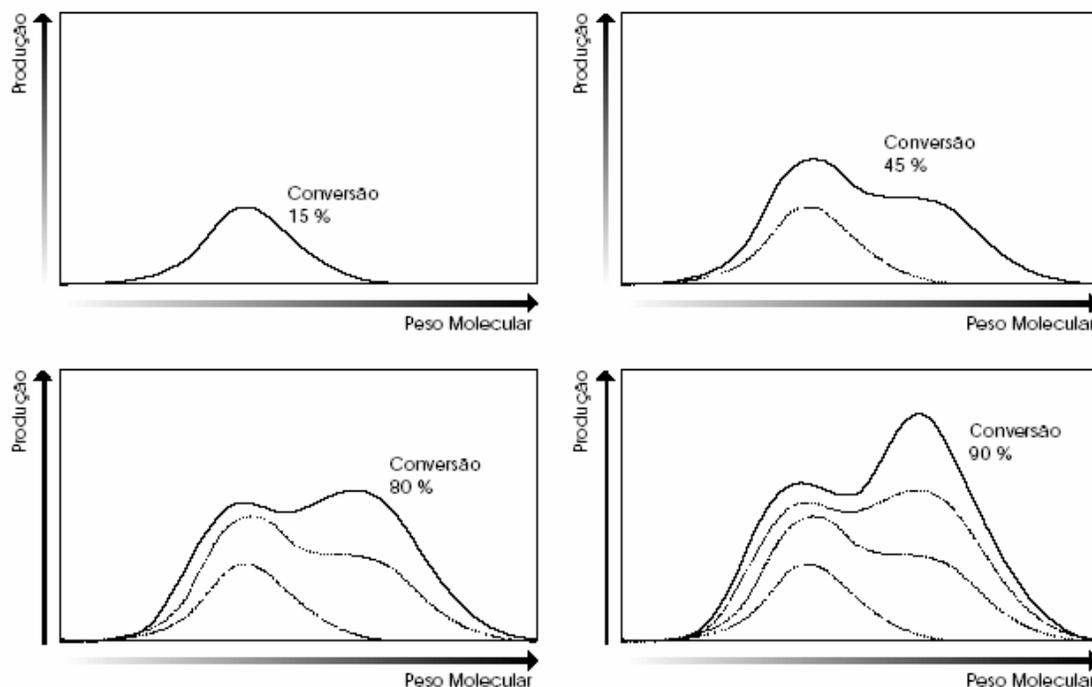


Figura 2.3. Desenvolvimento da distribuição de pesos moleculares ao longo da reação (Fernandes e Lona, 2002).

#### 2.8.3) Autoaceleração (efeito gel)

Existe um valor de conversão para o qual a taxa de terminação se torna controlada pela difusão, fazendo com que a taxa de terminação global diminua com o aumento da taxa de reação e do grau de polimerização instantâneo. A conversão na qual a terminação se torna controlada pela difusão depende do peso molecular dos radicais e do peso molecular médio acumulado do polímero.

Quando a reação passa a ser controlada pela difusão translacional, ocorre um fenômeno conhecido como autoaceleração ou efeito gel (*gel effect*), que é causado pela diminuição da taxa de terminação. Este fenômeno aumenta a concentração de radicais livres e consequentemente aumenta a taxa de polimerização.

Como mostrado anteriormente, a taxa de terminação diminui devido ao aumento da conversão. A variação na taxa de terminação pode ser representada por:

$$k_t = k_{t_0} \cdot g_t \quad (2.15)$$

Onde:

$k_t$  constante de terminação.

$k_{t_0}$  constante de terminação inicial.

$g_t$  correção para levar em conta o efeito gel obtida por inúmeras correlações.

#### 2.8.4) Efeito vítreo (*glass effect*)

A conversão na qual a propagação se torna controlada pela difusão ocorre quando o volume livre do sistema é menor do que o volume livre crítico de propagação. Quando o volume livre é muito pequeno, as moléculas de monômero se tornam controladas pela difusão e a taxa de propagação diminui. Isto ocorre em polimerizações nas quais a temperatura do meio reacional esteja abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero. Conforme a conversão aumenta, a temperatura de transição vítrea da mistura (polímero/monômero) também aumenta até quando a temperatura de transição vítrea da mistura for igual à temperatura de polimerização, resultando no estado vítreo. Pode-se dizer que o estado vítreo ocorre quando uma conversão alta é atingida. A variação na taxa de propagação pode ser representada por:

$$k_p = k_{p_0} \cdot g_p \quad (2.16)$$

Onde:

$k_p$  constante de propagação.

$k_{p_0}$  constante de propagação inicial.

$g_p$  correção para o efeito vítreo .

#### 2.8.5) Efeito gaiola (*cage effect*)

Quando o iniciador se decompõe, ele fica preso em uma pequena "gaiola" formada pelo solvente ou pelo polímero. Se o radical não conseguir escapar da "gaiola" e encontrar um monômero para iniciar a propagação, o radical pode se recombinar com o outro radical formado pela decomposição do iniciador e se tornar inativo. Em altas conversões (maiores do que 85%), a grande quantidade de polímero no meio aumenta a dificuldade do iniciador escapar de sua

"gaiola", fazendo com que a eficiência do iniciador diminua. Portanto, este efeito difusional controla a eficiência do iniciador e a etapa de iniciação.

Em geral, o efeito gaiola ocorre junto com o efeito vítreo, pois o tamanho da molécula de iniciador é semelhante ao tamanho do monômero.

## **2.9) Conclusão**

Conceitos básicos sobre polímeros e engenharia de polimerização foram revisados. Ficou evidenciada a complexidade pertinente a processos de polimerização via radical livre. Com base nas condições de reação intrínsecas à técnica NMRP, ignorar-se-á a existência de não idealidades representadas por efeitos difusionais, como será discutido na Seção 4.2.4.

# Capítulo 3

## Revisão bibliográfica

Neste capítulo, foi feita uma revisão bibliográfica sobre polimerização NMRP com iniciadores monofuncionais, envolvendo dois processos: monomolecular e bimolecular. Além disso, fez-se uma revisão abrangendo conceitos sobre iniciadores difuncionais e seu uso em polimerização via radical livre convencional.

### 3.1) Polimerização radical controlada por nitróxidos (NMRP)

NMRP é uma polimerização via radical livre controlada que envolve a adição de um radical nitróxido estável, normalmente o 2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinoxil (denominado TEMPO, ver Figura 3.1) para capturar as cadeias em crescimento ou em propagação (Butté et al., 1999a,b). Foi o primeiro mecanismo LFRP a ser descoberto (Georges et al., 1993). Os trabalhos em polimerização NMRP envolvendo a síntese e aplicação de novos tipos de radicais nitróxidos, muitos deles derivados do TEMPO, foram extensamente revisados por Hawker (2002) e Matyjaszewski e Braunecker (2007).

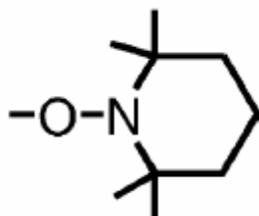


Figura 3.1: Fórmula estrutural do TEMPO (2,2,6,6, tetrametil-1-piperidinoxil).

As principais características desse tipo de polimerização são a obtenção de: taxas de polimerização independentes da concentração do iniciador TEMPO/alquociamina (processo monomolecular) e de ordem um em relação ao monômero; de pesos moleculares controlados em torno de  $M_n = 20\ 000 - 30\ 000$  e que apresentam uma dependência linear com a conversão; de polidispersidades em torno de 1,3, mas que variam com a conversão e pesos moleculares; e de concentração de TEMPO não reagidos após a polimerização dentro da faixa de 0,1 – 1% da concentração inicial de TEMPO (Veregin et al., 1996; Fukuda e Terauchi, 1996).

A reação de ativação-desativação, ponto chave para o entendimento do processo NMRP, pode ser representada de acordo com a Equação 3.1.



onde:

$R^{\bullet}$  = Concentração de radicais poliméricos vivos.

$NOx^{\bullet}$  = Concentração de radicais nítróxido.

$RON_x$  = Concentração de espécies poliméricas dormentes (alquociaminas dormentes).

$k_{da}$  = Constante de desativação da reação de ativação-desativação.

$k_a$  = Constante de ativação da reação de ativação-desativação.

Esta reação é responsável pelos seguintes efeitos:

- A terminação bi-molecular é mínima;
- A cadeia em crescimento é mantida em períodos alternados como cadeia dormente e cadeia ativa. Quando está como cadeia ativa, ela adiciona monômeros até voltar a ser dormente;
- As cadeias crescem a uma taxa média, permitindo uma uniformidade no comprimento da cadeia.

Quanto à adição do radical nítróxido, ela pode ser realizada por dois processos: processo bimolecular e processo monomolecular (Bonilla et al., 2002). No primeiro, a etapa de iniciação é obtida a partir de um iniciador químico (iniciadores convencionais utilizados no processo FRP), o qual é adicionado ao monômero junto com um radical nítróxido estável no processo para formar espécies alquociaminas dormentes. No segundo processo, a etapa de iniciação é obtida pela ruptura homolítica do iniciador (ou agente iniciador-controlador) o qual se decompõe em radicais nítróxidos e em centros radicais iniciais. O iniciador ou agente iniciador-controlador do processo monomolecular é chamado por alguns autores como alquociamina (Zhang e Ray, 2002) e por outros como PS-TEMPO (Fukuda et al., 1996). Este iniciador (alquociamina ou PS-TEMPO) é obtido por um processo de pré-polimerização, no qual são misturados um monômero (neste caso, estireno), um iniciador convencional (BPO ou AIBN), e um radical nítróxido (neste caso, TEMPO) a uma temperatura de 85-95°C (Fukuda et al., 1996).

Como não foi encontrado em literatura aberta nenhum artigo que tratasse de polimerização NMRP utilizando-se iniciadores difuncionais, optou-se revisar estudos acerca do processo NMRP usando iniciadores monofuncionais.

Primeiramente, foi feita uma breve revisão bibliográfica envolvendo autores que utilizam o processo monomolecular, com destaque para o pioneirismo de Fukuda et al. que, em 1996, realizaram estudos acerca da influência da concentração de radicais TEMPO na taxa de

polimerização do estireno. Eles concluíram que a taxa de polimerização para um processo NMRP não depende da concentração de PS-TEMPO. Com isso, foi possível indicar as condições ótimas para o processo NMRP, que devem ser aquelas nas quais se propicia uma quantidade constante de radicais iniciais ao longo da reação, com o objetivo de contrapor a perda de radicais poliméricos que ocorrem por terminação irreversível e pela combinação reversível entre radicais poliméricos e radicais nitróxidos. Além disso, eles evidenciaram que ao utilizarem o iniciador-controlador PS-TEMPO, a conversão atingida foi bem próxima àquela obtida pela autopolimerização de estireno.

Greszta e Matyjaszewski (1996) propuseram um mecanismo cinético para o processo NMRP (monomolecular), usando PS-TEMPO como iniciador-controlador a uma temperatura de 120°C. Com este estudo, eles concluíram que ocorre uma ruptura homolítica reversível do PS-TEMPO e, como consequência, formam-se os radicais iniciais para o processo NMRP. Outra fonte de radicais iniciais considerada é a iniciação térmica. Eles obtiveram taxas de reações bem próximas tanto ao utilizarem o controlador TEMPO quanto ao fazerem a autopolimerização do estireno. Diante disso, eles alegaram que o número total de cadeias é igual ao número de moléculas de alquociamina, mas que os radicais vivos são produzidos principalmente pela auto-iniciação, ou seja, a iniciação térmica é responsável pela manter a taxa de polimerização em um nível aceitável. A quebra reversível das alquociaminas (PS-TEMPO) é bastante importante, pois leva a uma redução da polidispersidade e à síntese de polímeros com estrutura bem definida. Como a concentração de radicais em processos NMRP é baixa, eles alegaram que a terminação por combinação também é bastante baixa. Concluíram que a transferência para o monômero ocorre de forma significativa a altas temperaturas, especialmente na síntese de polímeros com altos pesos moleculares. A decomposição das alquociaminas afeta fortemente a polidispersidade e a cinética para conversões elevadas. Numa conversão de 60%, 20% das alquociminas estão decompostas e numa conversão de 80%, esse valor é de 50% de alquociaminas decompostas.

Torkelson et al. (2003) estudaram as limitações no processo NMRP em relação ao efeito da concentração do iniciador-controlador na concentração de radicais vivos e na polidispersidade. Eles não conseguiram sintetizar poliestireno com alto peso molecular e polidispersidade baixa através da redução da concentração de iniciador. Os autores relataram que a autopolimerização do estireno não deve ser desconsiderada ao se fazer a reação a altas temperaturas.

Broadbelt et al. (2003) modelaram o processo NMRP monomolecular e concluíram que o modelo ajustou melhor aos dados experimentais ao se considerar no mecanismo proposto a iniciação térmica do estireno. Além disso, os autores investigaram o efeito das reações de transferência de cadeia para polímero e reação entre o radical nitróxido e o radical polimérico para formar a hidroxiamina, e concluíram que tais reações podem ser negligenciadas, para as condições de reação estudadas (temperatura baixa de 87 °C e concentrações de iniciador-controlador na faixa de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  mol/L).

Schulte et al. (2004) analisaram o efeito da variação da concentração de alquociamina na conversão e na polidispersidade na polimerização via radical livre controlada de estireno mediada

por nitróxido. Para isso, utilizaram quatro diferentes tipos de alquociaminas. A partir deste estudo, eles concluíram que, ao usar uma alquociamina com constante da reação de equilíbrio pequena, como styryl-TEMPO, a conversão passou a ser controlada pela autopolimerização de estireno. Quanto às outras três alquociaminas, obtiveram conversões mais altas ao aumentar a concentração das mesmas, quando comparada à conversão obtida pelo autopolimerização. Eles sintetizaram polímeros com conversões altas, o que também levou à obtenção de polidispersidades baixas. Além disso, evidenciaram que as conversões obtidas para altas concentrações de alquociaminas variaram muito pouco, para todas as alquociaminas analisadas.

Díaz-Camacho et al. (2004) estudaram a influência das condições de adição do iniciador AIBN na polimerização de estireno controlada por nitróxido. Assim, eles provaram que a taxa de polimerização pôde ser fortemente alterada ao se adicionar pequenas quantidades do AIBN ao longo da reação, sem perder as características *living* da polimerização (pesos moleculares mais baixos e linearmente dependentes da conversão) e mantendo polidispersidades bem próximas àquelas obtidas pelo processo convencional.

Alguns autores utilizam o processo bimolecular de adição do nitróxido, tais como Georges et al. que, em 1993, realizaram com sucesso o primeiro estudo experimental do processo NMRP. Observaram que polidispersidades estreitas foram obtidas logo no início da reação, atribuídas ao fato das cadeias poliméricas terem sido iniciadas todas ao mesmo tempo. Além disso, relataram uma polidispersidade constante e estreita ao longo da reação (característica *living*), mesmo para conversões elevadas. Destacaram ainda que o peso molecular aumentou linearmente com a conversão, atingindo valores de 150 000 g/mol. Realizando estudos da copolimerização do estireno com BPO e TEMPO, sintetizaram copolímero cujo PDI foi de cerca de 1,4. A partir desse estudo, relataram que a razão TEMPO/BPO afetou a taxa de reação e que a polidispersidade pode ser afetada pela eficiência de decomposição do iniciador.

Georges et al. (1993) através da técnica ESR (*Electron Spin Resonance*) estudaram a concentração de radical TEMPO ao longo do tempo para entenderem a obtenção de polímeros com polidispersidades baixas e altos pesos moleculares. Contudo, esse estudo sugeriu que o TEMPO afeta a decomposição do BPO ao criar uma reação paralela à ativação térmica convencional do BPO, gerando mais radicais iniciais, o que levaria a uma diminuição nos pesos moleculares.

Veregin et al. (1995) estudaram a polimerização radical mediada por nitróxido (NMRP) usando BPO como iniciador e TEMPO como controlador a uma temperatura de 135°C. Eles sintetizaram polímeros cujas polidispersidades foram menores que 1,3, para todas as condições de reação estudadas. Eles também avaliaram a influência da taxa de quebra da ligação nitróxido-polímero dormente na cinética de polimerização. Primeiramente, eles prepararam um composto contendo apenas uma unidade de estireno terminado, apresentando em uma extremidade o radical do iniciador BPO e na outra extremidade, o radical nitróxido proveniente do radical TEMPO.

Através de análises no ESR, eles chegaram à conclusão de que o equilíbrio e, portanto a taxa de reação e polidispersidade, são influenciados pela quebra da ligação específica polímero-nitróxido.

Veregin et al. (1996a) analisaram o efeito do excesso de radical nitróxido na cinética da polimerização através das técnicas de ESR para a estimativa da concentração de radicais TEMPO livres durante toda a reação, e de análises em GPC para a obtenção das distribuições de peso molecular. As polimerizações mostraram um aumento linear do peso molecular com a conversão até altas conversões e polidispersidade estreita ( $<1,4$ ) para as duas razões TEMPO:BPO de 1,1 e 1,3 e para as temperaturas de 115, 125 e 135 °C. Além disso, eles observaram um tempo de indução para a conversão para temperaturas baixas (115 °C), o que não pôde ser simplesmente explicado por taxas de iniciação baixas em temperaturas baixas. A principal causa à qual os autores alegam este período de indução é que a taxa de liberação de radicais nitróxido por cadeias pequenas (no início da reação) é menor que a taxa de liberação por cadeias maiores. Finalmente, eles relataram que um aumento na concentração inicial de TEMPO provocou uma grande diminuição na taxa de polimerização, o que está consistente com o mecanismo cinético usado; e que houve uma diminuição na polidispersidade, fato posteriormente atribuído a uma maior taxa de troca entre as cadeias dormentes e ativas.

Veregin et al. (1996b) derivaram uma solução geral para cálculo das distribuições dos pesos moleculares em função da conversão. Com esse estudo, eles concluíram que a polidispersidade no processo NMRP usando TEMPO é influenciada pela taxa de troca entre as cadeias em crescimento e as dormentes. Assim, ao se aumentar essa taxa de troca, as cadeias vivas tendem a experimentar condições mais parecidas ao longo de toda a reação de uma forma mais uniforme, levando a um estreitamento da polidispersidade. Devido ao ótimo ajuste do modelo aos dados experimentais, eles concluíram que as etapas de iniciação e de terminação (não inclusas no modelo) não influenciaram no cálculo da polidispersidade em função da conversão. Para conversões elevadas, nas quais a taxa de polimerização é alta, pode haver terminação irreversível, além de alguma contribuição da autopolimerização.

Bonila et al. (2002) propuseram um modelo cinético para a polimerização radical livre mediada por nitróxido para ambos os processos, monomolecular e bimolecular. Apesar ter sido desenvolvido apenas para a temperatura de 130°C, esse modelo é bastante útil, já que foi capaz simular os dois processos. O radical nitróxido utilizado para o processo bimolecular foi o AT-298 que apresenta comportamento semelhante ao TEMPO. Para a polimerização do estireno, a concentração de AT-298 foi de 1mol% com uma razão AT-298/BPO de 1,3. Ao simular o sistema reacional com o modelo proposto, perceberam que houve um tempo de indução nos gráficos de conversão versus tempo, devido ao período necessário para que o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes fosse atingido. Porém, experimentalmente, não foi possível detectar esse tempo de indução. Ao analisarem virtualmente a concentração de radicais nitróxido, concluíram que houve uma grande quantidade desses radicais gerados logo no início da reação, o que pode levar a uma influência na taxa de polimerização devido a um tempo necessário para atingir o

equilíbrio químico. Eles observaram também que o consumo de radicais nitróxidos apresenta um efeito negativo na concentração das espécies vivas. Depois de atingido o equilíbrio, a concentração de radicais nitróxidos se estabilizou. Após algum tempo de reação, a terminação bimolecular passou a ter um pequeno efeito no aumento da concentração de radicais nitróxidos, uma vez que os radicais propagantes são consumidos pela reação de terminação (ainda que mínima), deslocando o equilíbrio da reação de ativação-desativação (Equação 3.1) para a esquerda. Ou seja, para cada molécula de polímero formado por combinação bimolecular, dois radicais TEMPO são liberados, causando esse aumento ao longo da reação. Outra observação feita pelos autores, é que a concentração de polímero morto aumentou de uma forma bastante rápida durante esse período de indução, já que nesse tempo os radicais poliméricos estão livres e podem terminar de modo bimolecular.

Em função da reação de ativação/desativação, a cadeia não cresce nos períodos em que se encontra dormente, fazendo com que o tempo de polimerização seja maior que o tempo de uma polimerização via radical livre convencional. A redução do tempo de polimerização é um dos desafios a ser vencido nas polimerizações radicalares controladas.

Assim, com o objetivo de aumentar a taxa das reações controladas, vários autores realizaram estudos envolvendo técnicas diferentes (Cunningham, 2008). Uma técnica bastante empregada é a utilização de aditivos, tais como o ácido canforsulfônico (CSA) (Georges et al. 1994), 2-fluoro-1-metilpiridina p-toluenosulfonato (Odell et al., 1995), anidrido acético (Malmstrom et al., 1997 e Schmidt-Naake e Bothe, 2004), glicose (Keoshkerian et al., 1998), ácido ascórbico (Lin et al., 2004) e ácido dodecilbenzenosulfônico (Cheng et al., 2005), mas no geral apresentam como desvantagem o custo desses novos aditivos, além de alguns afetarem as propriedades dos polímeros produzidos. Outra forma avaliada para se obter um aumento nas taxas de polimerização controlada é através da adição de pequenas quantidades de iniciadores que apresentam longo tempo de meia vida, como o peróxido de dicumil (Greszta e Matyjaszewski, 1997; Baethge et al., 1999; Goto e Fukuda, 1999). Porém, tecnicamente isso representaria um aumento nos custos operacionais do reator. Além disso, foi também estudado o emprego de derivados do controlador TEMPO (Hawker et al., 1996; Han et al., 1999; Benoit et al., 2000), uma vez que a velocidade de quebra da ligação polímero-nitróxido (controlador) tem um impacto grande na taxa de reação e na polidispersidade. Finalmente, como um método alternativo, Wiesbrock et al. (2004) estudaram o uso de irradiação de microondas no aumento das taxas de reação controlada por nitróxido.

Nesta tese, apesar do processo monomolecular proporcionar um melhor controle da estrutura molecular, o processo bimolecular vai ser utilizado no procedimento experimental por ser relativamente mais simples e menos custoso, além de haver muitos dados experimentais já disponíveis na literatura, para efeito de comparação. A etapa da simulação englobará o processo bimolecular, podendo ser adaptada futuramente para o processo monomolecular.

### 3.2) Iniciadores difuncionais e seu uso na polimerização convencional

Polimerizações via radical livre, através de iniciadores químicos, são largamente utilizadas para a produção de uma extensa quantidade de produtos poliméricos. Um aumento na temperatura de operação do reator favorece o aumento da produtividade e velocidade da reação. Em uma polimerização em massa, consegue-se aproximadamente dobrar a velocidade da reação com um aumento de 10 graus na temperatura. Isso se deve principalmente ao alto valor da energia de ativação das reações de decomposição do iniciador (ou iniciação), que são da ordem de 30000 cal/mol. Assim, uma grande quantidade de radical livre é formada, o que favorece o aumento da velocidade da reação. Em contrapartida, com a existência de uma maior quantidade de radical livre no meio, as cadeias poliméricas formadas são mais curtas, ou seja, o peso molecular do polímero formado é menor, pois existe uma competição maior pelo monômero na etapa de propagação.

Iniciadores monofuncionais (azo-compostos ou peróxidos) são largamente utilizados para polimerização de diferentes monômeros, como pode ser visto em Gao e Penlidis (1996 e 1998), Sanchez e Myers (1996), ou em catálogos industriais de iniciadores. Com esse tipo de iniciador, geram-se dois radicais livres para cada molécula de iniciador decomposta. Uma forma de se obter altos pesos moleculares dos polímeros e altas produtividades é através do uso de iniciadores difuncionais. Um iniciador difuncional (do tipo L531) produz até três fragmentos de iniciador, sendo que em um deles há dois radicais livres, um em cada extremidade (dirradical), o que faz com que a cadeia se propague em ambos os lados do fragmento, aumentando a velocidade da reação, mas sem redução do peso molecular da cadeia. O aumento da taxa de polimerização observada quando iniciadores difuncionais são usados, sem a redução ou às vezes até um pequeno aumento de seu peso molecular médio, é uma das principais motivações que faz com que institutos de pesquisa e indústrias químicas busquem entender melhor os peróxidos difuncionais.

Organo-peróxidos são classificados em três grupos principais: monoperóxido-carbonatos, peroxiésteres e peroxicetais. Por exemplo, a empresa Elf Atochem já desenvolveu mais de 50 diferentes peróxidos em mais de 100 formulações para o uso de indústrias de plásticos (Penlidis et al., 2000). Eles são encontrados em diferentes estruturas químicas e se decompõem a diferentes taxas. Monoperóxido-carbonatos são peróxidos monofuncionais, mas a maioria dos peroxiésteres e peroxicetais são peróxidos difuncionais.

#### **Peroxiésteres:**

Existem cerca de cinco subclasses de peroxiésteres. Ésteres di-t-álquil de ácido diperoxidicarboxílico oferecem duas duplas ligações de oxigênio e têm a seguinte estrutura (Figura 3.2).

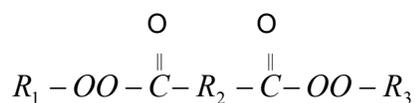


Figura 3.2: Estrutura representativa para um iniciador difuncional peroxiéster.

Quando aquecidos, as duplas ligações de oxigênio se quebram em fragmentos de radicais livres. As cinéticas dessas classes de peróxidos estão desenvolvidas e discutidas em Prisyazhnyuk e Ivanchev (1970). Sabe-se também que iniciadores diperoxiéster podem ser utilizados em uma faixa maior de temperatura de reação quando comparados aos iniciadores monofuncionais.

### Peroxicetais:

Dentre os peroxicetais, os peróxidos t-amil são uma nova família de peróxidos orgânicos recentemente desenvolvida. Devido a sua alta atividade química quando aquecidos, eles são candidatos potenciais para iniciar uma larga gama de polimerizações. Eles podem gerar polímeros com propriedades desejáveis tais como linearidade de cadeia e estreitamento da distribuição do peso molecular. Para LDPE (polietileno de baixa densidade), os t-amil peróxidos são muito solúveis a altas pressões e oferecem rápida reatividade. Estas duas características são importantes para processos de LDPE. Os peróxidos tipo peroxicetal têm estrutura, como mostra a Figura 3.3.

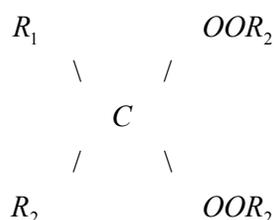
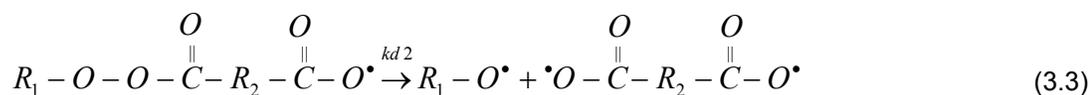
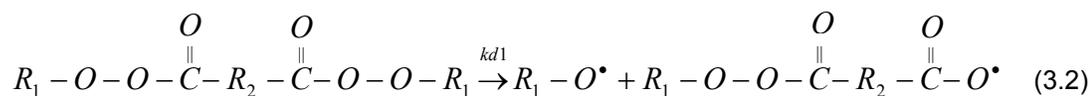


Figura 3.3: Estrutura representativa para um iniciador difuncional peroxicetal.

Apesar da grande quantidade de iniciadores difuncionais já desenvolvidos, o estudo de sua utilização na produção de polímeros é um assunto ainda pouco explorado.

A decomposição de alguns iniciadores difuncionais gera até três fragmentos de iniciador, que contém no total, até 4 centros radicais, dependendo da sua eficiência.



Iniciadores simétricos (por exemplo, L531) apresentam  $k_{d1}=k_{d2}$ , com exceção do iniciador L256 (2,5-dimetil-2,5-di-(etilhexilperóxi)hexano), que embora seja simétrico, tem duas taxas diferentes de decomposição (Villalobos et al., 1991; 1993).

Alguns autores (Kim e Choi, 1998) afirmam que a segunda reação ocorre tão logo quando a primeira se inicia, assumindo a formação de dirradicais, consideração esta que torna a modelagem desses sistemas mais complicada. Outro autor (Villalobos, 1989), no entanto, mostrou que a probabilidade de formação de dirradicais (ao mesmo tempo) é muito pequena. Além disso, Suyama et al. (1992) e Drumright et al. (1993a, 1993b) fizeram importantes estudos acerca do mecanismo de decomposição de peroxicetais. Eles mostraram que, para os iniciadores L331 (1,1-di-(t-butilperóxido), após a primeira ruptura da ligação peróxido, ocorre uma abertura do anel (ciclohexil), e como consequência, a segunda ligação peróxido se fortalece, dificultando sua quebra. Isso explica o fato da taxa da reação de quebra da segunda ligação ( $k_{d2}$ ) ser bem menor que a taxa da reação de ruptura da primeira ligação peróxido.

#### **Uso de iniciadores difuncionais na polimerização convencional:**

Novamente, como só foram encontrados trabalhos que fazem uso de iniciadores difuncionais na polimerização via radical livre convencional, fez-se uma breve revisão bibliográfica deste assunto. Apesar da polimerização convencional se diferir em vários aspectos da controlada, essa revisão é útil para o entendimento de como os iniciadores difuncionais se comportam no processo convencional.

Villalobos et al. (1991) analisaram o efeito da taxa de polimerização no peso molecular e na MWD do polímero. Eles utilizaram como iniciador monofuncional o BPO (peróxido de benzoíla), e os iniciadores difuncionais: D162 (1,4-di (t-butil-peroxicarbo) ciclohexano), L256, L331 (1,1 di- (t-butilperoxi) ciclohexano). Nesse trabalho, eles destacaram que foi possível obter para uma mesma reação, altos pesos moleculares, altas taxas de reação e estreita distribuição de peso molecular ao utilizar iniciadores difuncionais. O uso de iniciadores difuncionais permitiu uma redução no tempo de polimerização de mais de 75% para uma larga faixa de condições sem afetar, significativamente, o peso molecular e a distribuição do peso molecular do produto final. Outra contribuição importante desse trabalho foi o desenvolvimento de um modelo para descrever a cinética de polimerização em massa do estireno com iniciadores difuncionais. Através da análise do efeito da temperatura para o L256, Villalobos et al. mostraram que foi não possível experimentar altas taxas de reação sem afetar consideravelmente a distribuição de peso molecular, devido à estreita faixa de aplicabilidade desse iniciador (90°C). Assim, devido à faixa de temperatura, o iniciador D162 apresentou melhor desempenho frente ao BPO. Já o iniciador L331 foi eficiente para altas temperaturas de polimerização (100 – 130°C). Eles concluíram que os iniciadores difuncionais, quando utilizados em certas condições de reação que favorecem altas taxas de decomposição do iniciador e, portanto, altas taxas de polimerização, permitem a obtenção de

distribuições estreitas de pesos moleculares. Os autores conseguiram reduzir o tempo de polimerização entre 20 a 75% em relação à polimerização com iniciador monofuncional BPO a  $[I]=0,01 \text{ mol/l}$  e  $90^\circ\text{C}$ , ao empregarem iniciadores difuncionais na mesma ou até menor concentração que iniciadores monofuncionais.

Cavin et al. (2000) fizeram um estudo cinético da polimerização via radical livre do estireno com o iniciador difuncional L256. Através da técnica de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), foi possível estudar a cinética de decomposição para temperaturas entre  $80$  e  $110^\circ\text{C}$  e para concentrações iniciais de iniciador na faixa de  $0,115$  até  $0,46 \%$  mol. Eles ainda propuseram um mecanismo e um modelo úteis para estimar o peso molecular numérico, mas que subestimaram a polidispersidade para altas conversões.

Benbachir e Benjelloun (2001) avaliaram o uso de iniciadores diperoxido na polimerização do estireno. Foram utilizados dois tipos de iniciadores monofuncionais de diferentes características de decomposição térmica: um iniciador rápido ou iniciador de baixa temperatura e um iniciador lento ou de alta temperatura, que foram comparados com outro iniciador difuncional. Quanto ao efeito da temperatura de polimerização na conversão do monômero, eles observaram que para o iniciador monofuncional de baixa temperatura a conversão máxima atingida foi de  $60\%$ , fato alegado à decomposição prematura deste iniciador. Dessa forma, resta uma grande quantidade de monômero não reagido, pois não resta mais iniciador para ser decomposto. Em relação ao efeito do iniciador difuncional, notou-se que a conversão do monômero pôde ser aumentada continuamente, mesmo para altas conversões de iniciador, em condições de temperaturas altas de reação. Este fato ocorre devido à presença de radicais com um grupo peróxido que ainda não foi decomposto, e que se decompõe ao longo da reação, tornando possíveis novas iniciações, propagações e terminações. Com esse estudo, os autores concluíram que a obtenção de polímeros com peso molecular alto e distribuição de peso molecular estreita, em relação aos sistemas com iniciadores monofuncionais, é dependente das características de decomposição térmica do grupo de ligação (O-O) dos iniciadores diperoxiésteres. Assim, o emprego do iniciador difuncional possibilitou obter altas conversões de monômero e altos pesos moleculares juntamente com um aumento na taxa de reação, em condições de temperaturas elevadas de polimerização.

Asteasuain et al. (2004) utilizaram iniciadores difuncionais assimétricos na polimerização do estireno. O uso desse tipo de iniciadores possibilitou a obtenção de polímeros com pesos moleculares altos a temperaturas altas, além de reduzir o tempo de reação. Eles aperfeiçoaram um modelo já existente e conseguiram com êxito prever a variação do MWD com ao longo do tempo e em função de mudanças na temperatura e na concentração do iniciador.

Na tentativa de se aumentar a taxa de reações controladas por nitróxido (NMRP), Schmidt-Naake e Bothe (2004), através de outra técnica, sintetizaram compostos birradicais derivados do TEMPO e TIPNO, chamados respectivamente de Bis-TEMPO e Bis-TIPNO e os testaram na polimerização do estireno. Eles avaliaram os efeitos da temperatura, da concentração da espécie iniciador-controlador e da adição anidrido acético (promotor) nas taxas de polimerização e PDI.

Através da análise em um espectrômetro de massas e da comparação com reações convencionais (TEMPO e TIPNO), eles concluíram que ao utilizarem os compostos Bis-TEMPO e Bis-TIPNO, o crescimento da cadeia se deu pelas duas extremidades do iniciador-controlador, chamada de polimerização birradical. Como ocorre geralmente com a polimerização monorradical, a taxa de polimerização se mostrou independente da concentração do iniciador-controlador birradical. Além disso, para altas conversões, observou-se um pequeno aumento nas massas moleculares e nas polidispersidades para a polimerização birradical. As condições reacionais nas quais os autores obtiveram o melhor controle do peso molecular foram ao utilizar o Bis-TIPNO promovido com anidrido acético e a temperatura de 100°C.

Portanto, o objetivo desta tese é o estudo em nível experimental (polimerizações em ampolas) e de simulação (desenvolvimento de modelos determinísticos) da polimerização via radical livre controlada através de processo NMRP, usando iniciadores mono e difuncionais. Está sendo considerado, como caso estudo, o monômero estireno, o controlador TEMPO, dois iniciadores monofuncionais (BPO e TBEC) e dois difuncionais (L101 e L531). Os resultados de simulação serão comparados com os dados experimentais obtidos nesta pesquisa, a fim da validação do modelo e ajuste de parâmetros. O iniciador L101 (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxido)hexano) será analisado somente nos estudos de simulação.

### **3.3) Conclusão**

Neste capítulo, foram revisados os principais estudos relacionados à técnica NMRP, cujos trabalhos relatam diversas tentativas de aumento de produtividade. Além disso, para um melhor entendimento desse tipo de processo, foram apresentados conceitos sobre iniciadores difuncionais e sua aplicação na polimerização via radical livre, pois seu uso em polimerizações NMRP é inédito, sendo escopo desse trabalho.

# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

Os procedimentos adotados para o desenvolvimento dos estudos experimentais e de simulação são apresentados e detalhados neste capítulo.

### 4.1) Procedimento Experimental

#### 4.1.1) Escolha dos iniciadores

A escolha dos iniciadores é uma etapa muito importante na síntese de polímeros via radical livre, pois suas estruturas e funções químicas, que afetam as taxas de decomposição podem alterar consideravelmente as propriedades do polímero produzido. Tecnicamente, outros fatores como custo, solubilidade, segurança, eficiência, tipos de radicais produzidos, compatibilidade com o equipamento, necessidade de ativação, efeito no produto final e estocagem também devem ser considerados. Além disso, os iniciadores são escolhidos em função das características e da afinidade com o monômero que se quer polimerizar.

Alternativamente, a temperatura de meia-vida é bastante usada como critério de seleção do iniciador. A temperatura de meia vida é a aquela na qual metade da massa inicial do peróxido se decompõe em certo intervalo de tempo, definido para uma ou 10 horas, geralmente. Dentre os fatores que influenciam a atividade ou meia vida do iniciador, está a estabilidade do radical formado, ou seja, quanto mais estável for o radical, menos estável será o peróxido; o fator esférico relacionado à estrutura e tensão dos peróxidos que, quanto mais tensionados, menos estáveis eles se tornam; e o efeito eletrônico representado pelas funções químicas presentes no peróxido. Sabe-se que funções doadoras de elétrons desestabilizam a ligação do peróxido e o tornam mais instável (adaptado de Fernandes e Lona, 2002).

As fórmulas químicas, nomes científicos e grupos funcionais dos iniciadores estudados são mostrados nas Figuras 4.1 a 4.4.

Para efeito de comparação entre os iniciadores, foi feito um gráfico ilustrando os perfis do tempo de meia vida versus temperatura, com todos os dados retirados de catálogos de fabricantes (ver Tabela 4.1), como mostra a Figura 4.5. Para os iniciadores difuncionais, o tempo de meia-vida foi definido em função da quebra da primeira ligação peróxido O-O ( $k_d1$ ).

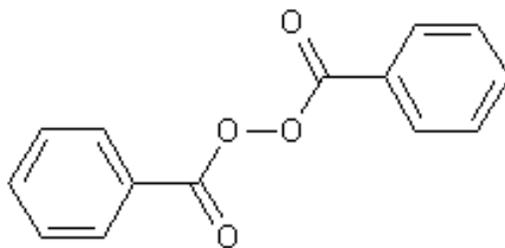


Figura 4.1- Peróxido BPO: Diperóxido de benzoíla

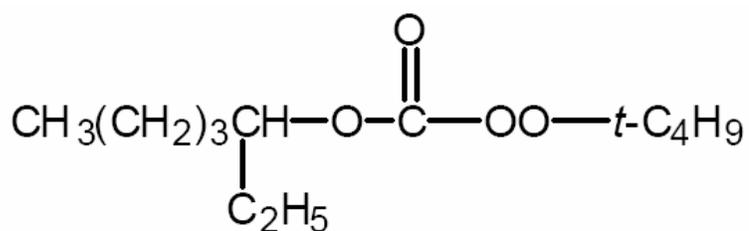


Figura 4.2 - Monoperóxido carbonado TBEC: *t*-butilperóxido-(2-etilhexil) carbonato

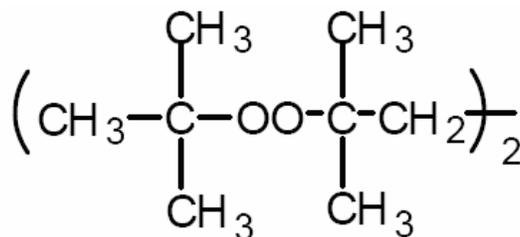


Figura 4.3 - Diperóxido L101: 2,5-dimetil-2,5-di(*t*-butilperóxido)hexano

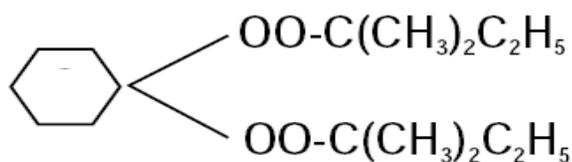


Figura 4.4 - Peroxicetal L531: 1,1-di(*t*-amilperóxido)-ciclohexano

Tabela 4.1: Parâmetros cinéticos dos iniciadores utilizados.

Iniciador	A(min <sup>-1</sup> ) <sup>(1)</sup>	E(cal/mol) <sup>(1)</sup>	Temperatura de meia vida (°C) – experimental ■		
			0,1 h <sup>(2)</sup>	1 h <sup>(1)</sup>	10 h <sup>(2)</sup>
<b>BPO</b>	2,2896 x 10 <sup>14</sup>	27325,4	114	92	70
<b>TBEC</b>	3,3890 x 10 <sup>15</sup>	31494,0	145	121	100
<b>L101</b>	kd1:5,2390 x 10 <sup>17</sup>	37182,0	161	140	120
	kd2:2,195 x 10 <sup>19</sup>	37182,0	-	-	-
<b>L531</b>	kd1:4,8473 x 10 <sup>17</sup>	34580,0	133	112	93
	kd2:4,8473 x 10 <sup>17</sup>	34580,0			

Fontes: <sup>(1)</sup> Penlidis et al. (2000).

<sup>(2)</sup> Sanchez e Myers (1996).

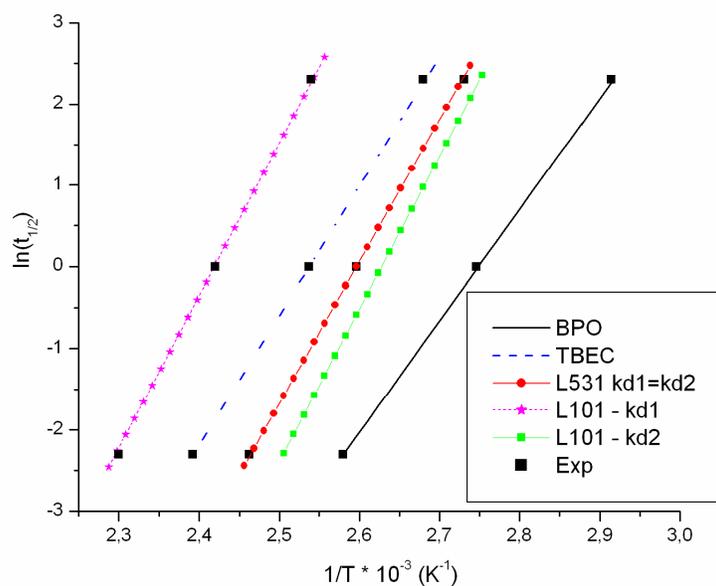


Figura 4.5 - Gráfico de tempo de meia vida versus temperatura; ■ Exp: dados experimentais.

Analisando os perfis acima, conclui-se que a ordem de estabilidade decrescente para a ligação kd1 é: L101, TBEC, L531, BPO. Além disso, todos os iniciadores apresentam temperatura de meia vida entre 70 e 120° C para um tempo de 10 horas, necessária para a polimerização do

estireno em temperaturas de reação na faixa de 80-160°C, constituindo este um dos critérios de escolha dos iniciadores.

A constante de decomposição do iniciador tem um efeito muito grande na taxa de polimerização e na polidispersidade do produto final, uma vez que esta etapa é responsável pela formação dos radicais iniciais, cuja quantidade e velocidade de produção influenciam todo o curso da polimerização. Na Figura 4.6, plotou-se o  $\ln(k_d)$  versus o inverso da temperatura:

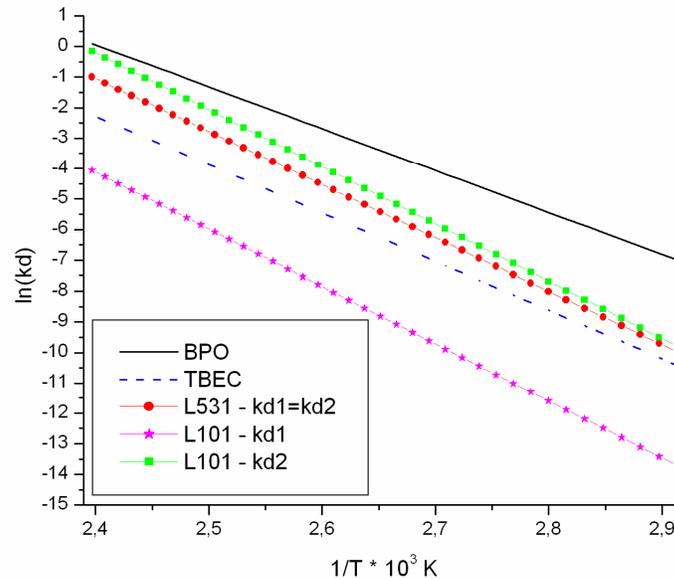


Figura 4.6: Gráfico de Arrhenius para os iniciadores utilizados.

Ao analisar o gráfico acima, conclui-se que a ordem crescente da constante de decomposição  $k_d$  é: L101 ( $k_{d1}$ ), TBEC, L531, BPO. Assim, optou-se por utilizar o BPO como um iniciador monofuncional que se decompusse bem rapidamente, além de ser bastante estudado em reações com o estireno. Ao contrário do BPO, o TBEC foi escolhido devido à sua alta estabilidade. A vantagem do emprego do TBEC em relação ao BPO foi relatada recentemente por Gonçalves e Lona (2005), que obtiveram conversões bem mais altas e polidispersidades semelhantes para o processo NMRP.

A escolha dos iniciadores difuncionais levou em consideração as ordens de grandeza das constantes de decomposição dos iniciadores monofuncionais. Optou-se pelo L101 devido à sua alta estabilidade, além de apresentar constantes de decomposição diferentes ( $k_{d1} \neq k_{d2}$ ), ao contrário do L531, permitindo uma comparação entre eles. Ressalta-se ainda que o efeito do iniciador L101 não foi analisado experimentalmente e sim através da simulação.

#### 4.1.2) Materiais

Foi feita inicialmente a síntese, em ampolas, do poliestireno, utilizando-se o controlador TEMPO e os 3 iniciadores (L531, difuncional e TBEC e BPO, monofuncionais), varrendo todo o espectro de conversão. Os resultados de conversão foram obtidos por gravimetria e o polímero foi então caracterizado através da análise de seus pesos moleculares em GPC (*Gel Permeation Chromatography*).

Abaixo são listados todos os reagentes utilizados bem como os fornecedores e os graus de pureza:

- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>2</sub> - estireno – Rhodia Poliamida Especialidades LTDA (tecnicamente puro).
- BPO - diperoxido de benzoíla – Akzo Nobel LTDA (75%).
- TBEC - *t*-butilperóxido-(2-etilhexil) carbonato – Atofina Chemicals (95%).
- L531 - 1,1-di-(*t*-amilperóxido)-ciclohexano – Atofina Chemicals (80%).
- TEMPO – 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil – Acros Organics (98%).
- NaOH - hidróxido de sódio – Ecibra (P. A.).
- CaCl<sub>2</sub> - cloreto de cálcio – Ecibra (P. A.).
- CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – diclorometano - Ecibra (P. A.).
- CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH - etanol - Ecibra (99,5%).
- (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO – acetona - Ecibra (P. A.).
- Tetrahidrofurano – Tedia (pureza para uso em cromatografia líquida de alta performance).

Todos os equipamentos necessários para a realização da etapa experimental são citados abaixo:

- Evaporador rotativo vertical FISATOM.
- Bomba de vácuo EDWARDS RV3.
- Bomba de vácuo TECNAL.
- Balança analítica TECNAL 210A (± 0,0001 g).
- Banho de óleo aquecido com agitação CINTEC CT-268H.
- Banho de refrigeração TECNAL TE-184 (contendo água mais etileno-glicol, 50%).
- Estufa a vácuo TECNAL TE-395.
- Deionizador e destilador de água PERMUTION.
- Cromatógrafo de permeação em gel:
  - GPCmax avançado VE2001 da VISCOTEK (injetor automático, desgaseificador e bomba).
  - Tripla detecção da VISCOTEK TDA 302: refratômetro, viscosímetro e espalhamento de luz (*light scattering*).

- 2 colunas + 1 pré-coluna de 300 x 7,5mm (comprimento x diâmetro interno), 10 µm (tamanho de partícula) e tamanho de poros (106, 104 e 103 Å, cada uma das colunas principais, respectivamente).

#### 4.1.3) Metodologia

Recentemente, foi consolidada a validação desta técnica experimental em duas dissertações de mestrado desenvolvidas no Laboratório de Análise, Síntese e Simulação de Processos Químicos, LASSPQ (Franco, 2006 e Gonçalves, 2006).

Todos os materiais e reagentes foram usados sem nenhum tipo de purificação, exceto o monômero estireno, cuja metodologia de purificação é apresentada a seguir.

#### Purificação do monômero:

##### 1º etapa:

Nesta etapa, o monômero foi purificado de inibidores adicionados pelo fabricante (para garantir transporte e estocagem seguros).

O monômero foi retirado do refrigerador para que atingisse a temperatura ambiente. Uma solução de 10% em peso de NaOH em água deionizada foi preparada em frasco volumétrico. Assim, 100 g de NaOH em *pellets* foram dissolvidos em 1 L de água deionizada. Um frasco volumétrico foi preenchido até a metade com água deionizada e adicionou-se o NaOH vagarosamente no frasco. Para evitar o aquecimento do frasco, já que a dissolução do NaOH é altamente exotérmica, este foi colocado em um banho de gelo e agitado continuamente. Quando os *pellets* se dissolveram, preencheu-se o frasco com água deionizada com agitação para garantir a homogeneidade da solução.

A quantidade utilizada de solução de NaOH foi aproximadamente 1/10 da quantidade de monômero adicionada no funil de separação. Então, adicionaram-se 250ml de monômero no funil de separação juntamente com cerca de 25ml de solução de NaOH. A solução de NaOH é utilizada para remover o inibidor, geralmente a quinona, do monômero. Depois de colocados o NaOH junto com o monômero, o funil foi vigorosamente agitado por 2 a 3 minutos. Em seguida deixou-se em repouso o funil até que houve a separação da fase orgânica e da fase aquosa. A fase aquosa foi drenada para um béquer e descartada.

Repetiu-se esta etapa de lavagem do monômero com solução de NaOH por 3 vezes. Depois de completar este ciclo, o monômero foi lavado novamente por três vezes com água deionizada da mesma maneira descrita acima. Na terceira lavagem deste ciclo com água deionizada, deixaram-se as fases em repouso por um período de tempo maior, pois a água tende a aderir nas paredes do funil.

Após a lavagem completa do monômero, transferiu-se este para um erlenmeyer no qual se adicionou  $\text{CaCl}_2$  peletizado, que é um agente secante. A quantidade adicionada de  $\text{CaCl}_2$  foi de cerca de 40% em volume. O  $\text{CaCl}_2$  foi adicionado até que visualmente houvesse *pellets* livres flutuando. Caso não houvesse *pellets* flutuando, adicionava-se mais  $\text{CaCl}_2$ . Deixou-se o monômero na capela por 2 a 3 horas. Depois deste tempo, o monômero seco foi colocado no refrigerador e este já estava pronto para ser destilado. Caso o monômero não fosse destilado logo após a lavagem, dever-se-ia selar o erlenmeyer, colocá-lo no refrigerador e assim ele apresentaria um prazo de validade de três meses.

#### 2º etapa:

Esta etapa consistiu da destilação do monômero, através do evaporador rotativo vertical equipado com bomba a vácuo e banho aquecido. Instalou-se um *trap* entre o condensador e a bomba de vácuo para evitar que vapores de monômero entrassem em contato com a bomba.

Todas as vidrarias do equipamento foram devidamente limpas com acetona e secas e só depois foram utilizadas. A água de resfriamento do condensador foi aberta e o aquecimento do banho foi ligado a uma temperatura na faixa de 19° a 24° C. Colocou-se nitrogênio líquido no *trap*. Prendeu-se o frasco receptor junto ao destilador. O monômero foi transferido para o frasco de evaporação e este foi preso de tal forma que ficasse dentro da água do banho. O vácuo foi ligado e lentamente a válvula do destilador foi aberta até que o monômero começou a ser destilado. As quantidades iniciais e finais de destilado foram descartadas, pois são consideradas impurezas voláteis, e compostos mais pesados que o monômero (possivelmente oligômeros), respectivamente.

O monômero destilado foi transferido para um erlenmeyer limpo e posteriormente foi polimerizado. Caso o monômero não fosse utilizado na próxima etapa logo após a destilação, dever-se-ia selar o erlenmeyer, colocá-lo no refrigerador e utilizá-lo dentro de dois dias.

#### **Polimerização:**

O iniciador, controlador e monômero, quando necessário, foram retirados do refrigerador para que atingissem temperatura ambiente antes que fossem utilizados.

Quantidades desejadas de monômeros, iniciador e controlador foram pesadas em balança analítica e adicionadas em um frasco.

Aproximadamente 2 mL da mistura monômero/iniciador/controlador foram pipetados em cada ampola (geralmente usavam-se 10 ampolas por corrida), e conectadas a um painel suporte a fim de que elas se mantivessem dentro de recipiente com nitrogênio líquido e permitisse um sistema de exaustão usando bomba a vácuo. As ampolas de vidro tinham diâmetro interno de 0,5 cm de tal forma a minimizar o gradiente de temperatura durante a reação.

Após o congelamento da solução, ligou-se o vácuo para a remoção de oxigênio, que age como inibidor. As válvulas foram então fechadas e as ampolas foram retiradas do nitrogênio e lavadas com etanol para total descongelamento. Durante o descongelamento observou-se liberação de bolhas atribuídas à remoção do ar previamente contido na mistura reacional. Repetiu-se este ciclo até que não houvesse mais evidências de escape de gás quando a mistura estivesse sendo descongelada. Cada ampola foi então selada usando-se uma tocha com fogo obtida com um maçarico de acetileno/O<sub>2</sub>.

Após a selagem das ampolas, fez-se a polimerização, que ocorreu a uma temperatura constante (sistema isotérmico). Mergulharam-se todas as ampolas em banho-maria a uma determinada temperatura e acionou-se o cronômetro. A temperatura do banho foi monitorada para garantir condições constantes de reação. As ampolas foram retiradas em diversos intervalos de tempo pré-estabelecidos. Depois, elas foram colocadas em banhos de gelo e em seguida, de nitrogênio líquido para parar a reação. As ampolas foram secas e pesadas em balança analítica. Após a pesagem, a mistura foi retirada das ampolas e a conversão pôde ser calculada por gravimetria como será enfocado mais adiante.

O conteúdo polímero/monômero de cada ampola foi retirado usando um solvente apropriado (diclorometano) e transferido para béqueres já identificados. Este solvente foi utilizado para dissolver tanto o monômero que não reagiu durante a polimerização bem como o polímero produzido. As ampolas foram limpas também com solvente, e quando o conteúdo estava muito viscoso foi necessário quebrar as ampolas e submergí-las no mesmo frasco contendo o solvente.

Ao se observar uma total dissolução, as ampolas, às vezes em pedaços, foram retiradas para total secagem, e assim se fizeram as pesagens, cujos valores foram utilizados no cálculo da conversão por gravimetria.

Assim, para que fosse precipitado apenas o polímero, adicionou-se etanol ao béquer contendo a solução polímero/monômero dissolvida em diclorometano. Em seguida, deixaram-se os béqueres na capela com circulação forçada (ventilador) para evaporação dos solventes. Depois secaram-se as amostras em estufa a vácuo a 50°C e -711 mmHg, para total remoção de monômero e solvente residuais. Os frascos contendo o polímero sintetizado foram pesados de tempos em tempos até se atingir uma estabilidade no peso dos mesmos. Esse peso final foi utilizado no cálculo da conversão.

Por último, armazenaram-se em *vials* as amostras de polímero, cuja caracterização, em termos de pesos moleculares e polidispersidade, foi feita posteriormente em GPC.

### **Análise Gravimétrica:**

Esta técnica consiste no cálculo da conversão utilizando a massa inicial de monômero e a massa de polímero formado, como mostra a Equação 4.1.

$$X(\%) = \frac{[P]}{[M]_0} \times 100, \quad (4.1)$$

onde:

[P] = massa de polímero formado

[M]<sub>0</sub> = massa inicial de monômero

Cálculo da massa de polímero formado:

Para este cálculo, primeiramente utilizou-se o peso do frasco vazio (béquer), no qual posteriormente o polímero gerado foi adicionado. Foram feitas duas medidas e tirou-se a média, a fim de minimizar os erros de medidas. Outra medida necessária foi o peso do frasco com o polímero precipitado e seco (após evaporação total do solvente). Com isso tem-se o peso do polímero dado pela Equação 4.2.

$$[P] = (\text{peso do frasco com polímero}) - (\text{peso do frasco}) \quad (4.2)$$

Cálculo da massa inicial de monômero:

Utilizou-se o peso da ampola com a mistura reacional (monômero não reagido + polímero formado), que foi retirada do banho-maria. Foram feitas duas medidas e tirou-se a média. Como já citado no procedimento experimental, para retirar o polímero formado do interior das ampolas foi necessário cortá-las em vários pedaços e que foram colocados dentro de seus respectivos frascos, adicionando-se em seguida diclorometano para a total dissolução do polímero. Depois, os pedaços das ampolas foram retirados com o auxílio de uma pinça e são pesados, cujos valores são utilizados no cálculo da Equação 4.3.

$$[M]_0 = (\text{peso da ampola + mistura}) - (\text{peso dos pedaços da ampola}) \quad (4.3)$$

#### 4.1.4) Caracterização do polímero

Em *vials*, dissolveram-se as amostras de polímeros em THF (tetrahidrofurano), que foi previamente filtrado em filtros 0,45  $\mu\text{m}$  e colocado em banho ultra-som por 15 minutos, numa concentração típica de 0,012 g de polímero para 3 mL de solvente, ou seja, 4 mg/mL. Uma vez dissolvidas, as soluções poliméricas foram filtradas com filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  em seringas de 1mL e colocadas em *vials* de injeção automática.

Utilizou-se para a caracterização do polímero um Cromatógrafo de Permeação em Gel. A condição operacional do GPC consistiu numa vazão de bombeamento de THF a 1mL/min e a uma

temperatura de 30°C. O volume do *loop* de injeção da amostra foi de 150  $\mu$ L. Os resultados de pesos moleculares dados pelo GPC são absolutos.

#### **4.2) Desenvolvimento dos modelos cinético e matemático**

No Laboratório de Análise, Síntese e Simulação de Processos Químicos, também foram desenvolvidas duas dissertações baseadas em estudos computacionais, relacionadas com a parte computacional desta tese. Na primeira delas Mesa (2003) propôs mecanismo cinético e derivou um modelo matemático para simular a polimerização via radical livre controlada por radicais nitróxidos usando iniciadores monofuncionais.

Em uma segunda tese (Machado, 2004), foi desenvolvido um programa computacional para simular a produção de um polímero linear (poliestireno) e um ramificado (poli acetato de vinila) usando iniciadores mono e difuncionais, via polimerização radical livre convencional.

Na Seção 4.2.1 é mostrada a cinética de polimerização controlada usando iniciadores monofuncionais e na Seção 4.2.2 é apresentada a cinética de polimerização convencional usando iniciadores difuncionais. Assim, foram usados como base os dois trabalhos citados acima para o desenvolvimento de um mecanismo e um modelo matemático que levassem em consideração a polimerização controlada via radical nitróxido usando iniciadores difuncionais. Existiu um grau de complexidade alto no desenvolvimento do modelo desta tese, pois o novo mecanismo cinético proposto não foi simplesmente a junção dos dois mecanismos citados, assim como os balanços de massa das espécies e principalmente os balanços gerados da aplicação do método dos momentos.

##### **4.2.1) Mecanismo de polimerização via radical livre controlada por radicais nitróxidos (NMRP).**

A Tabela 4.2 a seguir mostra o mecanismo cinético da reação via radical livre controlada mediada por nitróxido usando iniciador monofuncional, proposto e desenvolvido por Mesa (2003) e aprimorado por Belincanta (2008).

Tabela 4.2: Mecanismo Cinético: Polimerização via radical livre controlada por radicais nítróxidos (Mesa, 2003).

Etapa	Reação
Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{kd} 2 R_{in} \bullet$
Decomposição do éter nítróxido	$NO_E \xrightleftharpoons[kda]{ka2} R \bullet + NOx \bullet$
Reação de dimerização de Mayo	$M + M \xrightarrow{k \text{ dim}} D$
Iniciação Térmica	$M + D \xrightarrow{kia} D \bullet + M \bullet$
Primeira propagação (radical iniciador)	$R \bullet + M \xrightarrow{kp} R_1 \bullet$
Primeira propagação (radical monomérico)	$M \bullet + M \xrightarrow{kp} R_1 \bullet$
Primeira propagação (radical dimérico)	$D \bullet + M \xrightarrow{kp} R_1 \bullet$
Propagação	$R_r \bullet + M \xrightarrow{kp} R_{r+1} \bullet$
Troca do radical monomérico-dormente	$M \bullet + NOx \bullet \xrightleftharpoons[ka]{kda} MONx$
Troca de cadeias dormentes-vivas	$R_r \bullet + NOx \bullet \xrightleftharpoons[ka]{kda} R_r ONx$
Decomposição de Alkoxiamida-monomérica	$MONx \xrightarrow{kdecomp} M + HONx$
Reação adicional para formação de radical dimérico.	$D + NOx \bullet \xrightarrow{kh3} D \bullet + HONx$
Terminação por combinação	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{kic} P_{r+s}$
Terminação por desproporcionamento	$R_r \bullet + R_s \bullet \xrightarrow{ktd} P_r + P_s$
Transferência ao monômero	$R_r \bullet + M \xrightarrow{kfM} P_r + M \bullet$
Transferência ao dímero	$R_r \bullet + D \xrightarrow{kfD} P_r + D \bullet$

#### 4.2.2) Mecanismo de polimerização via radical livre convencional usando iniciadores difuncionais

O mecanismo representado na Figura 4.7 apresenta a polimerização via radical livre convencional com o uso de iniciadores difuncionais (Machado, 2004).

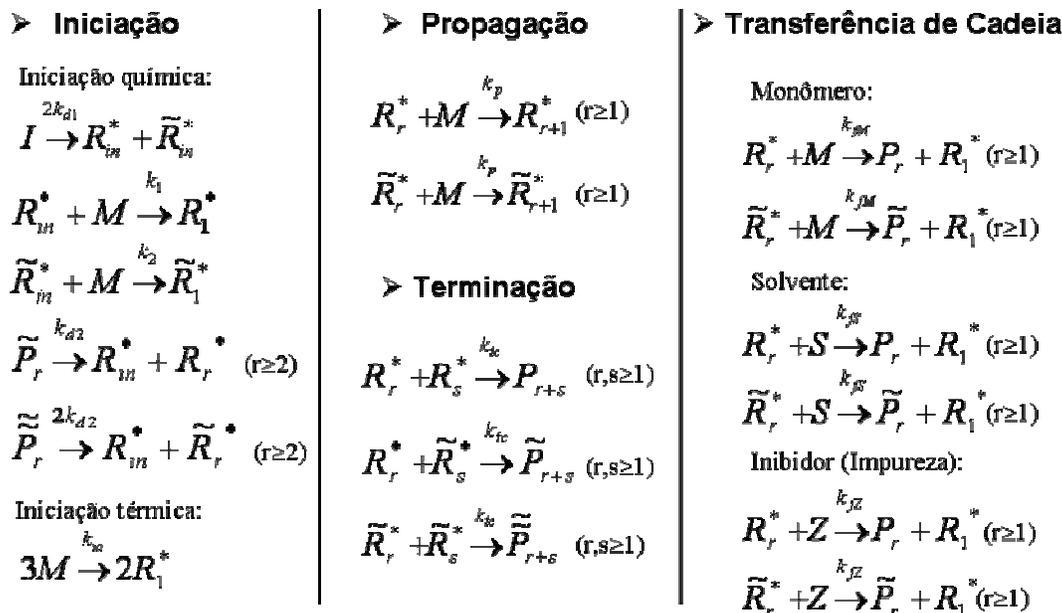


Figura 4.7: Mecanismo de polimerização via radical livre convencional usando iniciadores difuncionais (Machado, 2004).

#### 4.2.3) Desenvolvimento do modelo matemático para a polimerização radicalar controlada via NMRP usando iniciadores difuncionais

##### Desenvolvimento do modelo cinético

Inicialmente, baseando-se nos mecanismos cinéticos apresentados nas Seções 4.2.1 e 4.2.2, foi proposto um novo mecanismo cinético para representar a polimerização controlada via NMRP usando iniciadores difuncionais.

Sabe-se que, geralmente, a polimerização via radical livre é composta de quatro reações básicas que ocorrem simultaneamente na polimerização. São elas: as reações de iniciação, reações de propagação, reações de terminação e reações de transferência de cadeia (Hamielec e Tobika, 1992). Para o caso estudo, que é a polimerização NMRP, incluiu-se a reação de equilíbrio entre as cadeias dormentes e as cadeias ativas, chamada de reação de ativação-desativação.

#### 4.2.3.1) Reações de iniciação

As reações de iniciação representam a geração contínua de radicais durante a polimerização. Quanto às fontes desses radicais livres, elas podem ser os iniciadores químicos (radicalares) e iniciadores iônicos. No modelo proposto, foram consideradas as iniciações químicas dadas pelas reações de decomposição do iniciador (cisão homolítica) representada pela Equação 4.4, e de decomposição dos polímeros mortos (contendo um ou dois peróxidos ainda não decompostos) que a todo o momento podem gerar radicais livres, Equações 4.5 e 4.6.



Outra reação na qual podem ser gerados radicais iniciais é a iniciação térmica, que é uma característica do monômero estireno em polimerizações acima de 100°C. Nessa reação, há a decomposição térmica do monômero a radicais livres (bi-radical). A formação de dímeros, em sua primeira etapa, consiste na reação de Diels-Alder (Equação 4.7)



O dímero formado na reação acima reage então, na segunda etapa, com outro monômero de estireno produzindo dois monorradicais (Equação 4.8), que por sua vez participam da etapa de propagação da cadeia (Equações 4.9 e 4.10).



#### 4.2.3.2) Reações de propagação

As reações de propagação representam o crescimento da cadeia polimérica através da adição monomérica aos centros radicais. Envolvem a etapa de geração dos radicais primários, quando os radicais provenientes da decomposição do iniciador reagem com o monômero, de acordo com as Equações 4.11 e 4.12. Destaca-se que iniciadores difuncionais podem gerar radicais primários, cuja extremidade apresenta nenhum ou um peróxido ainda não decomposto.



Desta forma, as reações de propagação, de uma forma genérica, podem ser escritas como representam as Equações 4.13 e 4.14.



#### 4.2.3.3) Reações de terminação bi-molecular

As reações de terminação bi-molecular da cadeia polimérica ocorrem de duas formas: terminação por combinação, na qual a interrupção do crescimento da cadeia se dá pela reação de dois radicais livres, formando apenas uma molécula; e a terminação por desproporcionamento, na qual ocorre a transferência de um átomo de hidrogênio de uma cadeia em crescimento para outra cadeia, sendo que esta se satura e naquela há a formação de uma dupla ligação em sua extremidade.

No caso dos monômeros estirênicos, ao contrário dos acrilatos, a terminação por desproporcionamento não é favorecida devido à presença do anel aromático, impossibilitando a formação da dupla ligação. Sendo assim, a única reação de terminação considerada neste mecanismo foi a de terminação por combinação (Murakami e Yasukawa, 1980), como mostram as Equações 4.15, 4.16 e 4.17.



#### 4.2.3.4) Reações de transferência de cadeia para moléculas pequenas

Essas reações de transferência de cadeia ocorrem quando o radical em crescimento abstrai um hidrogênio instável de uma molécula pequena presente no meio reacional. Essa molécula pode ser um monômero, iniciador, solvente, inibidor, agente de transferência, retardador ou impurezas. Desta forma, há uma terminação do radical que tem seu centro ativo transferido para a molécula pequena. Esse novo centro ativo formado pode então se propagar e gerar uma nova molécula de polímero. Assim, estas reações de transferência afetam o peso molecular, mas não afetam a taxa de reação ou de consumo do monômero, pois para cada radical terminado, um novo é formado e pode continuar propagando (Equação 4.18).



A classificação quanto ao tipo das moléculas pequenas depende do valor da constante de reiniciação  $k_p$ . A molécula X é considerada inibidor se o radical X for estável e se  $k_p$  apresentar um valor muito pequeno. Se  $k_p$  for muito menor que a constante de propagação no meio reacional  $k_p$ , a molécula X age como retardador. Finalmente, se  $k_p$  e  $k_fX$  forem muito maiores que  $k_p$ , a molécula X é comporta-se como um agente de transferência de cadeia (Equação 4.19).



Além das reações de transferência para moléculas pequenas, há também as reações de transferência de cadeia para moléculas maiores (polímero), nas quais ocorre uma abstração de um átomo interno do polímero, gerando um novo centro radical interno, que pode dar origem às ramificações de cadeia. Porém, no modelo proposto, inicialmente foram consideradas apenas as reações de transferência de cadeia para o monômero e dímero como mostradas pelas Equações 4.20, 4.21, 4.22, 4.23, uma vez que ramificações de cadeia não ocorrem com o poliestireno.



#### 4.2.3.5) Reações de ativação-desativação

As reações de ativação-desativação ocorrem com a adição de um agente capturador (radical nitróxido) ao processo. Os radicais em crescimento e os radicais nitróxido participam de uma reação de equilíbrio produzindo espécies alquociaminas dormentes, incapazes de se propagar. Desta forma, o radical em crescimento, em períodos alternados é mantido como cadeia ativa e cadeia dormente, como ilustram as Equações 4.24 e 4.25.

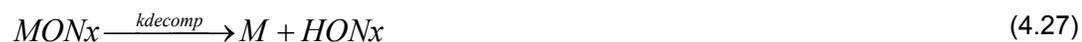


Nessa reação, o equilíbrio se encontra deslocado para o sentido dos produtos, uma vez que estes são bastante estáveis. Como era de se esperar, os valores médios das constantes da reação direta e inversa são muito diferentes ( $k_{da} \cong 1 \times 10^8 \text{ l}/(\text{mol s})$ ,  $k_a \cong 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) para as polimerizações de estireno usando TEMPO ou derivados.

Outra reação de ativação-desativação considerada é aquela da qual participa o radical monomérico (Equação 4.26).



Greszta e Matyjaszewski (1996) propuseram uma reação, mostrada na Equação 4.27, envolvendo a decomposição da alquociamina monomérica, um produto da reação acima:



Boutevin e Bertin (1999) sugeriram a reação de formação do radical dimérico, mostrada pela equação 4.28, para explicar o consumo de radicais nitróxidos, fato observado experimentalmente.



Desta forma, o mecanismo cinético proposto fica como mostrado pela Figura 4.8.

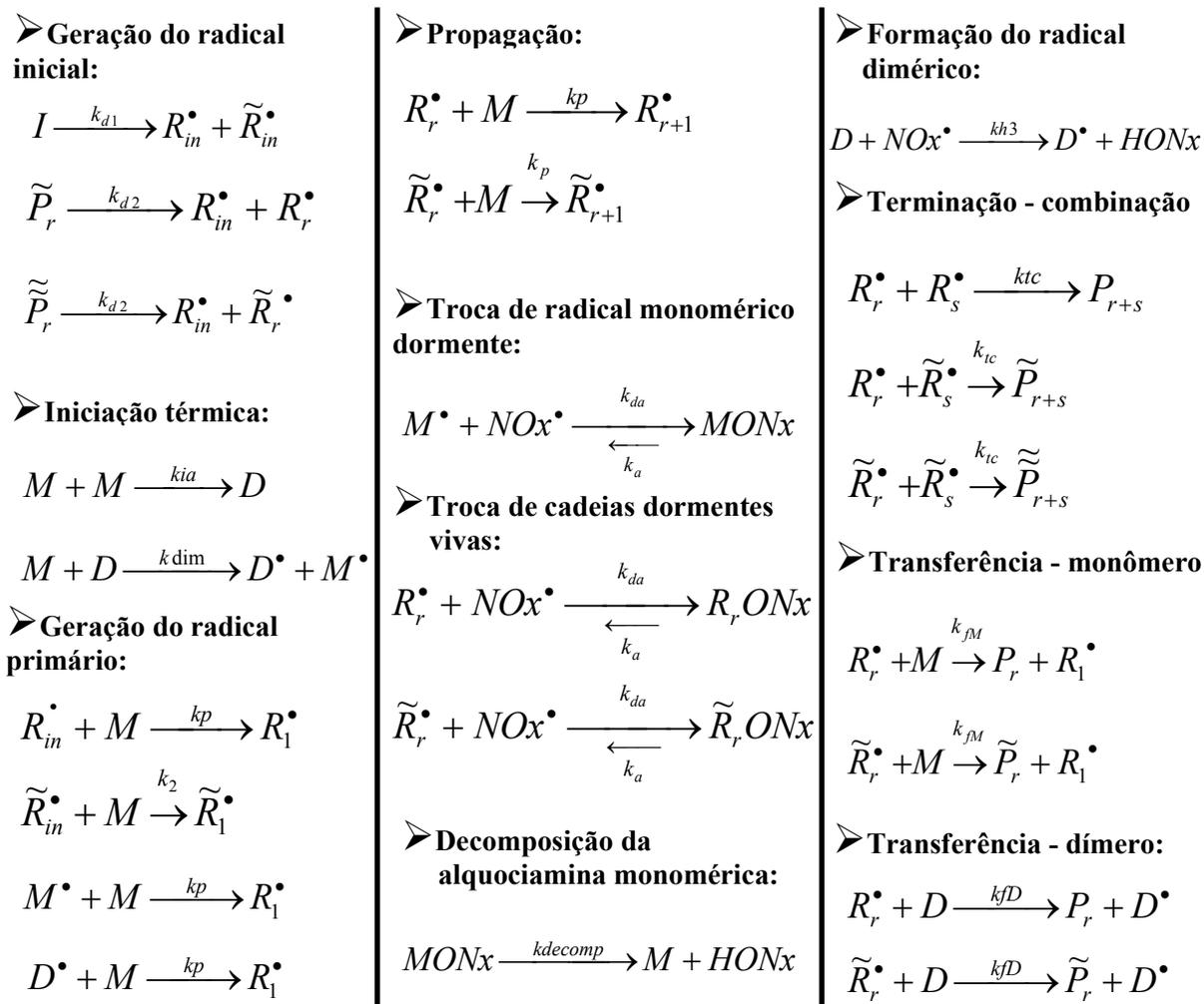


Figura 4.8: Mecanismo de polimerização via radical livre controlada usando iniciadores difuncionais.

#### 4.2.4) Polimerização via radical livre controlada e os efeitos difusionais

Em um processo FRP, os efeitos difusionais podem ocorrer logo no início da polimerização (10-15% de conversão), quando os radicais começam a ficar impossibilitados de se movimentar por entre as macromoléculas presentes no meio reacional. Nesse caso, as cadeias poliméricas se propagam descontroladamente e podem alcançar valores elevados em curto espaço de tempo, ultrapassando comprimentos a partir dos quais a difusão translacional passa a afetar a cinética da reação, que é de cerca de 100 unidades poliméricas (Genes, 1979). Desta forma, o efeito gel começa a ser importante, já que a massa polimérica do sistema fica elevada.

Contudo, em um processo LFRP, como as cadeias poliméricas estão adormecidas pelo radical nítróxido, elas crescem mais lentamente e, de um modo geral, não atingem valores de comprimento nos quais a difusão altera a cinética do processo, sendo considerado desprezível o efeito gel.

De acordo com Zhang e Ray (2002), se o peso molecular numérico da cadeia polimérica for maior que 150, deve-se considerar alguma correlação para o efeito gel. Eles ainda afirmam que poucos valores experimentais ultrapassaram aquele valor, concluindo que o efeito gel foi pouco significativo ou não significativo.

Para finalizar, sabe-se ainda que no processo NMRP, a terminação das cadeias poliméricas procede com uma taxa bem pequena através terminação bimolecular, sendo que a maior parte ocorre através da reação de ativação-desativação, na qual os polímeros terminados não são considerados inertes e podem voltar a se propagar. Assim, como a participação da terminação bimolecular é bastante pequena e, além disso, a polimerização NMRP é conduzida a temperaturas superiores à aquela da transição vítrea do poliestireno, o efeito difusional conhecido como vítreo não ocorre, já que as moléculas se movimentam mais facilmente no meio reacional. Recentemente, a dissertação de mestrado desenvolvida por Murari (2008) indicou que os modelos cinéticos para o processo controlado se ajustaram melhor aos dados experimentais quando não foi considerado nenhum tipo de efeito difusional.

#### 4.2.5) Balanço de massa e hipóteses simplificadoras

Uma vez enunciado o modelo cinético, é possível derivar as equações de balanço de massa para cada espécie presente no reator baseando-se na Figura 4.8. O balanço de massa evidencia as taxas de acúmulo ou de desaparecimento das espécies é usado para o cálculo da conversão do monômero, da concentração das espécies químicas e do peso molecular do produto.

As hipóteses, assumidas quanto ao reator e às reações envolvidas, necessárias para o desenvolvimento dos balanços de massa e posterior análise do processo são:

1. O sistema é monofásico e isotérmico.
2. As constantes da taxa são independentes do comprimento da cadeia.
3. Os radicais gerados por reações de transferência de cadeia propagam rapidamente com o monômero e, portanto, não afetam a taxa de polimerização.
4. A estabilidade térmica do grupo peróxido é independente do tamanho da cadeia.
5. As eficiências de decomposição do grupo peróxido presente no iniciador são consideradas constantes durante a polimerização (Cavin et al., 2000).

Para a modelagem de reatores batelada, como não há termos de fluxo de saída nem de entrada ( $F_i^e = F_i^s = 0$ ), considera-se que todo monômero reagido é convertido a polímero.

Uma hipótese comumente aplicada ao processo FRP é a de estado estacionário (SSH, Steady State Hypothesis) para os radicais poliméricos. No entanto, para o processo NMRP, ela não

pode ser assumida, dado que a concentração dos radicais poliméricos depende diretamente da concentração da espécie dormente que varia ao longo da polimerização, representada pela reação de ativação-desativação.

### Identificação das espécies químicas:

As espécies químicas advindas do mecanismo cinético e consideradas na modelagem são:

- Monômero: M.
- Dímero: D.
- Iniciador: I.
- Agente controlador – radical nitróxido para o processo bimolecular:  $\text{NO}_x^\bullet$ .
- Radical monomérico dormente:  $\text{MON}_x$ .
- Subproduto não polimérico:  $\text{HON}_x$ .
- Radicais iniciais:  $R_{in}^\bullet$  e  $\tilde{R}_{in}^\bullet$ .
- Radicais monoméricos:  $M^\bullet$ .
- Radicais diméricos:  $D^\bullet$ .
- Radicais primários:  $R_1^\bullet$  e  $\tilde{R}_1^\bullet$ .
- Radicais poliméricos:  $R_r^\bullet$  e  $\tilde{R}_r^\bullet$ , para  $r \geq 2$ .
- Polímeros dormentes:  $R_r \text{ON}_x$  e  $\tilde{R}_r \text{ON}_x$ .
- Polímero morto:  $P_r$ , para  $r \geq 2$ .
- Polímero intermediário:  $\tilde{P}_r$  e  $\tilde{\tilde{P}}_r$ , para  $r \geq 2$ .

### Balances de massa para cada espécie:

- Monômero:

$$\begin{aligned} \frac{d([M]V)}{dt} = & F_M^e - F_M^s - 2k_{\text{dim}}[M]^2V - k_{ia}[M][D]V \\ & - k_p[M]([R_{in}^\bullet] + [\tilde{R}_{in}^\bullet] + [M^\bullet] + [D^\bullet])V - k_p[M] \sum_{r=1}^{\infty} ([R_r^\bullet] + [\tilde{R}_r^\bullet])V \\ & - k_f[M] \sum_{r=1}^{\infty} ([R_r^\bullet] + [\tilde{R}_r^\bullet])V + k_{\text{decomp}}[\text{MON}_x]V \end{aligned} \quad (4.29)$$

- Dímero:

$$\begin{aligned} \frac{d([D]V)}{dt} = & F_D^e - F_D^s + k_{\text{dim}}[M]^2V - kia[M][D]V - kh_3[NO_x^\bullet][D]V \\ & - kf_D[D]\sum_{r=1}^{\infty} ([R_r^\bullet] + [\tilde{R}_r^\bullet])V \end{aligned} \quad (4.30)$$

- Iniciador:

$$\frac{d([I]V)}{dt} = F_I^e - F_I^s - kd_1[I]V \quad (4.31)$$

- Agente controlador – radical nitróxido para o processo bimolecular:

$$\begin{aligned} \frac{d([NO_x^\bullet]V)}{dt} = & F_{NO_x^\bullet}^e - F_{NO_x^\bullet}^s - kda[NO_x^\bullet]\sum_{r=1}^{\infty} ([R_r^\bullet] + [\tilde{R}_r^\bullet])V \\ & - kda[M^\bullet][NO_x^\bullet]V + ka[MONx]V + ka\sum_{r=1}^{\infty} ([R_r ONx] + [\tilde{R}_r ONx])V \\ & - kh_3[D][NO_x^\bullet]V \end{aligned} \quad (4.32)$$

- Radical monomérico dormente:

$$\begin{aligned} \frac{d([MONx]V)}{dt} = & F_{MONx}^e - F_{MONx}^s + kda[M^\bullet][NO_x^\bullet]V - ka[MONx]V \\ & - kdecomp[MONx]V \end{aligned} \quad (4.33)$$

- Subproduto não polimérico:

$$\frac{d([HONx]V)}{dt} = F_{HONx}^e - F_{HONx}^s + kdecomp[MONx]V + kh_3[D][NO_x^\bullet]V \quad (4.34)$$

- Radicais iniciais:

$$\frac{d([R_{in}^{\bullet}]V)}{dt} = F_{R_{in}^{\bullet}}^e - F_{R_{in}^{\bullet}}^s + f_1kd_1[I]V + f_2kd_2 \sum_{r=1}^{\infty} ([\tilde{P}_r^{\bullet}] + [\tilde{P}_r^{\bullet}])V - kp[R_{in}^{\bullet}][M]V \quad (4.35)$$

$$\frac{d([\tilde{R}_{in}^{\bullet}]V)}{dt} = F_{\tilde{R}_{in}^{\bullet}}^e - F_{\tilde{R}_{in}^{\bullet}}^s + f_1kd_1[I]V - kp[\tilde{R}_{in}^{\bullet}][M]V \quad (4.36)$$

- Radicais monoméricos:

$$\begin{aligned} \frac{d([M^{\bullet}]V)}{dt} &= F_{M^{\bullet}}^e - F_{M^{\bullet}}^s + kia[M][D]V - kp[M^{\bullet}][M]V + ka[MONx]V \\ &- kda[M^{\bullet}][NO_x^{\bullet}]V + kf_M[M] \sum_{r=1}^{\infty} ([R_r^{\bullet}] + [\tilde{R}_r^{\bullet}])V \end{aligned} \quad (4.37)$$

- Radicais diméricos:

$$\begin{aligned} \frac{d([D^{\bullet}]V)}{dt} &= F_{D^{\bullet}}^e - F_{D^{\bullet}}^s + kia[M][D]V - kp[M][D^{\bullet}]V + kh_3[D][NO_x^{\bullet}]V \\ &+ kf_D[D] \sum_{r=1}^{\infty} ([R_r^{\bullet}] + [\tilde{R}_r^{\bullet}])V \end{aligned} \quad (4.38)$$

- Radicais primários:

$$\begin{aligned} \frac{d([R_1^{\bullet}]V)}{dt} &= F_{R_1^{\bullet}}^e - F_{R_1^{\bullet}}^s + kp[M]([R_{in}^{\bullet}] + [M^{\bullet}] + [D^{\bullet}])V - kp[M][R_1^{\bullet}]V \\ &- kf_M[M][R_1^{\bullet}]V - kf_D[D][R_1^{\bullet}]V - kda[NO_x^{\bullet}][R_1^{\bullet}]V + ka[R_1ONx]V \\ &- ktc[R_1^{\bullet}] \sum_{s=1}^{\infty} [R_s^{\bullet}]V - ktc[R_1^{\bullet}] \sum_{s=1}^{\infty} [\tilde{R}_s^{\bullet}]V \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$\begin{aligned}
\frac{d([\tilde{R}_1^\bullet]V)}{dt} &= F_{\tilde{R}_1^\bullet}^e - F_{\tilde{R}_1^\bullet}^s + kp[M][\tilde{R}_{in}^\bullet]V - kp[M][\tilde{R}_1^\bullet]V - kf_M[M][\tilde{R}_1^\bullet]V \\
&- kf_D[D][\tilde{R}_1^\bullet]V - kda[NO_X^\bullet][\tilde{R}_1^\bullet]V + ka[\tilde{R}_1 ONx]V - ktc[\tilde{R}_1^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_s^\bullet]V \\
&- ktc[\tilde{R}_1^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[R_s^\bullet]V
\end{aligned} \tag{4.40}$$

- Radicais poliméricos ( $r \geq 2$  e  $s \geq 1$ ):

$$\begin{aligned}
\frac{d([R_r^\bullet]V)}{dt} &= F_{R_r^\bullet}^e - F_{R_r^\bullet}^s + f_2kd_2[\tilde{P}_r]V - kp[M][R_r^\bullet]V + kp[M][R_{r-1}^\bullet]V \\
&- kf_M[M][R_r^\bullet]V - kf_D[D][R_r^\bullet]V - kda[NO_X^\bullet][R_r^\bullet]V + ka[R_r ONx]V \\
&- ktc[R_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[R_s^\bullet]V - ktc[R_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_s^\bullet]V
\end{aligned} \tag{4.41}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d([\tilde{R}_r^\bullet]V)}{dt} &= F_{\tilde{R}_r^\bullet}^e - F_{\tilde{R}_r^\bullet}^s + f_2kd_2[\tilde{P}_r]V - kp[M][\tilde{R}_r^\bullet]V + kp[M][\tilde{R}_{r-1}^\bullet]V \\
&- kf_M[M][\tilde{R}_r^\bullet]V - kf_D[D][\tilde{R}_r^\bullet]V - kda[NO_X^\bullet][\tilde{R}_r^\bullet]V + ka[\tilde{R}_r ONx]V \\
&- ktc[\tilde{R}_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_s^\bullet]V - ktc[\tilde{R}_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[R_s^\bullet]V
\end{aligned} \tag{4.42}$$

Para o balanço total dos radicais presentes no sistema, somaram-se os balanços de radicais  $r = 1$  e  $r \geq 2$ . Assim, chegou-se às equações abaixo:

$$\begin{aligned}
\frac{d([R_r^\bullet]V)}{dt} &= F_{R_r^\bullet}^e - F_{R_r^\bullet}^s + kp[M]([R_{in}^\bullet] + [M^\bullet] + [D^\bullet])V \\
&+ f_2kd_2[\tilde{P}_r]V + ka[R_r ONx]V - kda[NO_X^\bullet][R_r^\bullet]V - kf_M[M][\tilde{R}_r^\bullet]V \\
&- kf_D[D][\tilde{R}_r^\bullet]V - ktc[R_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[R_s^\bullet]V - ktc[R_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_s^\bullet]V
\end{aligned} \tag{4.43}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d([\tilde{R}_r^\bullet]V)}{dt} &= F_{\tilde{R}_r^\bullet}^e - F_{\tilde{R}_r^\bullet}^s + kp[M][\tilde{R}_{in}^\bullet]V + f_2kd_2[\tilde{P}_r]V + ka[\tilde{R}_rONx]V \\
&- kda[NO_X^\bullet][\tilde{R}_r^\bullet]V - kf_M[M][\tilde{R}_r^\bullet]V - kf_D[D][\tilde{R}_r^\bullet]V \\
&- ktc[\tilde{R}_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_s^\bullet]V - ktc[\tilde{R}_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[R_s^\bullet]V
\end{aligned} \tag{4.44}$$

- Polímeros dormentes:

$$\begin{aligned}
\frac{d([R_rONx]V)}{dt} &= F_{R_rONx}^e - F_{R_rONx}^s + kda[NO_X^\bullet][R_r^\bullet]V \\
&- ka[R_rONx]V
\end{aligned} \tag{4.45}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d([\tilde{R}_rONx]V)}{dt} &= F_{\tilde{R}_rONx}^e - F_{\tilde{R}_rONx}^s + kda[NO_X^\bullet][\tilde{R}_r^\bullet]V \\
&- ka[\tilde{R}_rONx]V
\end{aligned} \tag{4.46}$$

- Polímero morto:  $r \geq 1$

$$\begin{aligned}
\sum_{s=1}^{\infty} \frac{d([P_{r+s}]V)}{dt} &= F_{P_{r+s}}^e - F_{P_{r+s}}^s + kf_M[M]\sum_{s=1}^{\infty}[R_{r+s}^\bullet]V + kf_D[D]\sum_{s=1}^{\infty}[R_{r+s}^\bullet]V \\
&+ 0,5ktc[R_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[R_s^\bullet]V
\end{aligned} \tag{4.47}$$

- Polímero intermediário:  $r \geq 1$

$$\begin{aligned}
\sum_{s=1}^{\infty} \frac{d([\tilde{P}_{r+s}]V)}{dt} &= F_{\tilde{P}_{r+s}}^e - F_{\tilde{P}_{r+s}}^s + kf_M[M]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_{r+s}^\bullet]V + kf_D[D]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_{r+s}^\bullet]V \\
&+ ktc[R_r^\bullet]\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{R}_s^\bullet]V - kd_2\sum_{s=1}^{\infty}[\tilde{P}_{r+s}]V
\end{aligned} \tag{4.48}$$

$$\sum_{s=2}^{\infty} \frac{d([\tilde{P}_{r+s}]V)}{dt} = F_{\tilde{P}_{r+s}}^e - F_{\tilde{P}_{r+s}}^s + ktc [\tilde{R}_r^\bullet] \sum_{s=1}^{\infty} [\tilde{R}_s^\bullet] V - kd_2 \sum_{s=1}^{\infty} [\tilde{P}_{r+s}] V \quad (4.49)$$

#### 4.2.6) Desenvolvimento do peso molecular

O cálculo dos pesos moleculares médios (numérico e mássico) foi feito utilizando o método dos momentos. Não se usou o método instantâneo, pois este se aplica preferencialmente a processos FRP (exceto se houver reações de transferência de cadeia para polímero, ou seja, ramificações da cadeia) caracterizado pelo fato de haver já no início da reação um rápido crescimento e terminação da cadeia polimérica, gerando polímero nos primeiros instantes. Assim, com polímero já formado no início, os pesos moleculares instantâneos e médios já podem ser estimados. Em se tratando do processo NMRP, as cadeias poliméricas primeiramente alternam nas reações de desativação e de ativação, e só depois são transformadas em radicais poliméricos. Isso ocorre diversas vezes durante a polimerização, tendo como consequência, a dependência do peso molecular em relação à conversão. Sabe-se que a espécie dormente influencia muito a estimativa do peso molecular, e, portanto, ela não pode ser desprezada. Sendo assim, esse fato também justifica a aplicação do método dos momentos, pois o mesmo considera a contribuição de todas as espécies poliméricas no cálculo do peso molecular médio.

Os pesos moleculares médios podem ser obtidos com as equações abaixo, e a polidispersidade pela relação entre elas:  $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ .

$$\overline{M}_n = MW_M \left( \frac{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\tilde{\mu}}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1 + \delta_1 + \tilde{\delta}_1}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\tilde{\mu}}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0 + \delta_0 + \tilde{\delta}_0} \right) \quad (4.50)$$

$$\overline{M}_w = MW_M \left( \frac{\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\tilde{\mu}}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2 + \delta_2 + \tilde{\delta}_2}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\tilde{\mu}}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1 + \delta_1 + \tilde{\delta}_1} \right) \quad (4.51)$$

nas quais:

$MW_M$  : peso molecular do monômero = 242,23 g x mol<sup>-1</sup>

$\mu_0$  : momento zero do polímero morto;

$\tilde{\mu}_0$  e  $\tilde{\tilde{\mu}}_0$  : momentos zero de polímero intermediário;

$\mu_1$  : primeiro momento do polímero morto;

$\tilde{\mu}_1$  e  $\tilde{\tilde{\mu}}_1$  : primeiro momento de polímero intermediário;

$\mu_2$  : segundo momento do polímero morto;

$\tilde{\mu}_2$  e  $\tilde{\mu}_2$ : segundo momento de polímero intermediário;

$\lambda_0$  e  $\tilde{\lambda}_0$ : momentos zero de polímero vivo;

$\lambda_1$  e  $\tilde{\lambda}_1$ : primeiro momento de polímero vivo;

$\lambda_2$  e  $\tilde{\lambda}_2$ : segundo momento de polímero vivo;

$\delta_0$  e  $\tilde{\delta}_0$ : momentos zero de polímero dormente;

$\delta_1$  e  $\tilde{\delta}_1$ : primeiro momento de polímero dormente;

$\delta_2$  e  $\tilde{\delta}_2$ : segundo momento de polímero dormente;

Vale salientar aqui o grau de complexidade no desenvolvimento do método dos momentos, no qual foram considerados os polímeros vivos, mortos e dormentes, cada um deles podendo ter nenhum, um ou até dois (no caso do polímero morto) peróxidos não decompostos em suas cadeias. As equações para os momentos expostos acima são:

- Momento zero de distribuição de polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(\lambda_0 V)}{dt} &= kp[M]([R_{in}^{\bullet}] + [M^{\bullet}] + [D^{\bullet}]) + ka\delta_0 - kda[NO_X^{\bullet}]\lambda_0 \\ &- kf_M[M]\tilde{\lambda}_0 - kf_D[D]\tilde{\lambda}_0 - ktc\lambda_0^2 - ktc\lambda_0\tilde{\lambda}_0 + f_2kd_2\tilde{\mu}_0 \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\lambda}_0 V)}{dt} &= kp[M][\tilde{R}_{in}^{\bullet}] - kda[NO_X^{\bullet}]\tilde{\lambda}_0 + ka\tilde{\delta}_0 - kf_M[M]\tilde{\lambda}_0 - kf_D[D]\tilde{\lambda}_0 \\ &- ktc\tilde{\lambda}_0^2 - ktc\lambda_0\tilde{\lambda}_0 + f_2kd_2\tilde{\mu}_0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

- Primeiro momento de distribuição de polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(\lambda_1 V)}{dt} &= kp[M]([R_{in}^{\bullet}] + [M^{\bullet}] + [D^{\bullet}]) + ka\delta_1 - kda[NO_X^{\bullet}]\lambda_1 \\ &+ kf_M[M](\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0 - \lambda_1) + kf_D[D](\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0 - \lambda_1) - ktc(\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0)\lambda_1 \\ &+ kp[M]\lambda_0 + f_2kd_2(\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) \end{aligned} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\lambda}_1 V)}{dt} &= kp[M][\tilde{R}_{in}^{\bullet}] - kda[NO_X^{\bullet}]\tilde{\lambda}_1 + ka\tilde{\delta}_1 - kf_M[M]\tilde{\lambda}_1 - kf_D[D]\tilde{\lambda}_1 \\ &- ktc(\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0)\tilde{\lambda}_1 + kp[M]\tilde{\lambda}_0 + f_2kd_2(\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) \end{aligned} \quad (4.55)$$

- Segundo momento de distribuição de polímero vivo:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(\lambda_2 V)}{dt} &= kp[M]([R_{in}^{\bullet}] + [M^{\bullet}] + [D^{\bullet}]) + ka\delta_2 - kda[NO_x^{\bullet}]\lambda_2 \\ &- kf_M[M]\lambda_2 + kf_D[D]\lambda_2 - ktc(\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0)\lambda_2 + kp[M](2\lambda_1 + \lambda_0) \\ &+ f_2kd_2(\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) \end{aligned} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\lambda}_2 V)}{dt} &= kp[M][\tilde{R}_{in}^{\bullet}] - kda[NO_x^{\bullet}]\tilde{\lambda}_2 + ka\tilde{\delta}_2 - kf_M[M]\tilde{\lambda}_2 \\ &- kf_D[D]\tilde{\lambda}_2 - ktc(\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0)\tilde{\lambda}_2 + kp[M](2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) + f_2kd_2(\tilde{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) \end{aligned} \quad (4.57)$$

- Momento zero de distribuição de polímero morto:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\mu_0 V)}{dt} = kf_M[M]\lambda_0 + kf_D[D]\lambda_0 + \frac{1}{2} ktc\lambda_0^2 \quad (4.58)$$

- Primeiro momento de distribuição de polímero morto:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\mu_1 V)}{dt} = kf_M[M]\lambda_1 + kf_D[D]\lambda_1 + ktc\lambda_0\lambda_1 \quad (4.59)$$

- Segundo momento de distribuição de polímero morto:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\mu_2 V)}{dt} = kf_M[M]\lambda_2 + kf_D[D]\lambda_2 + ktc(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (4.60)$$

- Momento zero de distribuição de polímero intermediário:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\mu}_0 V)}{dt} = kf_M[M]\tilde{\lambda}_0 + kf_D[D]\tilde{\lambda}_0 + ktc\lambda_0\tilde{\lambda}_0 - kd_2\tilde{\mu}_0 \quad (4.61)$$

- Primeiro momento de distribuição de polímero intermediário:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\mu}_1 V)}{dt} = kf_M[M]\tilde{\lambda}_1 + kf_D[D]\tilde{\lambda}_1 + ktc(\lambda_0\tilde{\lambda}_1 + \lambda_1\tilde{\lambda}_0) - kd_2\tilde{\mu}_1 \quad (4.62)$$

- Segundo momento de distribuição de polímero intermediário:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\mu}_2 V)}{dt} = kf_M[M]\tilde{\lambda}_2 + kf_D[D]\tilde{\lambda}_2 + ktc(\lambda_0\tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1\tilde{\lambda}_1 + \lambda_0\tilde{\lambda}_2) - kd_2\tilde{\mu}_2 \quad (4.63)$$

- Momento zero de distribuição de polímero intermediário:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\mu}_0 V)}{dt} = ktc\tilde{\lambda}_0^2 - kd_2\tilde{\mu}_0 \quad (4.64)$$

- Primeiro momento de distribuição de polímero intermediário:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\mu}_1 V)}{dt} = ktc\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_1 - kd_2\tilde{\mu}_1 \quad (4.65)$$

- Segundo momento de distribuição de polímero intermediário:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\mu}_2 V)}{dt} = ktc(\tilde{\lambda}_0\tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_1) - kd_2\tilde{\mu}_2 \quad (4.66)$$

- Momento zero de distribuição de polímero dormente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\delta_0 V)}{dt} = kda[NO_x^\bullet]\lambda_0 - ka\delta_0 \quad (4.67)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\delta}_0 V)}{dt} = kda[NO_x^\bullet]\tilde{\lambda}_0 - ka\tilde{\delta}_0 \quad (4.68)$$

- Primeiro momento de distribuição de polímero dormente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\delta_1 V)}{dt} = kda[NO_x^\bullet]\lambda_1 - ka\delta_1 \quad (4.69)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\delta}_1 V)}{dt} = kda[NO_x^\bullet] \tilde{\lambda}_1 - ka \tilde{\delta}_1 \quad (4.70)$$

- Segundo momento de distribuição de polímero dormente:

$$\frac{1}{V} \frac{d(\delta_2 V)}{dt} = kda[NO_x^\bullet] \lambda_2 - ka \delta_2 \quad (4.71)$$

$$\frac{1}{V} \frac{d(\tilde{\delta}_2 V)}{dt} = kda[NO_x^\bullet] \tilde{\lambda}_2 - ka \tilde{\delta}_2 \quad (4.72)$$

#### 4.2.7) Parâmetros cinéticos do mecanismo proposto

As reações que compõem o mecanismo cinético proposto e as respectivas equações de Arrhenius para as constantes cinéticas, além das fontes de obtenção dos dados são mostradas na Tabela 4.3. Quanto aos valores das constantes de decomposição dos iniciadores, elas já foram apresentadas na Tabela 4.1. As eficiências de decomposição dos iniciadores (f1 e f2) dependeram, além de outros fatores, do tipo de iniciador utilizado nas simulações e seus valores serão apresentados no Capítulo 7, junto com os resultados de simulação. A consideração de que não há transferência de cadeia para monômero nem dímero permitiu um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais e se baseia no fato de que a constante de transferência é cerca de 10000 vezes menor do que a constante de propagação (Cavin et al., 2000).

Tabela 4.3: Equações de Arrhenius para os parâmetros cinéticos do mecanismo NMRP  
 $R=1,987 \text{ cal}/(\text{mol K})$

Parâmetro	Reação	Unidade	Equação de Arrhenius
kdim	Dimerização de Mayo	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$188,97 \exp(-16185,1/RT)$ <sup>(1,11)</sup>
kia	Iniciação térmica	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6,459 \times 10^{12} \exp(-36599/RT)$ <sup>(1)</sup>
kh3	Formação do radical dimérico	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Ajustado
kp	Propagação	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,051 \times 10^7 \exp(-7060/RT)$ <sup>(4,12,13)</sup>
kt	Terminação	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,002 \times 10^{10} \exp(-3082/RT)$ <sup>(1,2,3,9)</sup>
kfM	Transferência ao monômero	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0 <sup>(8,10)</sup>
kfD	Transferência ao dímero	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	0 <sup>(2,4,5,6,7,8,10,11,12)</sup>
kda	Desativação	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$5,03 \times 10^9 \exp(-3722/RT)$ <sup>(1,2,4,7,11)</sup>
ka	Ativação	$\text{s}^{-1}$	$3 \times 10^{13} \exp(-14910/RT)$ <sup>(3,8,9)</sup>
kdecomp	Decomposição da alquociamina	$\text{s}^{-1}$	$5,7 \times 10^{14} \exp(-36639/RT)$ <sup>(1,2,8,11)</sup>

Fontes: (1) Mesa (2003); (2) Zhang e Ray (2002); (3) Butté et al. (1999b); (4) Faliks et al. (2001); (5) Cuatrecasas-Díaz et al. (2004); (6) He et al. (2000); (7) Veregin et al. (1996b); (8) Lemoine-Nava et al. (2006); (9) Fukuda et al. (1997); (10) Bonilla et al. (2002); (11) Contant (2007); (12) Cavin et al. (2000); (13) Brandrup e Immergut (1989).

Pode ser observado na Tabela 4.3 que foi preciso recorrer a artigos de vários autores para encontrar valores dos parâmetros cinéticos que predissessem satisfatoriamente os dados experimentais obtidos nessa tese, como será mostrado no Capítulo 7. A maior parte dos autores que publicaram dados de simulação de processos NMRP ajustou seus próprios parâmetros gerando, às vezes, valores de constantes cinéticas sem consistência teórica e não validados por observações experimentais. Contudo, os principais critérios utilizados nessa seleção foram buscar as equações mais usadas e que tivessem sido obtidas através de experimentos, além de considerar a faixa de temperatura em que elas são válidas. Ainda assim, não foram encontrados valores para equação de Arrhenius para o kh3, que foi um parâmetro ajustado para cada condição operacional (Apêndice A).

#### 4.2.8) Variação de volume nas reações de polimerização

Em se tratando de polimerização em massa (*bulk*), deve-se considerar a variação de volume, uma vez que à medida que se procede a reação, o meio fica mais denso e, conseqüentemente, o volume sofre uma diminuição. Assim, a variação do volume foi considerada pelo uso das Equações 4.73 a 4.77, como descritas por Mesa (2003).

$$V = V_0(1 + \varepsilon X) \quad (4.73)$$

na qual,

$$\varepsilon = \frac{\rho_M}{\rho_P} - 1 \quad (4.74)$$

$$\rho_M = 0,9193 - 0,000665 (T - 273,15) \quad (4.75)$$

$$\rho_P = 0,9926 - 0,000265 (T - 273,15) \quad (4.76)$$

$$X = \frac{[M_0] V_0 - [M] V}{[M_0] V_0} \quad (4.77)$$

#### 4.2.9) Metodologia de resolução do modelo matemático

Foi desenvolvido um programa computacional em linguagem FORTRAN 6.1, no qual se utilizou a sub-rotina DIVPAG da biblioteca IMSL, que usa o método de Gear, e é própria para a resolução numérica de sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs) que apresente rigidez numérica. Aqui, não se demonstrou rigorosamente se o modelo matemático apresenta ou não rigidez numérica, mas ao testar a resolução de sistemas semelhantes em outras rotinas impróprias para problemas com rigidez, Mesa (2003) não obteve sucesso. Esse problema pode ter sido causado pela combinação das reações de iniciação (térmica e química) com o mecanismo controlador, uma vez que há várias espécies cujas concentrações e variações são de diferentes ordens de grandeza, levando a comportamentos transientes bem distintos. Sendo assim, essa sub-rotina foi escolhida por já ter sido aplicada com sucesso no caso de polimerização NMRP usando iniciadores monofuncionais (Mesa, 2003).

No total foram 38 equações diferenciais, sendo 17 do balanço de massa dadas pelas Equações 4.29 a 4.38 e 4.43 a 4.49, e 21 provenientes do balanço dos momentos como mostram as Equações 4.52 a 4.72.

#### 4.2.10) Metodologia de análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo

Para se otimizar um processo ou sistema, chega-se a uma função objetivo que, junto com suas restrições pertinentes fornecem as condições ótimas de operação do processo. Assim, torna-se útil saber como cada parâmetro do modelo afeta a solução ótima, pois os parâmetros que mais influenciam a condição ótima devem ser escolhidos, medidos ou monitorados com mais atenção. A análise de sensibilidade de um processo descrito por equações diferenciais (ordinárias ou algébrico-diferenciais) ao longo do domínio de integração envolve a aplicação de derivadas e, caso o sistema não possua solução analítica, de cálculos numéricos a fim de quantificar os coeficientes de sensibilidade.

Nos estudos de análise de sensibilidade dinâmica referente aos parâmetros do modelo, desenvolveu-se um programa principal contendo o modelo matemático e a sub-rotina DDASPK 3.0, que integra e calcula a sensibilidade paramétrica e a sensibilidade a variações nas condições iniciais de sistemas algébrico-diferenciais (EADs) usando uma combinação de métodos BDF (*Backward Differentiation Formula*). Assim, o sistema de EDOs foi resolvido com o auxílio de dois integradores diferentes (DIVPAG e DDASPK 3.0), mas que levaram a resultados bem semelhantes, o que auxilia no aumento da confiabilidade dos métodos numéricos utilizados.

A sub-rotina DDASPK 3.0 foi desenvolvida por Li e Petzold (1999), que a disponibilizam em seu site (<http://www.cs.ucsb.edu/~cse>) sem custo algum para fins acadêmicos. Esse código foi desenvolvido em FORTRAN e oferece vários métodos para resolver sistemas de EADs e calcular os coeficientes de sensibilidade, dependendo da complexidade do problema. Algumas análises e comparações entre esses métodos são apresentados por Li et al. (2000).

Nesta tese, foram utilizados os métodos *default* do pacote, exceto os *inputs* INFO(i) para  $i = 19$  e  $22$ , que especificam o número de parâmetros analisados (11) e  $i=21$ , que permite inserir o valor da perturbação desejada. Os valores iniciais das variáveis dependentes e suas derivadas devem ser dados de entrada. O estabelecimento de condições iniciais consistentes é crucial para que se dê início ao processo de integração do sistema de EADs. Caso essas condições não sejam conhecidas ou inconsistentes, o código DDASPK 3.0 oferece opções de calculá-las.

A sub-rotina retorna o valor de sensibilidade  $S(n)$  dado pela relação da variação na resposta sobre a variação no parâmetro. Assim, usou-se a Equação 4.78 para se obter os resultados expressos em porcentagem relativa  $S'(n)$  à variável dependente  $Y(n)$ .

$$S'(n) = \frac{pert \cdot param \cdot S(n)}{Y(n)} \cdot 100\% \quad (4.78)$$

Na qual *pert* é o valor da perturbação e *param* é o parâmetro analisado, cuja discussão é apresentada na Seção 7.4.2.

# Capítulo 5

## Resultados experimentais e discussões

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais da polimerização via radical livre controlada por nitróxido (NMRP) usando iniciadores mono- e difuncionais. A discussão será baseada no efeito da funcionalidade e da concentração de iniciador, da razão molar [TEMPO]:[iniciador] e da temperatura na conversão, nos pesos moleculares e na polidispersidade.

### 5.1) Condições operacionais da polimerização controlada

Duas reações utilizando os iniciadores monofuncionais BPO e TBEC foram feitas para se comparar o desempenho do iniciador difuncional L531 com aqueles monofuncionais, como mostra a Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Condições de polimerização com iniciadores monofuncionais

Reação	Iniciador	[I] mol/l	Razão	Temperatura °C
1	BPO	0,0360	1,1	125
2	TBEC	0,0028	1,1	125

Além disso, fizeram-se alguns testes preliminares para avaliar experimentalmente o desempenho do iniciador difuncional L531 com o objetivo de encontrar e padronizar algumas condições de reação e também de avaliar a influência da razão TEMPO/L531 na taxa de polimerização, nos pesos moleculares e na polidispersidade do polímero sintetizado. As condições de reação dessa etapa se encontram na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Condições de polimerização preliminares com o iniciador difuncional

Reação	Iniciador	[I] mol/l	Razão	Temperatura °C
3	L531	0,0023	1,4	125
4	L531	0,0023	1,6	125
5	L531	0,0023	2,1	125
6	L531	0,0023	2,7	125
7	L531	0,0023	3,2	125

Por último, uma vez tendo as condições operacionais otimizadas para o iniciador difuncional, escolheram-se dois níveis de concentração de iniciador, temperatura e razão TEMPO/L531, constituindo um planejamento fatorial completo (Tabela 5.3), incluindo uma triplicata no ponto central, através da qual se fizeram estudos estatísticos e se derivaram modelos empíricos que serão apresentados no Capítulo 6. Além da triplicata no ponto central dado pelas reações 16, 17 e 18, fez-se também uma duplicata para a corrida 11 (discutida na Seção 5.3.3). As reações 8 e 10 já foram apresentadas na Tabela 5.2 como reações 5 e 7, mas não formam duplicatas.

Tabela 5.3: Condições reacionais para o iniciador difuncional

Reação	Iniciador	[I] mol/l	Razão	Temperatura °C
8	L531	0,0023	2,10	125
9	L531	0,0023	2,10	135
10	L531	0,0023	3,20	125
11	L531	0,0023	3,20	135
12	L531	0,0144	2,10	125
13	L531	0,0144	2,10	135
14	L531	0,0144	3,20	125
15	L531	0,0144	3,20	135
16	L531	0,0084	2,65	130
17	L531	0,0084	2,65	130
18	L531	0,0084	2,65	130

O nível mais baixo e o mais alto de concentração de iniciador L531 serão denominados, a partir desse ponto, de C-1 e C+1, respectivamente. Analogamente, para os níveis de temperatura e de razão TEMPO/L531, serão usados T-1 e T+1, e R-1 e R+1, respectivamente.

## 5.2) Comparação entre iniciadores monofuncionais e difuncional

A Tabela 5.4 ilustra, para efeito de comparação, os parâmetros cinéticos A ( $\text{min}^{-1}$ ) e E (cal/mol) utilizados no cálculo da constantes de decomposição  $k_d$  ( $\text{min}^{-1}$ ) para os iniciadores utilizados na temperatura de 125°C, além das temperaturas de meia-vida  $T_{1/2}$  (°C) para o tempo de 10h. Observa-se que os iniciadores usados apresentam diferentes constantes de decomposição, sendo para a temperatura de 125°C a ordem crescente de instabilidade: TBEC < L531 < BPO. A constante de decomposição do iniciador tem um efeito considerável na taxa de polimerização e na polidispersidade do produto final, uma vez que se reflete na formação dos radicais iniciais, cuja quantidade e velocidade de produção influenciam todo o curso da polimerização.

Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos e temperaturas de meia-vida dos iniciadores utilizados.

I	A*	E*	$k_d$ *	$T_{1/2}$ **
BPO	$2,2896 \times 10^{14}$	27325	0,223	70
TBEC	$3,3890 \times 10^{15}$	31494	0,017	100
L531	$k_{d1}: 4,847 \times 10^{17}$	34580	0,049	93
	$k_{d2}: 4,847 \times 10^{17}$	34580	0,049	93

Fonte: \* Penlidis et al. (2000).

\*\*Sanchez e Myers (1996).

### 5.2.1) Monofuncional versus difuncional: TBEC e L531

Para a comparação entre TBEC e L531 foram plotados os gráficos referentes às corridas 2 (Tabela 5.1) e 5 (Tabela 5.2), respectivamente, na Figura 5.1. Ela mostra os resultados dos perfis de conversão versus tempo obtidos ao se utilizarem os iniciadores TBEC e L531 a uma temperatura de 125°C.

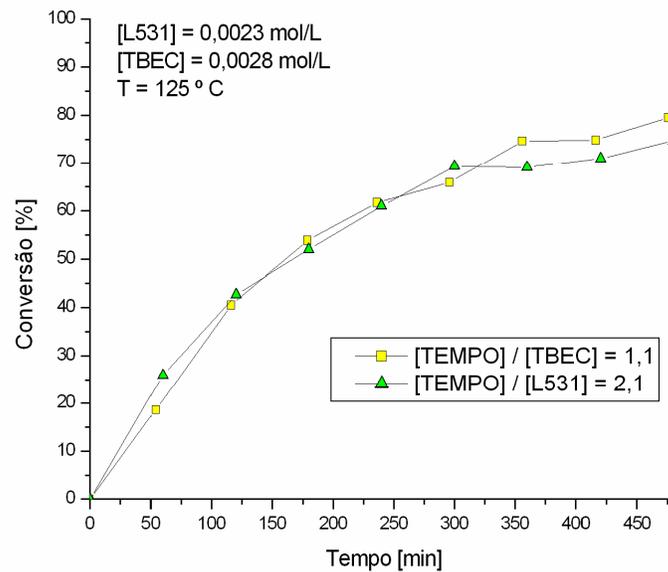


Figura 5.1: Efeito da funcionalidade do iniciador na conversão versus tempo: TBEC e L531

O TBEC é um iniciador monofuncional de alta temperatura, ou seja, bastante estável. Esse fato confere baixas taxas de decomposição, propiciando ao sistema condições nas quais ainda há radicais sendo decompostos a altas conversões, reiniciando o ciclo de propagação e aumentando a conversão de monômero continuamente. Tal observação foi feita por Lona et al. (2006), que compararam dois iniciadores monofuncionais (BPO e TBEC).

Na literatura já foi relatado que o uso de iniciadores com  $k_d$  baixo (BHP, Fukuda e Goto, 1997a e DCP, Matyjaszewski e Greszta, 1997) diminui a concentração de equilíbrio do radical nitróxido, deslocando a reação de equilíbrio (Equação 5.1) para o sentido dos radicais vivos, o que leva a um incremento na taxa de reação, já que esta é tem um comportamento inverso a  $[T\bullet]$ . Para um melhor entendimento, a Equação 5.2 ilustra a relação entre a taxa de consumo de monômero ( $d[M]/dt$ ) e as espécies radicais nitróxido  $[T\bullet]$ , polímero dormente  $[R-T]$ , concentração de monômero  $[M]$ , além das constantes de propagação  $k_p$  e da constante de equilíbrio  $K_d$  da Equação 5.1 (Veregin et al., 1996a).



$$\frac{d[M]}{dt} = -\frac{k_p [R-T]}{K_d [T\bullet]} [M] \quad (5.2)$$

Apesar do alto desempenho do TBEC (dentre os iniciadores monofuncionais), ao se empregar o iniciador difuncional L531 ainda que em concentrações 18% menores do que a concentração do TBEC, conversões muito semelhantes foram obtidas. Essa vantagem do uso do iniciador difuncional se deve ao fato de ele possuir duas ligações peróxido termicamente simétricas. Assim, espera-se que essas ligações se quebrem durante a polimerização gerando mais radicais iniciais (ver Equações 3.2 e 3.3), o que tem um efeito na conversão análogo àquele que se obteria de um aumento na concentração de um iniciador monofuncional qualquer.

Outras vantagens em sistemas iniciados pelo L531 estão claras nas Figuras 5.2 e 5.3, que mostram a evolução dos pesos moleculares numéricos e da polidispersidade com a conversão, respectivamente. Pode-se observar a partir da Figura 5.2 que os polímeros sintetizados com o uso do iniciador difuncional apresentaram altos pesos moleculares. A principal causa que levou a esses altos pesos moleculares não deve ser atribuída ao fato de o iniciador L531 estar sendo usado a uma concentração 18% menor do que aquela do TBEC, já que iniciadores difuncionais produzem mais centros radicais por molécula decomposta, o que teria um efeito de diminuir o peso molecular. Contudo, em se tratando de polimerização convencional, vários trabalhos na literatura relataram um aumento no peso molecular médio de polímeros sintetizados com iniciadores difuncionais (Villalobos et al., 1991, Benbachir e Benjelloun, 2001, Asteasuain et al., 2004), devido à existência de uma molécula com dois centros ativos, possibilitando o crescimento nos dois lados da cadeia (dirradical).

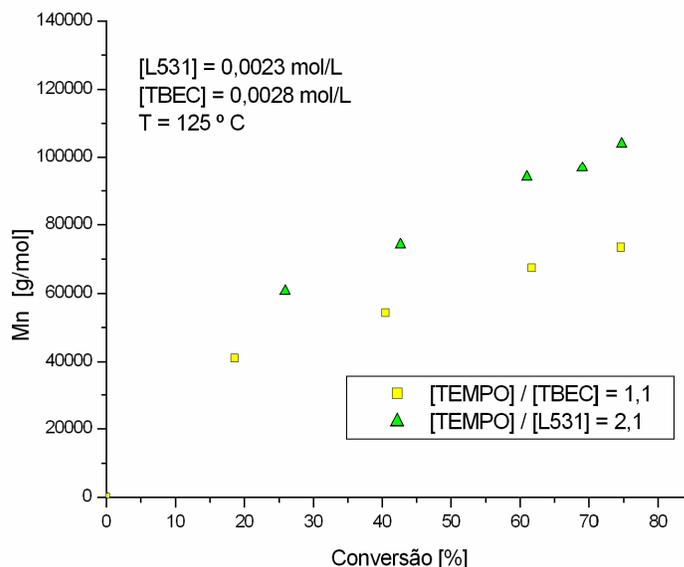


Figura 5.2: Efeito da funcionalidade do iniciador em Mn versus conversão: TBEC e L531

O ganho nos pesos moleculares é uma característica bastante desejável porque processos NMRP geralmente produzem polímeros com baixos pesos moleculares, não apenas devido à cinética controlada, mas também devido ao fato da polimerização ter que ser conduzida a altas temperaturas, intrínsecas ao uso do controlador TEMPO.

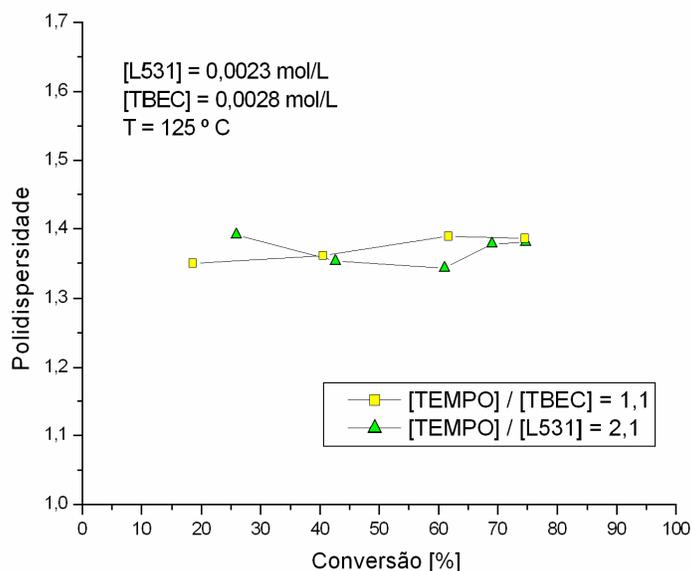


Figura 5.3: Efeito da funcionalidade do iniciador em PDI versus conversão: TBEC e L531

Não bastando as vantagens no aumento da conversão e no peso molecular, o emprego do iniciador difuncional também proporcionou polidispersidades razoáveis (<1,5), muito parecidas com aquelas obtidas com o TBEC (veja Figura 5.3).

### 5.2.2) Monofuncional versus difuncional: BPO e L531

Com o propósito de se confirmar o bom desempenho do iniciador difuncional, também foi feita uma comparação entre o L531 e o BPO, que é o iniciador de baixa temperatura mais estudado e utilizado em processos NMRP.

Novamente, escolheram-se condições reacionais nas quais conversões semelhantes pudessem ser obtidas. Assim, foram plotados os gráficos referente às corridas 1, 6 e 7, como mostra a Figura 5.4.

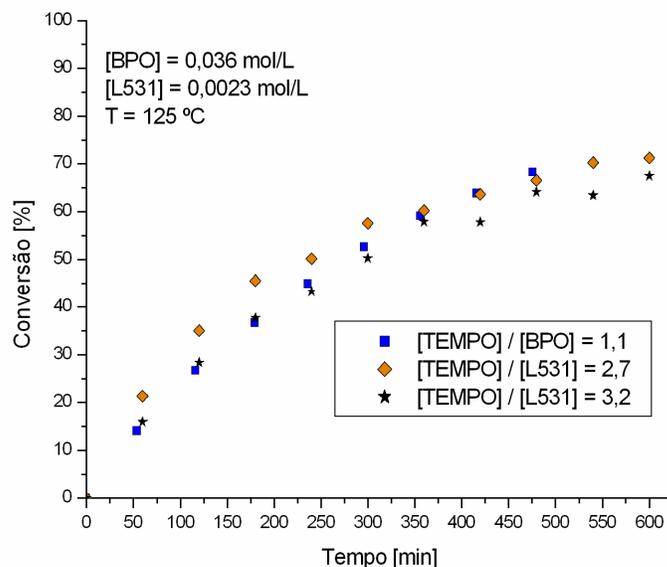


Figura 5.4: Efeito da funcionalidade do iniciador na conversão versus tempo: BPO e L531

Observando-se a Figura 5.4, fica evidente que o L531 superou o BPO mesmo quando aplicado em uma concentração cerca de 15 vezes menor. A possibilidade de usar baixa concentração de iniciador difuncional em sistemas NMRP é vantajosa, não apenas porque proporciona uma economia de iniciador e de controlador, mas também porque leva à síntese de polímeros com alto peso molecular.

Essa característica pode ser verificada na Figura 5.5, que mostra a evolução do peso molecular numérico com a conversão, para o L531 e BPO. O ganho médio no peso molecular numérico foi de 5 vezes para altos valores de conversão.

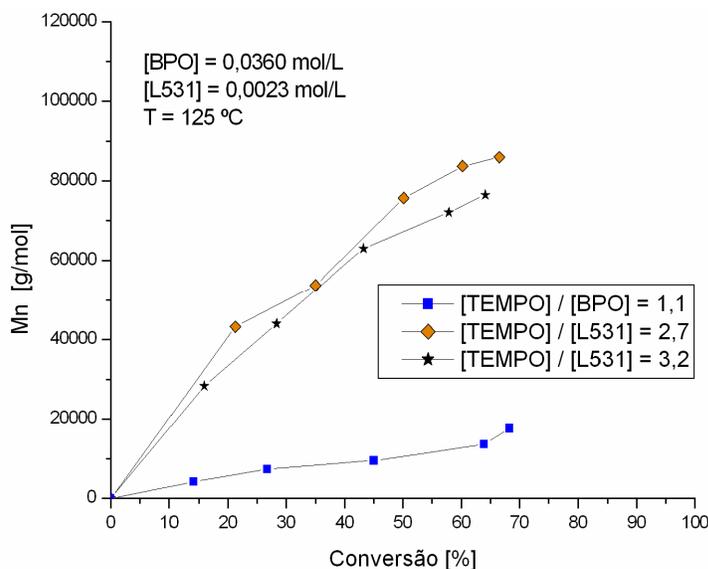


Figura 5.5: Efeito da funcionalidade do iniciador em Mn versus conversão: BPO e L531

A Figura 5.6 evidencia a polidispersidade versus conversão para o BPO e L531. Todos os perfis seguiram uma tendência de decaimento de altos valores no começo da reação e depois se estabilizaram para conversões médias.

Contudo, uma distinção entre as curvas do mono e do difuncional aparece a altas conversões, quando o perfil do L531 aumenta após uma conversão de 60%, enquanto o perfil do BPO levemente cai. Para o iniciador difuncional esse comportamento na polidispersidade pode ser devido ao fato de se estar trabalhando com baixas concentrações iniciais de TEMPO. Sabe-se que há algumas reações paralelas e indesejáveis que consomem o controlador durante a polimerização (ver Equação 4.28). Desta forma, espera-se que no final da polimerização a concentração de TEMPO esteja atingindo valores muito baixos e, portanto, insuficientes para se garantir a captura dos radicais em crescimento e para se manterem as polidispersidades baixas. Na Seção 5.3 será observado que baixas polidispersidades são obtidas quando se usam maiores concentrações iniciais de TEMPO e de L531. Problemas difusionais, tais como o efeito gel, podem ter um efeito desprezível nesse aumento da polidispersidade, uma vez que nessas duas reações, os pesos moleculares numéricos não ultrapassam o valor de 150 000 g/mol (Zhang e Ray, 2002).

Adicionalmente, pode-se observar que a polimerização com ambos os iniciadores são de característica controlada: polidispersidades baixas (menores que 1,5) e um aumento linear do peso molecular numérico com a conversão.

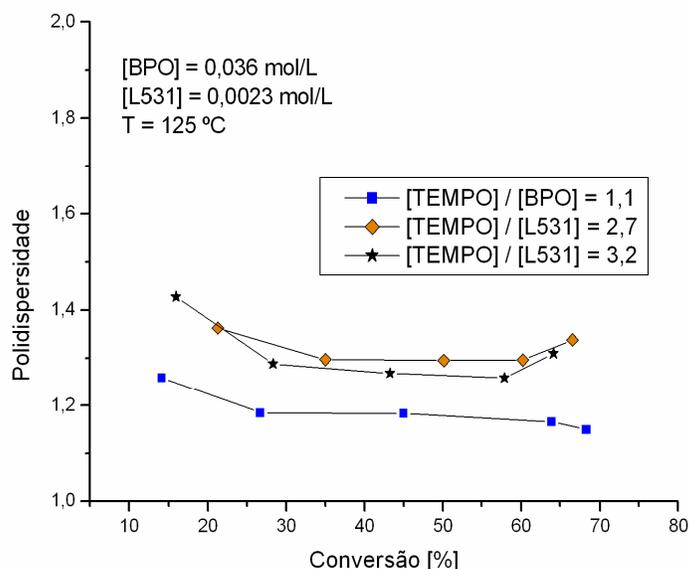


Figura 5.6: Efeito da funcionalidade do iniciador em PDI versus conversão: BPO e L531

Finalmente, através da comparação BPO vs. L531 notou-se que a quantia de TEMPO usada com o iniciador difuncional chegou a ser 12,2% daquela usada com o iniciador monofuncional. Em relação à quantia de L531, ela foi somente 6,4% da quantia de BPO. Ambas as

economias são significativas, principalmente se levar em conta que o alto preço dos iniciadores e em especial dos controladores é um dos fatores que ainda inviabilizam a implantação da polimerização NMRP em escala industrial.

### **5.3) Efeitos do uso do iniciador difuncional L531**

#### **5.3.1) Busca pela razão TEMPO/L531 ótima**

O objetivo nessa etapa era produzir, simultaneamente, polímeros com altas conversões e polidispersidades menores que 1,3 através do aumento da razão TEMPO/L531. Contudo, sabe-se que ao aumentar a razão TEMPO/L531, a conversão diminui, pois o TEMPO também age como inibidor de polimerização. Assim, foi configurado um problema de otimização: minimizar a polidispersidade com a restrição de se obter conversões maiores que aquelas obtidas com o iniciador monofuncional.

A eficiência de decomposição do iniciador afeta a quantidade de radicais produzidos por ele, refletindo na quantidade de TEMPO usada, que deve ser sempre maior ou igual à concentração de radicais, para se garantir uma captura das cadeias em crescimento e produzir um polímero controlado. Uma molécula de iniciador difuncional pode produzir até 4 centros radicais se ele apresentar uma eficiência de decomposição de 100%, o que requereria uma razão TEMPO/L531 de no mínimo 4. Todavia, a eficiência de um iniciador nunca atinge 100%, principalmente devido às reações de terminação entre seus próprios radicais ou inibição dos mesmos por funções doadoras de elétrons (moléculas de solventes, inibidores). Porém, não foi encontrado, em literatura aberta, nenhum tipo de informação acerca da eficiência de decomposição de iniciadores difuncionais em sistemas NMRP.

Dessa forma, o esforço em se obter experimentalmente a razão ótima TEMPO/L531 foi imprescindível. Partindo-se de condições operacionais semelhantes (reação 3, Tabela 5.2) àquelas usadas para iniciadores monofuncionais por Gonçalves (2006), tais como a concentração de iniciador, temperatura, e razão TEMPO/L531, não se conseguiu sintetizar polímeros com polidispersidade baixa. Para contornar o problema, aumentou-se gradualmente a razão de 1,4 a 3,2 com o propósito de se garantir um excesso de radicais nítróxido requerido para se controlar o processo, de acordo com as condições das reações 3, 4, 5, 6 e 7 na Tabela 5.2.

Assim, foi possível avaliar o efeito da razão TEMPO/L531 na taxa de polimerização, como mostra a Figura 5.7. Observou-se que ao aumentar a razão TEMPO/L531 (aumentando [TEMPO] com [L531] fixa), a conversão mostrou um comportamento inverso à concentração de TEMPO, de acordo com o que relataram Veregin et al. (1996a) para iniciadores monofuncionais. Também houve uma redução na conversão média e na conversão máxima atingida, e um aumento no tempo de polimerização.

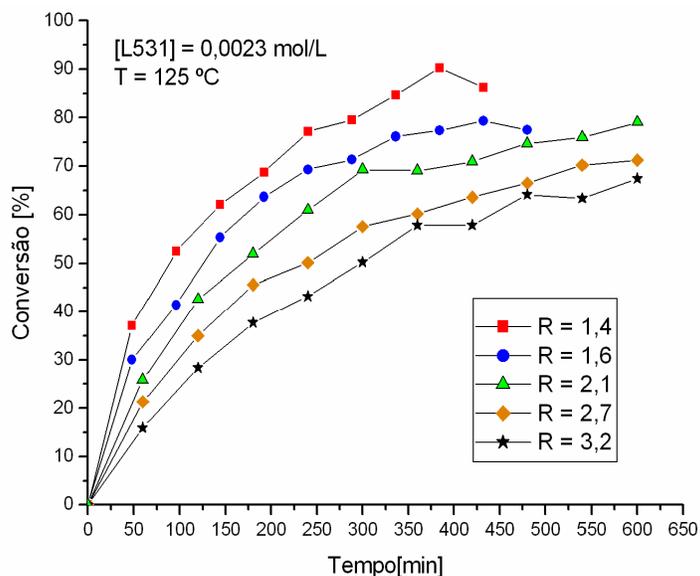


Figura 5.7: Efeito da razão TEMPO/L531 na conversão versus tempo.

Essa queda na taxa de reação se deve ao fato de que concentrações iniciais maiores de TEMPO levam a concentrações de equilíbrio também maiores de radicais  $[T\cdot]$  aumentando o tempo de vida transitório do polímero dormente e afetando a conversão, de acordo com a Equação 5.2.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram o peso molecular médio numérico e a polidispersidade com a conversão respectivamente, para o polímero produzido pelas reações com diferentes razões  $[TEMPO]/[L531]$ . Pode-se concluir que o  $M_n$  atingiu valores considerados altos para o processo NMRP, evidenciando uma dependência linear com a taxa de polimerização e uma relação inversa com a razão  $[TEMPO]/[L531]$ . Tal relação é devida ao fato de que maiores concentrações iniciais de TEMPO levam a maiores concentrações de radical TEMPO em equilíbrio ao longo de toda a polimerização, refletindo numa diminuição do número de moléculas de monômero que são incorporadas a cada radical, por ciclo de ativação (Veregin et al., 1996b). Assim, quanto maior a razão  $[TEMPO]/[L531]$ , menores são os pesos moleculares numéricos.

Além disso, observa-se que a polidispersidade para a menor razão  $[TEMPO]/[L531]$  está no limite entre a polimerização convencional e a polimerização controlada (1,5) com pesos moleculares muito altos. Esta observação pode ser explicada pelo baixíssimo valor de razão  $[TEMPO]/[L531]$  usado (1,4), o que favoreceu condições nas quais a baixa  $[T\cdot]$  foi insuficiente para capturar as cadeias iniciadas em todos os centros radicais gerados pelo iniciador difuncional, permitindo que elas se polimerizassem rapidamente e terminassem por combinação. A polidispersidade mostrou um comportamento inverso ao da razão  $[TEMPO]/[L531]$ , uma vez que se tornou maior a taxa de troca entre as cadeias dormentes e ativas. Entretanto, não é possível verificar experimentalmente se essa taxa de troca é maior ou menor, mas o fato é que está de

acordo com os estudos teóricos feitos por alguns grupos de pesquisa, para iniciadores monofuncionais (Fukuda e Goto, 1997b e Veregin et al., 1996b).

Como já foi observado e explicado na Seção 5.2.2, os perfis de polidispersidade apresentaram um leve aumento no final da reação, devido às baixas concentrações iniciais de iniciador e de controlador. Portanto, decidiu-se aumentar simultaneamente a concentração de iniciador e a de controlador, mantendo a razão entre eles, gerando novos dados experimentais, cujos resultados e discussões também são apresentados na próxima seção.

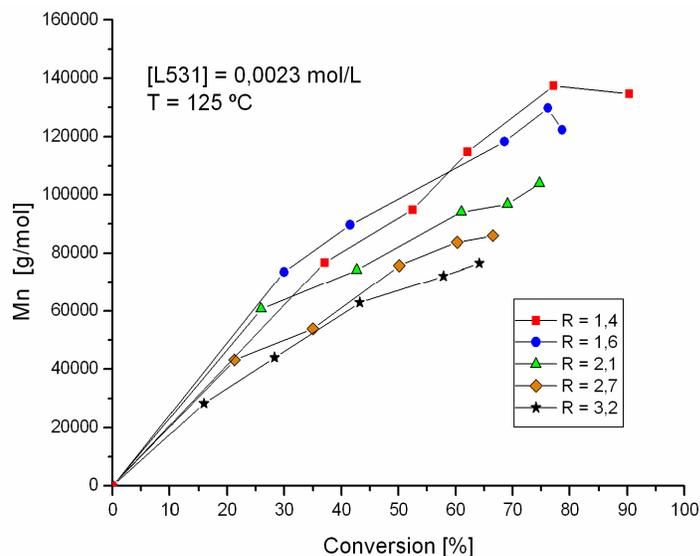


Figura 5.8: Efeito da razão TEMPO/L531 no Mn versus conversão.

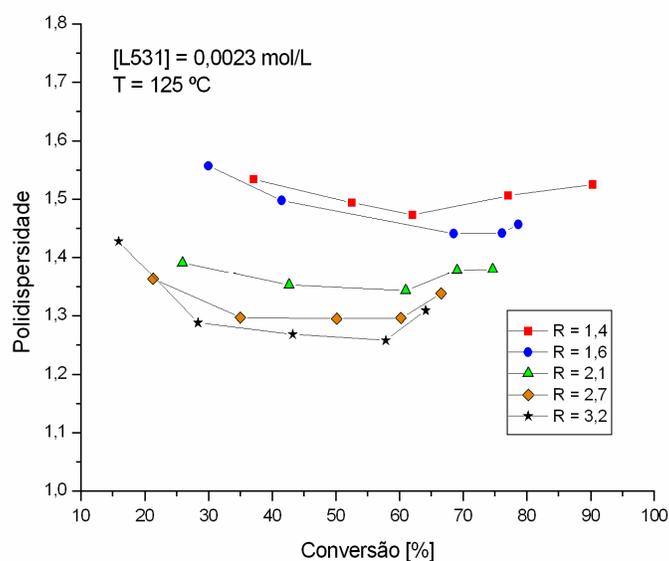


Figura 5.9: Efeito da razão TEMPO/L531 na polidispersidade versus conversão.

### 5.3.2) Triplicata no ponto central

Com as condições operacionais das reações 16, 17 e 18 (Tabela 5.3), que são as mesmas, foi feita a triplicata no ponto central. Essa triplicata é autêntica, repetindo-se o procedimento experimental desde a lavagem das vidrarias até a análise dos polímeros no GPC.

Os resultados de conversão versus tempo são mostrados na Figura 5.10a. Observa-se que a repetibilidade foi excelente, para todo o intervalo de conversão. Como mostram as Figuras 5.10b e 5.10c, os resultados de  $M_n$  versus conversão e tempo apresentaram uma tendência de serem bem reproduzidos a baixas conversões e tempos de reação, contudo, dispersaram a altos valores da abscissa. Há de se ressaltar que na Figura 5.10b, os dois eixos ( $M_n$  e conversão) contêm erros de medidas experimentais, ao contrário do resultado da Figura 5.10c, que apresenta apenas erro significativo na medida de  $M_n$  (considerando que a medida do tempo por cronômetro apresenta erros mínimos). Já para o gráfico de PDI versus conversão (Figura 5.10d), os resultados de repetição foram reprodutivos. Nesse caso, para cada curva, o peso molecular mássico  $M_w$  acompanhou as mudanças no perfil de  $M_n$  e a polidispersidade, que é dada pela relação  $M_w/M_n$ , convergiu para um valor semelhante.

De uma maneira geral, os resultados obtidos pelas condições reacionais da triplicata central foram muito bons, pois se conseguiu sintetizar polímeros com uma alta taxa de reação, com pesos moleculares altos, e com polidispersidade baixa, que tendeu para valores menores que 1,2.

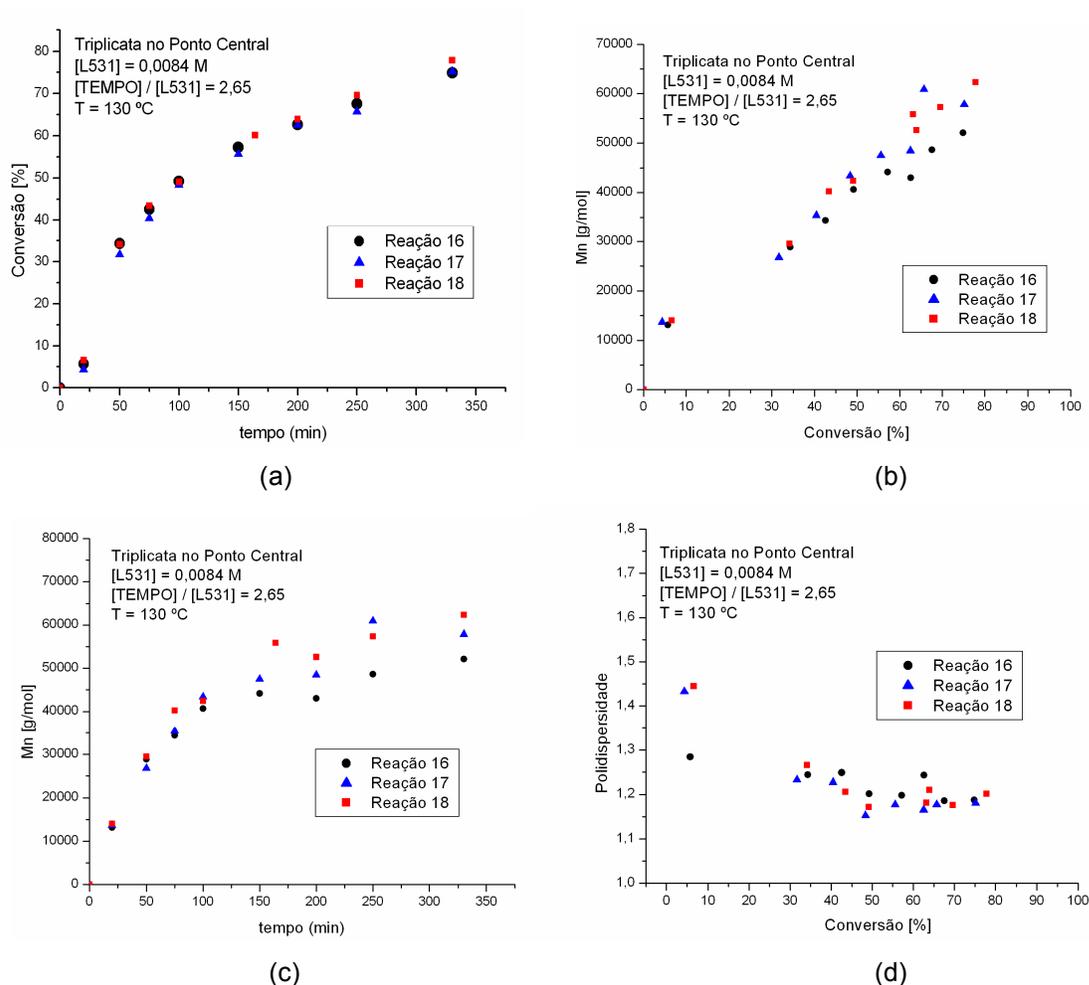


Figura 5.10: Triplicata no ponto central: (a) Conversão vs. tempo; (b) Mn vs. conversão; (c) Mn vs. tempo; (d) PDI vs conversão.

### 5.3.3) Efeito da razão TEMPO/L531 para dois níveis de temperatura e de [L531]

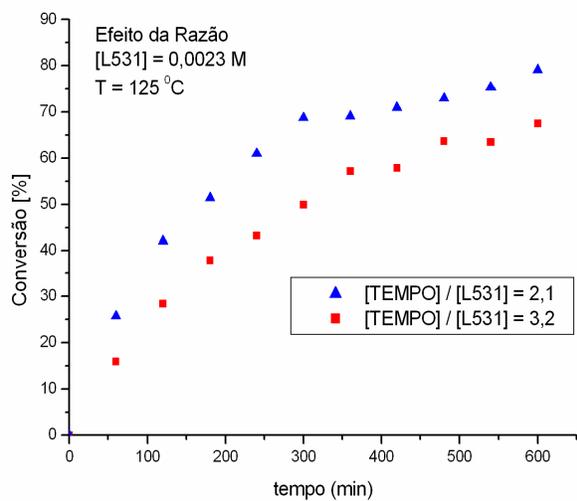
Para a análise do efeito da razão TEMPO/L531 na conversão, no peso molecular e na polidispersidade, foram plotados os gráficos das reações 8 e 10 na Figura 5.11, 9 e 11, na Figura 5.12; e as reações 12 e 14 na Figura 5.13, e 13 e 15 na Figura 5.14.

Em todos os perfis de PDI, foi possível detectar altos valores de polidispersidade em baixas conversões, exceto naquele obtido ao se polimerizar à temperatura de 135°C, à razão TEMPO/L531 de 3,2 e à [L531]=0,0023 mol/L, como mostrado na Figura 5.12c. Por esse motivo, essa corrida foi feita em duplicata, o que apenas confirmou seu comportamento. O fato é que a combinação de alta temperatura com uma razão maior de TEMPO/L531 diminui o pico característico na PDI (Mesa, 2003), e os altos valores de polidispersidade esperados possam estar

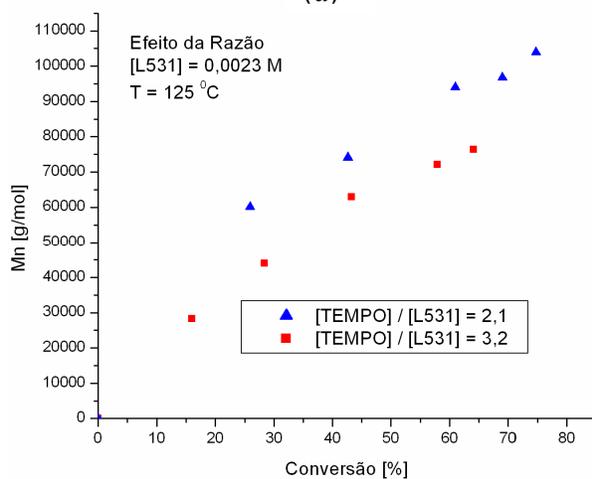
ocorrendo a níveis muito baixos de conversão, que são difíceis de serem medidos através da técnica de gravimetria. Isso foi posteriormente confirmado e discutido nos resultados de simulação.

De acordo com as Figuras 5.11, 5.13 e 5.14 pode-se verificar que, para qualquer nível de temperatura, a razão TEMPO/L531 mostrou um efeito inverso na conversão, no peso molecular e na polidispersidade, como era esperado, por motivos já explicados na Seção 5.3.1. Pelos mesmos motivos, também se justifica a observação de que para o nível C-1, não importando o nível de temperatura (Figuras 5.11 e 5.12), o efeito da razão TEMPO/L531 foi menos pronunciado nos perfis de conversão, uma vez que no nível C-1 a [TEMPO] inicial é 6,3 vezes menor que a [TEMPO] inicial no nível C+1. Isso proporciona menores níveis de radicais TEMPO ( $[T\cdot]$ ) em equilíbrio ao longo da reação, afetando de forma menos pronunciada a conversão. Fica evidenciado, portanto, o efeito de interação da razão TEMPO/L531 com a concentração de iniciador na conversão do monômero, que nada mais é do que o próprio efeito da concentração de TEMPO, pois  $L531 \cdot TEMPO / L531 = TEMPO$ .

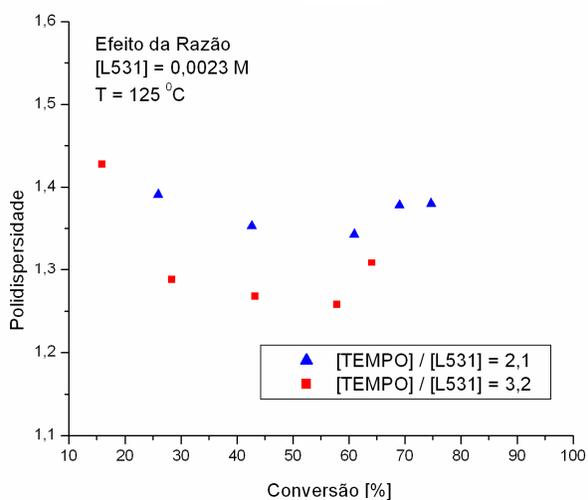
Além disso, ao se analisar as respostas para o nível C+1, notou-se que foi possível detectar experimentalmente um tempo de indução no perfil de conversão, afetado diretamente pela quantidade de TEMPO inicial, para qualquer nível de temperatura. Teoricamente, o mesmo ocorreria, mas com menor intensidade para o nível C-1. Porém os primeiros pontos experimentais foram tirados após o provável tempo de indução. Tal comportamento do tempo de indução com o aumento de TEMPO inicial se deve ao fato de o equilíbrio da reação de ativação-desativação se deslocar para a direita (ver Equação 5.1) ficando as cadeias dormentes mais tempo adormecidas antes de propagar, e foi observado por Boutevin e Bertin (1999) através do uso de iniciadores monofuncionais.



(a)

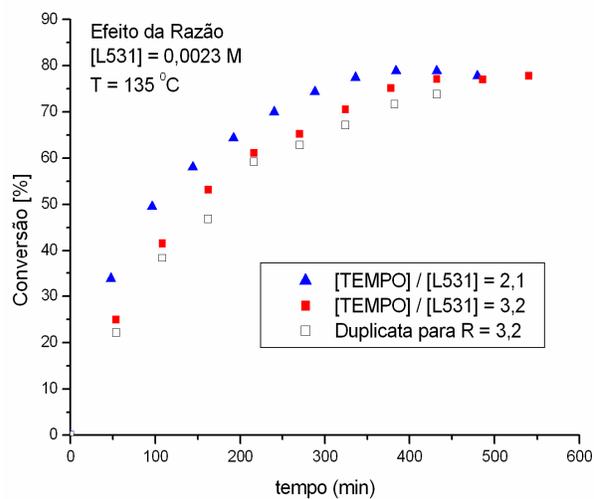


(b)

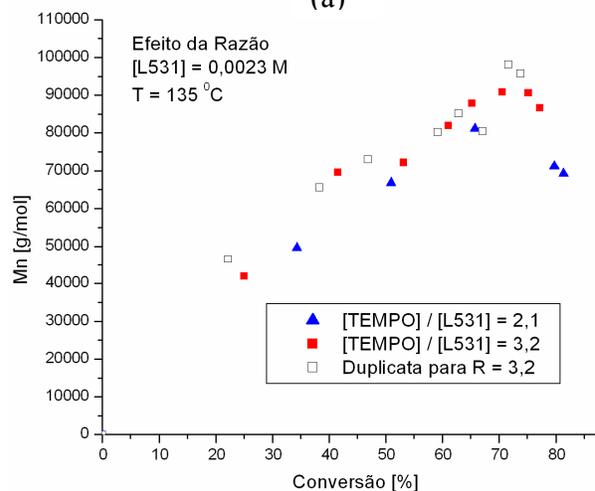


(c)

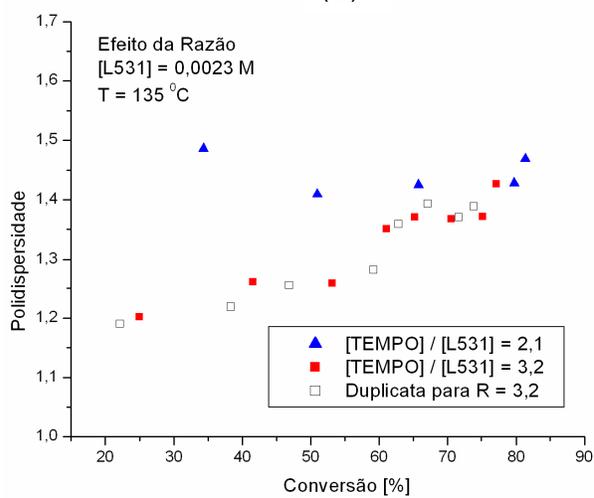
Figura 5.11: Efeito da razão para C-1 e T-1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade



(a)

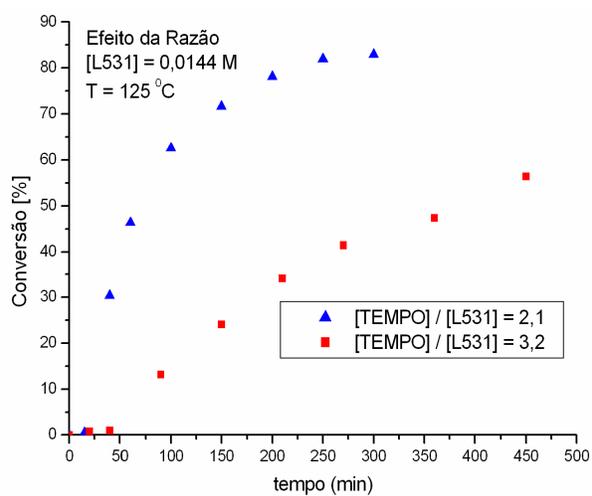


(b)

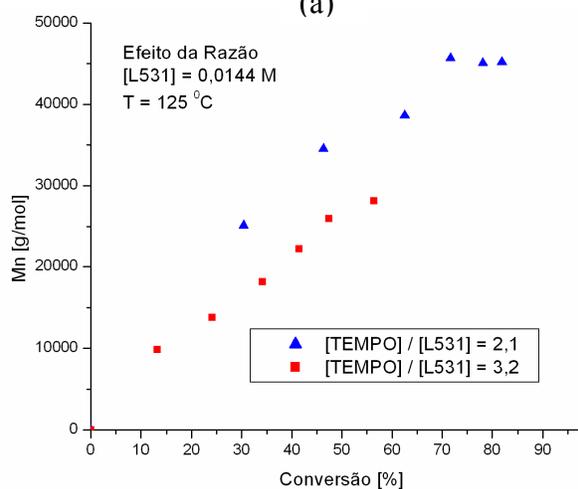


(c)

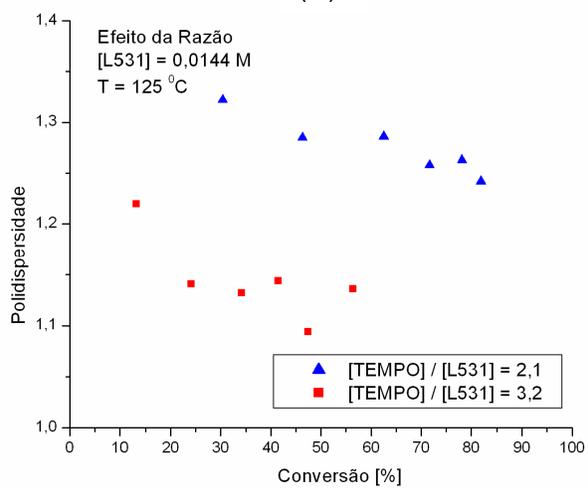
Figura 5.12: Efeito da razão para C-1 e T+1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade



(a)

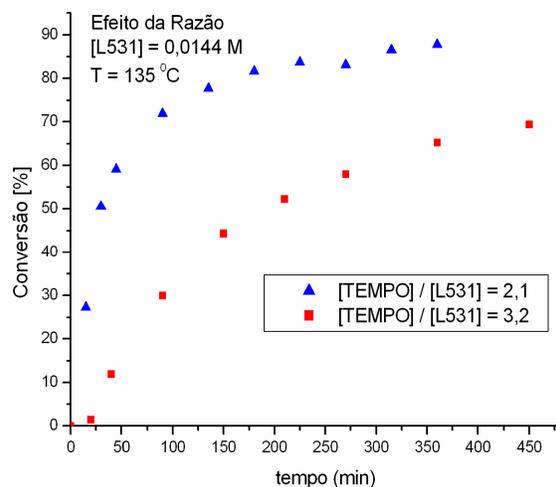


(b)

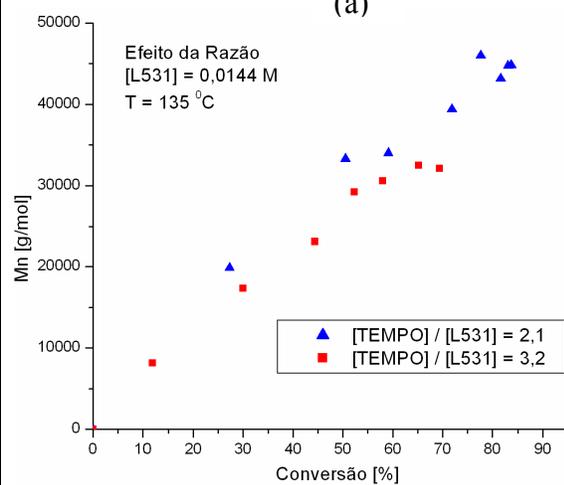


(c)

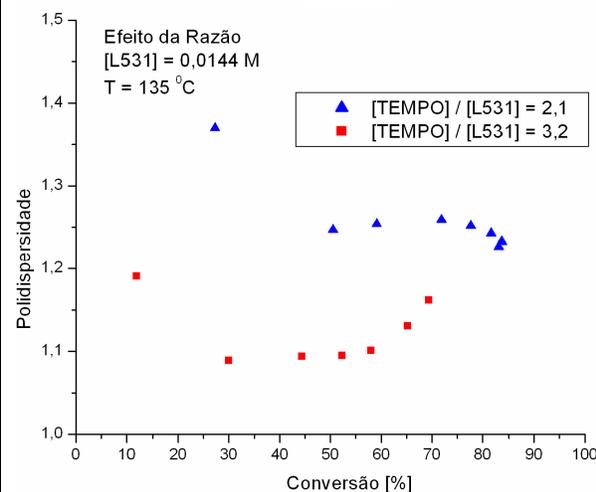
Figura 5.13: Efeito da razão para C+1 e T-1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade



(a)



(b)



(c)

Figura 5.14: Efeito da razão para C+1 e T+1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade

### 5.3.4) Efeito da temperatura para dois níveis razão TEMPO/L531 e de [L531]

Para a análise do efeito da temperatura na conversão, no peso molecular e na polidispersidade, foram plotados os gráficos das reações 8 e 9 na Figura 5.15, 10 e 11, na Figura 5.16; e as reações 12 e 13 na Figura 5.17, e 14 e 15 na Figura 5.18 .

Ao se observar a Figura 5.15, pode-se concluir que, para o menor nível de concentração, a e no nível inferior de razão TEMPO/L531 empregada, a temperatura teve um efeito positivo na conversão e na polidispersidade. Já os pesos moleculares se mostraram dependentes da temperatura apenas para a menor razão. Tais efeitos são condizentes com aqueles vastamente relatados na literatura para iniciadores monofuncionais. Um incremento na temperatura acarreta num aumento de todas as constantes de reação, exceto a constante de equilíbrio da reação de ativação-desativação, que decai (ver Equação 5.1). Assim, aumentam-se as quantidades dos radicais iniciais provenientes da decomposição do iniciador, da iniciação térmica, e da reação de ativação. A maior concentração de radicais livres e a maior taxa de propagação explicam o aumento na conversão e alguma diminuição dos pesos moleculares, uma vez que a mesma quantia de monômero agora tem que se dividir entre um número maior de cadeias, reduzindo o peso molecular. A perturbação relatada na polidispersidade acontece porque a maior concentração de radicais favorece as terminações radical-radical (bimoleculares), que têm como consequência o aumento da PDI. Contudo, os efeitos da temperatura no peso molecular e na polidispersidade foram considerados estatisticamente não significativos a uma conversão de 50%, como será visto no Capítulo 6.

Para C-1 e R+1 (Figura 5.16), e para o maior nível de concentração C+1, a qualquer nível de razão TEMPO/L531 (ver Figuras 5.17 e 5.18), a temperatura teve um efeito positivo na conversão, pois a constante de propagação aumenta com a temperatura. Todavia, não houve nenhum efeito visível nos pesos moleculares nem na polidispersidade. Explica-se tal fato pela influência da quantidade de TEMPO inicial maior ao proporcionar maiores concentrações de equilíbrio da espécie  $T^{\bullet}$ , que captura e anula o efeito dos radicais adicionais (do incremento na temperatura) no peso molecular e na polidispersidade. Assim, foi possível observar um efeito de interação da temperatura com a concentração de TEMPO inicial.

Novamente, ao se analisar as respostas para o nível C+1, notou-se que foi possível detectar experimentalmente um tempo de indução no perfil de conversão. Quanto maior a temperatura, menor foi o tempo de indução, para qualquer nível de razão TEMPO/L531 usada. Teoricamente, o mesmo ocorreria, mas com menor intensidade para o nível C-1. Porém, os primeiros pontos experimentais foram tirados após o provável tempo de indução. Tal comportamento inverso do tempo de indução com o aumento da temperatura se deve ao fato das cadeias dormentes ficarem menos tempo adormecidas antes de propagar, já que a constante de ativação é maior, além das reações paralelas que consomem TEMPO (Boutevin e Bertin, 1999) e cujas taxas são favorecidas tanto pela temperatura quanto pela maior concentração desse reagente no nível C+1.

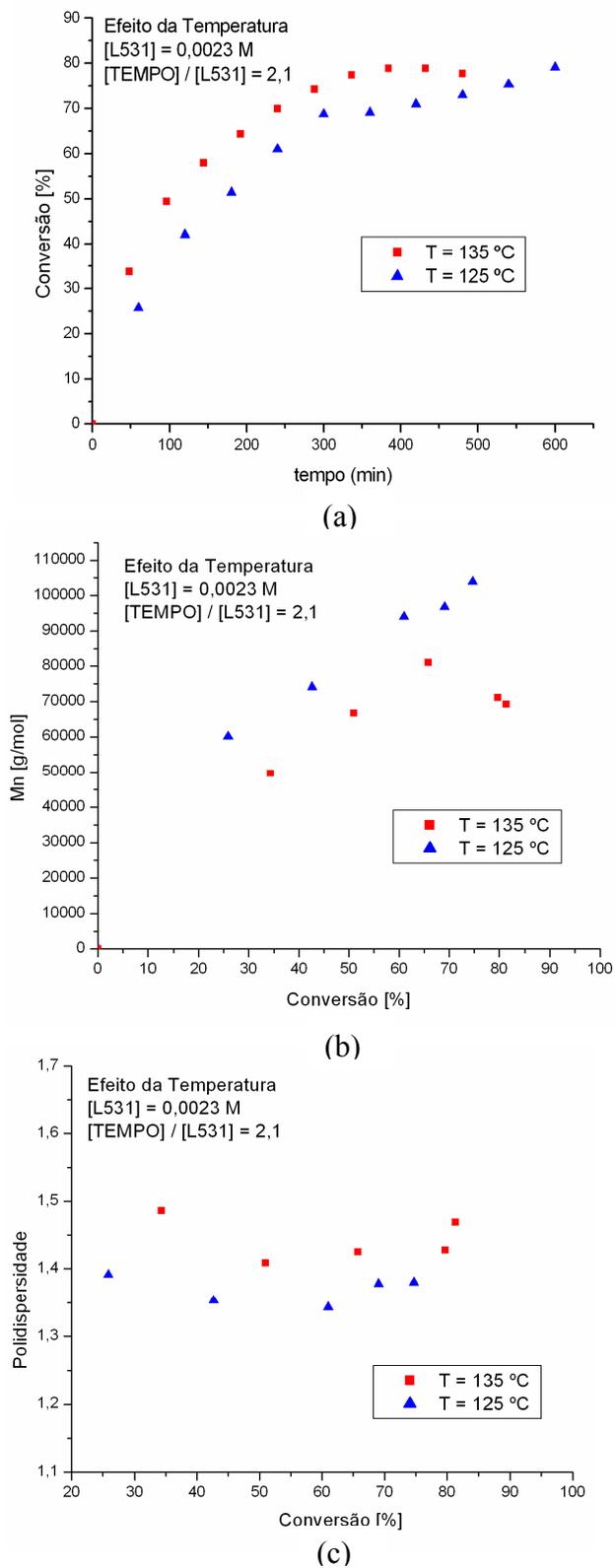


Figura 5.15: Efeito da temperatura para C-1 e R-1:

(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade

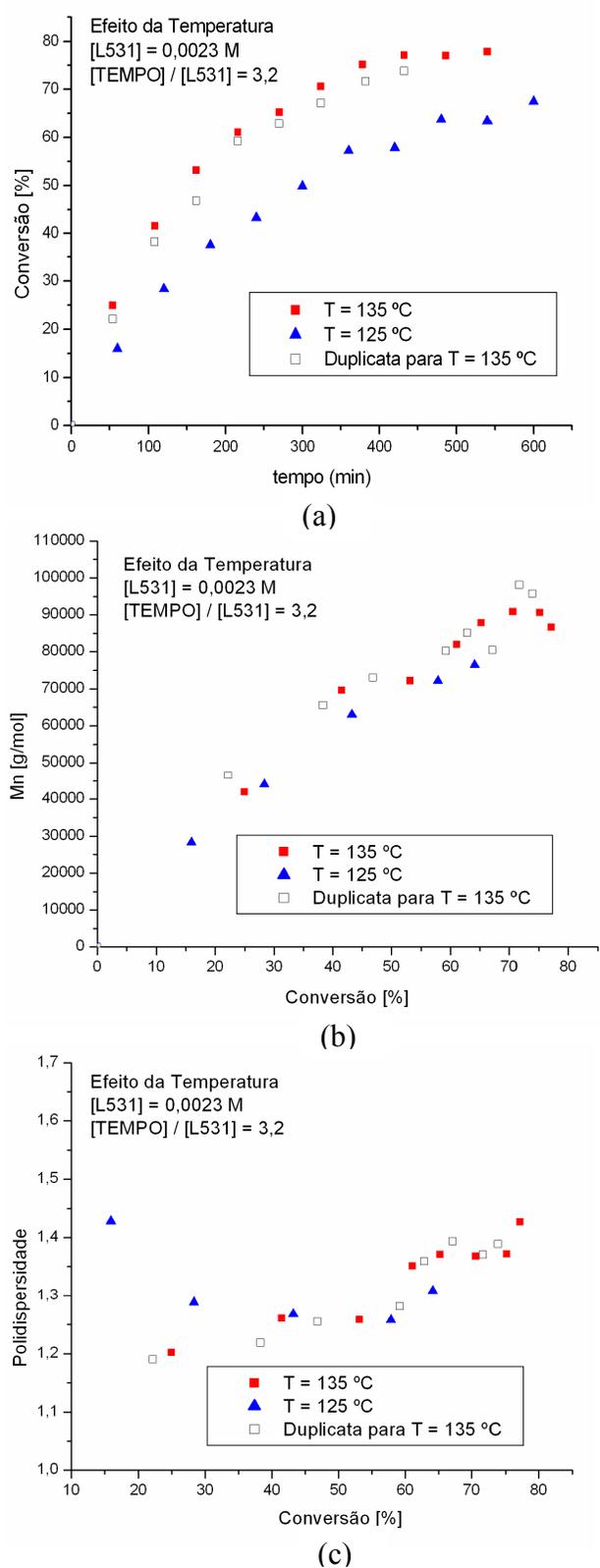
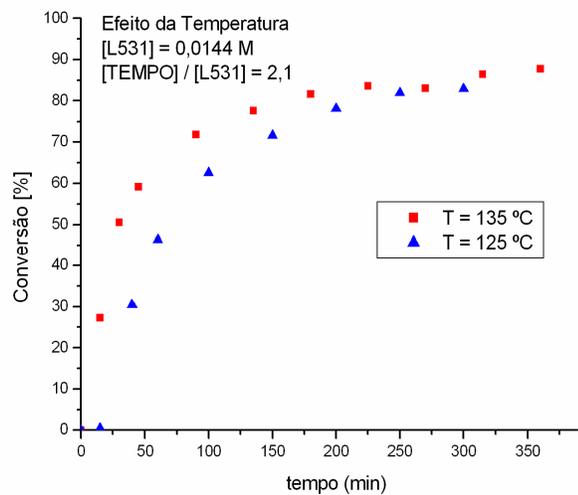
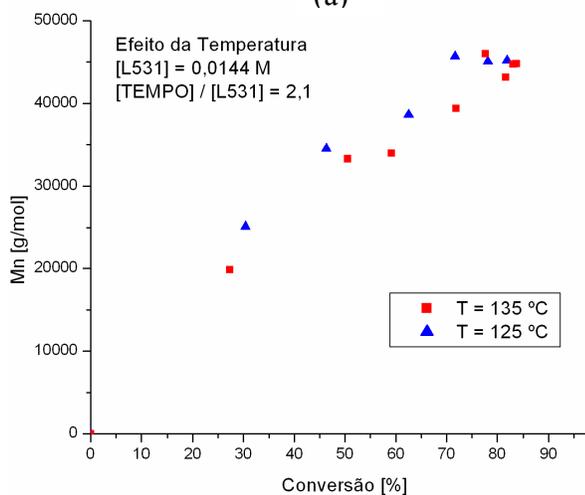


Figura 5.16: Efeito da temperatura para C-1 e R+1:

(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade



(a)



(b)

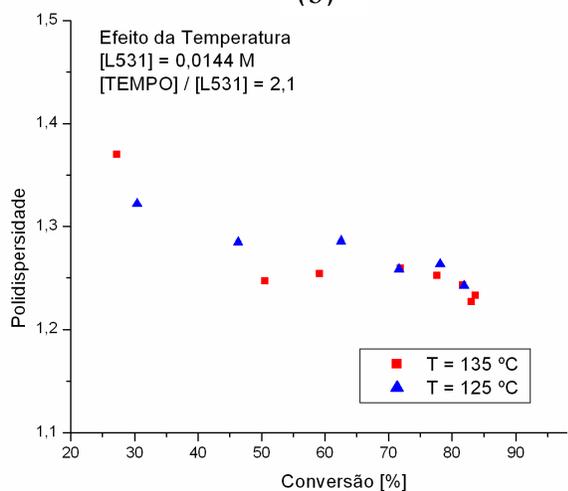
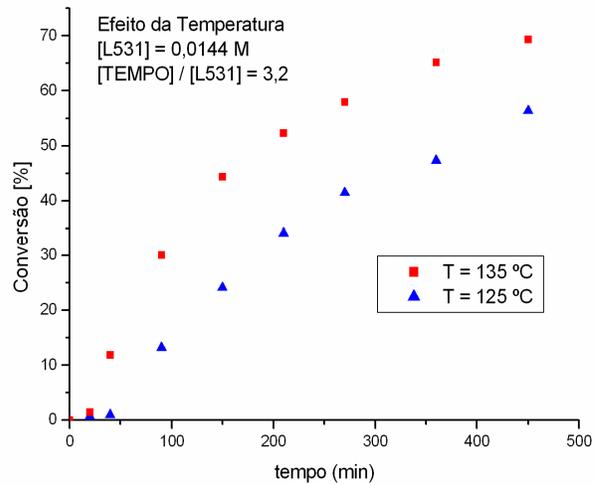
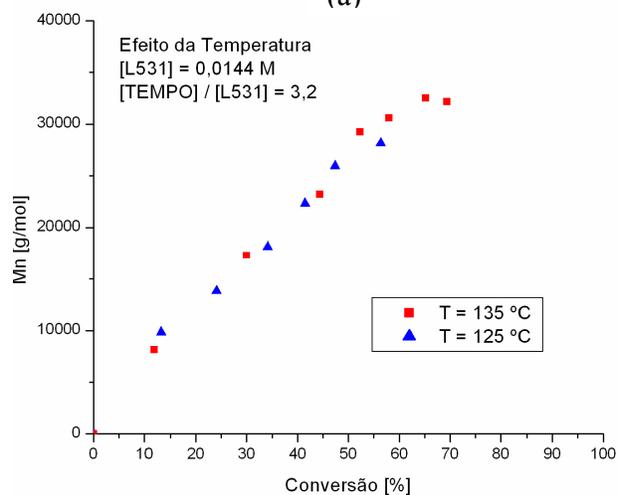


Figura 5.17: Efeito da temperatura para C+1 e R-1:

(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade



(a)



(b)

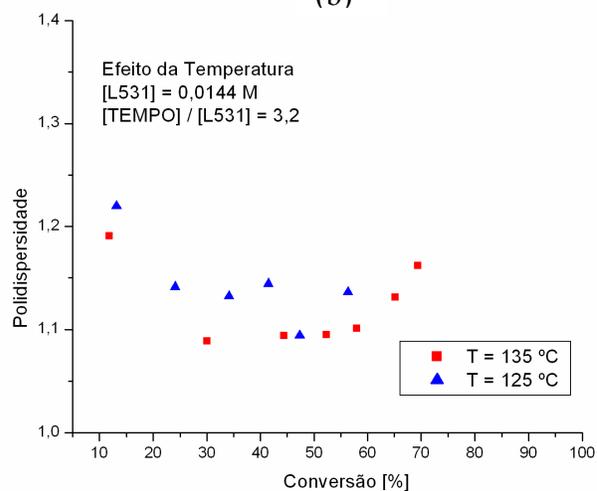


Figura 5.18: Efeito da temperatura para C+1 e R+1:

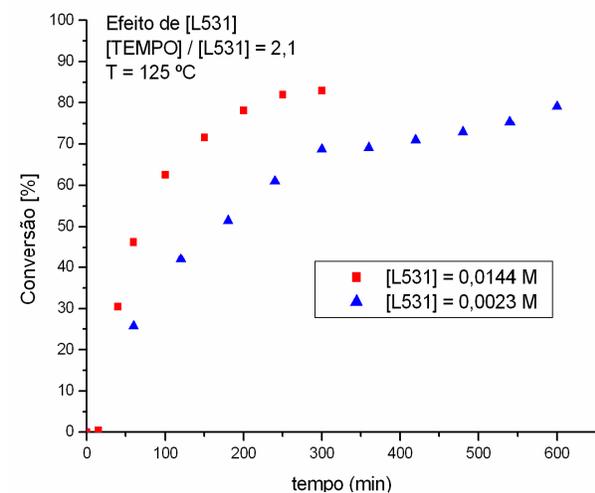
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade

### 5.3.5) Efeito da [L531] para dois níveis de razão TEMPO/L531 e de temperatura

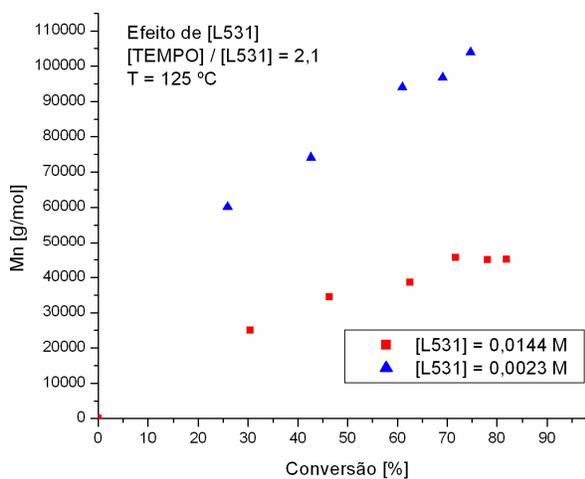
Para a análise do efeito da concentração de L531 na conversão, no peso molecular e na polidispersidade, foram plotados os gráficos das reações 8 e 12 na Figura 5.19, e 9 e 13, na Figura 5.20; e as reações 10 e 14 na Figura 5.21, e 11 e 15 na Figura 5.22 .

Partindo-se do menor nível de razão R-1 (ver Figuras 5.19 e 5.20), não importando qual seja o valor da temperatura de polimerização, a conversão variou diretamente com a [L531] e o peso molecular e a polidispersidade variaram inversamente com a [L531]. Quanto à resposta da conversão, ela se deve ao fato de existirem mais radicais iniciais provenientes da maior concentração de iniciador usada, afetando a taxa de propagação. A maior concentração de radicais também explica facilmente o comportamento do peso molecular, pois aumenta a competição dos radicais pela mesma quantidade de monômero, reduzindo o peso molecular. Em se tratando da resposta polidispersidade, como já foi exposto na Seção 5.3.1, ao se incrementar a [L531], a [TEMPO] também é aumentada na mesma proporção, atingindo valores que levam a uma maior frequência de ativação-desativação e, conseqüentemente, a um melhor controle da polidispersidade.

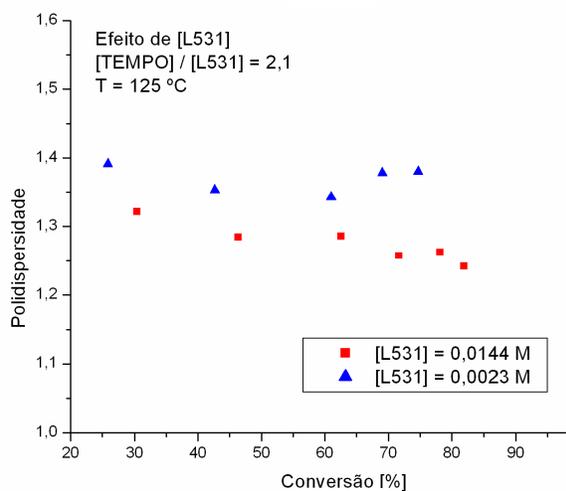
Finalmente, observando-se os efeitos da concentração de L531 no peso molecular e na polidispersidade para a razão R+1, não importando a temperatura (ver Figuras 5.21 e 5.22), chega-se aos mesmos resultados discutidos no parágrafo anterior. Porém, a conversão se comportou de maneira totalmente diferente. Quando se esperava que a conversão aumentasse de maneira contínua com o aumento da concentração de iniciador, notou-se experimentalmente que isso não ocorre. Como a concentração de TEMPO é dependente da concentração de iniciador, na forma  $[TEMPO] = (R+1) * [L531]$ , na qual (R+1) corresponde a 3,2, e ao se trabalhar com o nível superior C+1 (curvas vermelhas das Figuras 5.21 e 5.22), a [TEMPO] atingiu níveis extremamente altos ao longo da polimerização, anulando o efeito esperado de C+1 na conversão, já que o TEMPO age como inibidor da reação. Outra vez, para a conversão, ficou evidenciado o efeito de interação da [L531] com a razão TEMPO/L531.



(a)

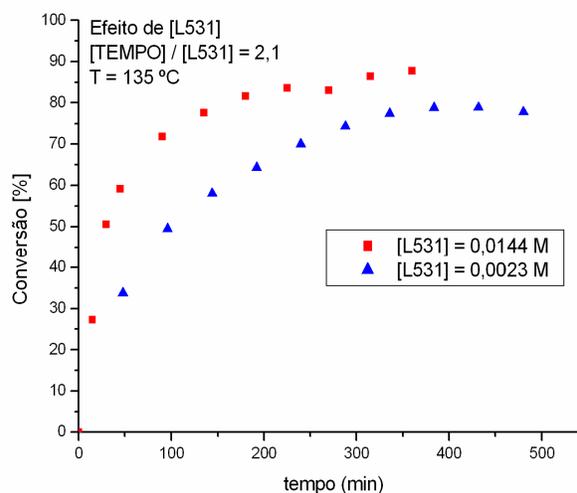


(b)

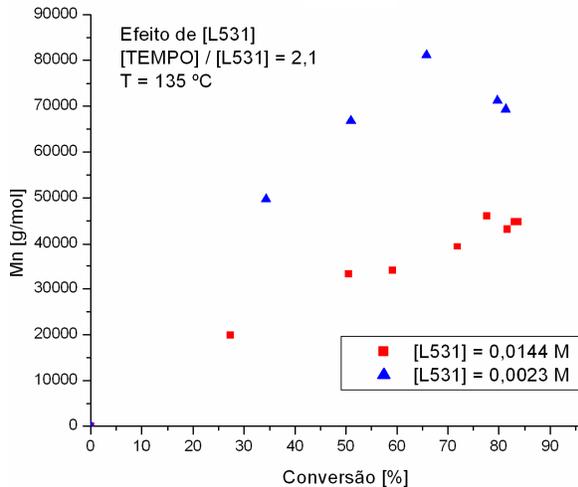


(c)

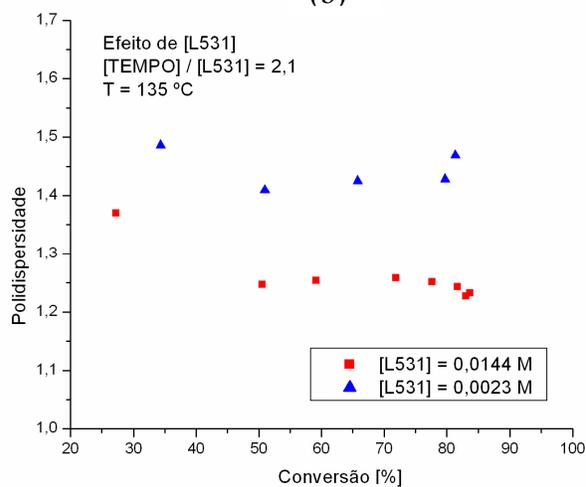
Figura 5.19: Efeito da [L531] para R-1 e T-1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade



(a)



(b)



(c)

Figura 5.20: Efeito da [L531] para R-1 e T+1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade

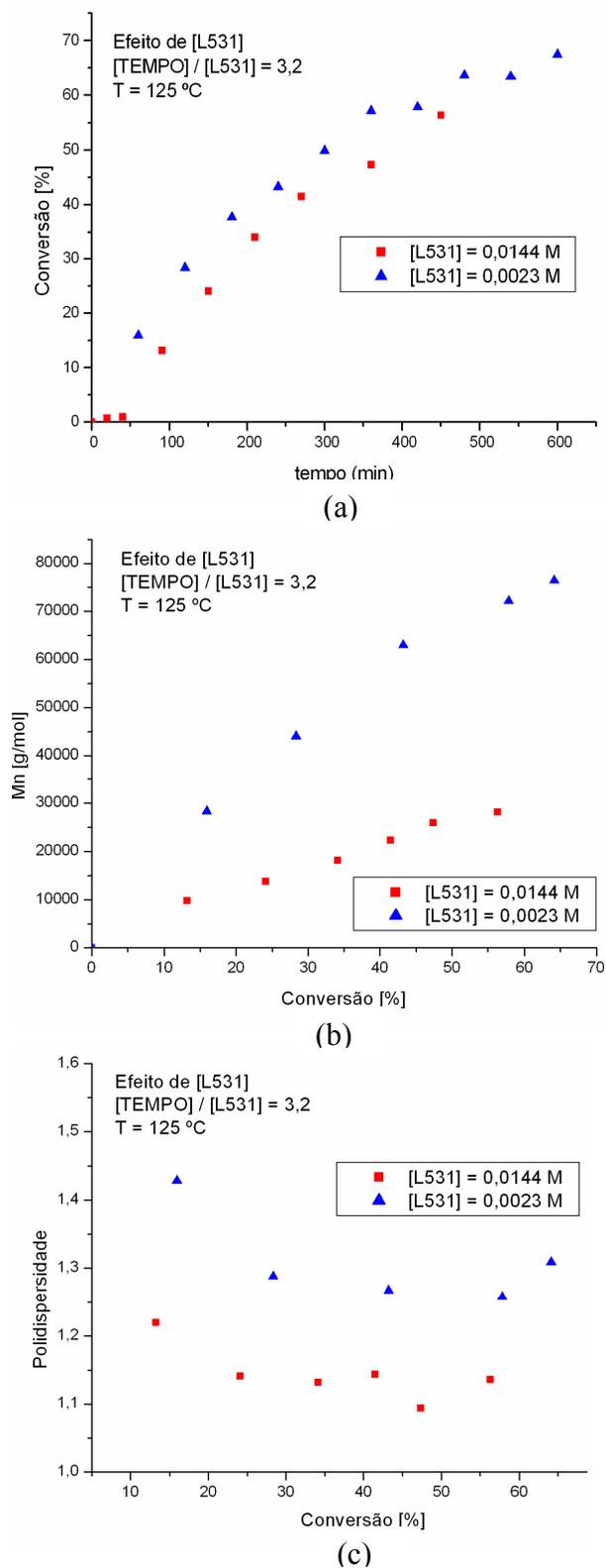


Figura 5.21: Efeito da [L531] para R+1 e T-1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade

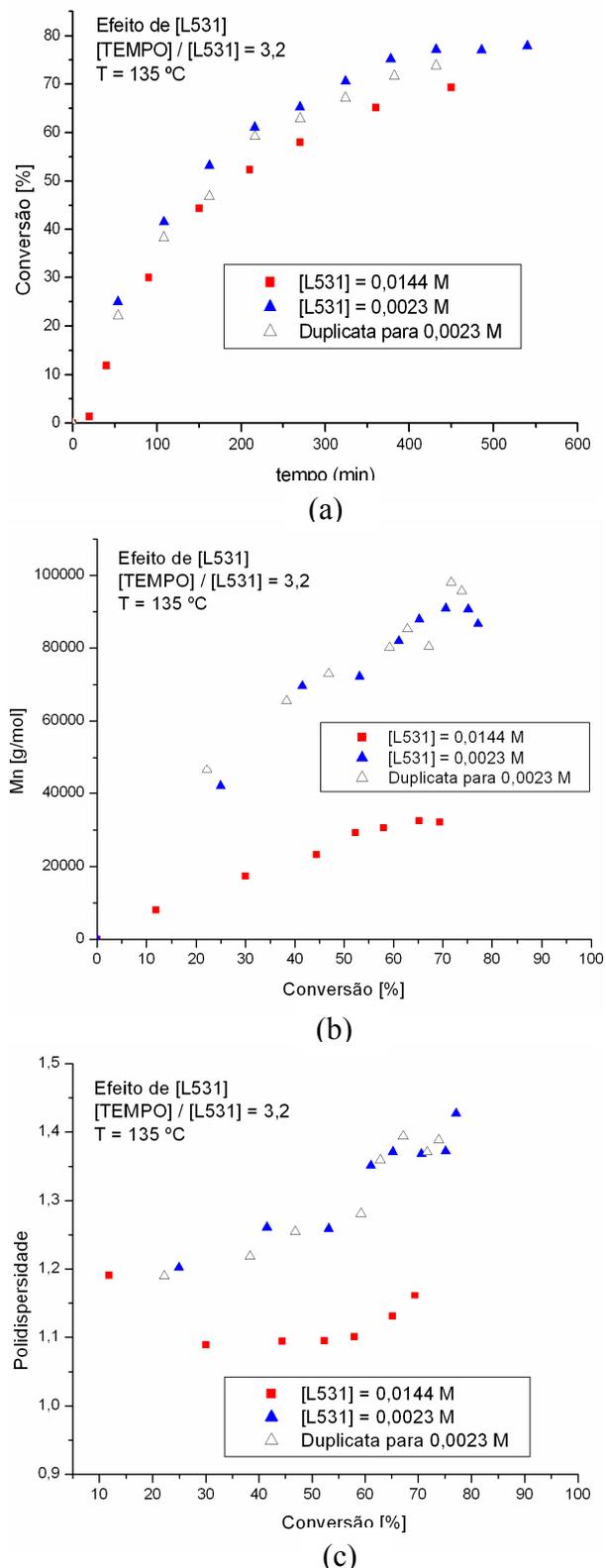


Figura 5.22: Efeito da [L531] para R+1 e T+1:  
(a) Conversão, (b) Mn, (c) Polidispersidade

#### 5.4) Conclusão dos resultados experimentais

Na polimerização controlada por TEMPO, o uso do iniciador difuncional L531 proporcionou taxas de polimerização semelhantes, altos pesos moleculares e polidispersidades baixas mesmo quando usado a uma concentração 16 vezes menor do que a concentração do iniciador monofuncional BPO. Além disso, houve uma economia na quantia de controlador, que foi apenas 12,1% daquela usada com o iniciador BPO.

Ao se comparar o iniciador difuncional com outro iniciador monofuncional bastante eficiente (TBEC), conseguiu-se sintetizar polímeros com conversões similares, pesos moleculares maiores e polidispersidades iguais empregando-se uma concentração 18% menor do que aquela do monofuncional.

Devido à falta de dados na literatura acerca da eficiência de decomposição de iniciadores difuncionais em sistemas NMRP, buscou-se experimentalmente a razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$  ótima que levasse simultaneamente a polidispersidades menores que 1,3 e conversões razoáveis. Ressalta-se que essa razão é a condição reacional que mais tem efeito nas três respostas analisadas: conversão, peso molecular e polidispersidade.

Com a tabela de experimentos completa necessária para verificar a influência de 3 fatores (razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$ , temperatura e  $[\text{L531}]$ ) em dois níveis, foi possível fazer estudos qualitativos e quantitativos, cujas conclusões se confirmaram para cada nível. Esse fato, aliado à ótima repetibilidade obtida na triplicata de ponto central, validaram a confiança nos resultados experimentais.

Portanto, foram estudadas experimentalmente importantes condições de reação e os efeitos de suas mudanças, visando não apenas um melhor entendimento do uso de iniciadores difuncionais no processo NMRP, como também a diminuição do custo operacional do processo NMRP, etapas imprescindíveis para um *scale-up* em nível industrial. As condições operacionais ótimas para uma conversão fixa serão encontradas baseando-se num estudo estatístico feito no próximo capítulo.

# Capítulo 6

## Planejamento Fatorial de Experimentos

Neste capítulo, será mostrado um estudo estatístico para a polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP usando o iniciador difuncional L531. Será enfatizada a obtenção dos valores dos efeitos e de modelos empíricos, além da aplicação da metodologia de superfícies de respostas, para a obtenção de condições ótimas de operação.

### 6.1) Definições: matriz de experimentos, fatores e respostas analisados

Inicialmente foram definidos quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores são as variáveis que o experimentador tem condições de manipular, podendo ser qualitativos ou quantitativos. As respostas são as variáveis de saída do sistema, nas quais estamos interessados e que serão, ou não, afetadas por modificações provocadas nos fatores (Barros et al., 1995).

Neste caso, os fatores definidos são: *Temperatura (T)*, *Concentração de iniciador (C)* e *Razão Molar (R, [TEMPO]/C)* e as respostas definidas são: *tempo (min)*, *peso molecular médio numérico (Mn)* e *polidispersidade (PDI)*, todas correspondentes à **conversão de 50%** de monômero. Esta conversão foi fixada em 50%, pois nesse ponto observa-se um ponto de mínimo na polidispersidade. Além disso, até esse ponto de reação, os resultados de pesos moleculares da triplicata de ponto central tiveram menor variância.

Dessa forma, o tipo de planejamento empregado foi o Planejamento Fatorial Completo  $2^3$ , sendo 3 os fatores a serem estudados e 2 os respectivos valores dos níveis em que cada fator deverá ser analisado. Esses tipos de planejamentos são úteis em investigações preliminares, quando se quer saber se certos fatores têm ou não influência sobre a resposta e o interesse não está em descrever rigorosamente esta possível influência. São planejamentos muito simples de executar e podem ser ampliados para formar um planejamento mais sofisticado, que é necessário quando se deseja conhecer melhor a relação entre a resposta e os fatores (Barros et al., 1995).

Assim, esse planejamento experimental tem como objetivo analisar os efeitos dos fatores sobre as respostas em uma faixa de condições reacionais para a polimerização via radical livre controlada através do processo NMRP usando o iniciador L531.

As condições de reação estudadas, denominadas fatores, e seus respectivos níveis são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Fatores e níveis superior e inferior utilizados no planejamento fatorial para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fatores	Nível inferior (-1)	Nível superior (+1)
Temperatura (T, °C)	125	135
Concentração de Iniciador (C, mol/L)	0,0023	0,0144
Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	2,1	3,2

Para fazer um planejamento fatorial completo, foram feitos experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, resultando em oito ensaios ( $2^3$ ) como mostrados previamente na Tabela 5.3. Na Tabela 6.2, há os ensaios realizados com as 3 variáveis respostas medidas, além das reações feitas em triplicata no ponto central. Assim, o erro experimental será baseado nos ensaios feitos em triplicata.

Tabela 6.2: Matriz de planejamento fatorial  $2^3$  para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Ensaio	Concentração de Iniciador (C, mol/L)	Razão Molar (R, [TEMPO]/C)	Temperatura (T, °C)	Tempo (min)	Mn (g/mol)	PDI
1	-	-	-	168	79000	1,34
2	+	-	-	65	35100	1,28
3	-	+	-	290	66400	1,25
4	+	+	-	360	27100	1,13
5	-	-	+	100	69000	1,43
6	+	-	+	30	33500	1,25
7	-	+	+	155	70000	1,27
8	+	+	+	183	27000	1,10
9	0	0	0	105	40624	1,20
10	0	0	0	111	43381	1,15
11	0	0	0	103	40218	1,17

Os resultados do planejamento foram analisados através do programa computacional *Statistica*® 7.0.

## 6.2) Análise dos resultados obtidos através do planejamento fatorial

Os resultados dos efeitos principais e de todas as suas interações para o processo estudado envolvendo as respostas tempo, peso molecular numérico e polidispersidade são mostrados nas Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5.

Os resíduos seguem uma distribuição normal e o intervalo de confiança foi definido em  $\pm 95\%$ . Assim, pode-se dizer que o efeito em questão é estatisticamente significativo quando os limites dos intervalos de confiança apresentam sinais iguais. No entanto, quando ambos os intervalos de confiança apresentam sinais opostos, há probabilidade de que o verdadeiro valor do efeito seja zero, e com isso pode-se dizer que não há evidência suficiente para manter o fator em questão no modelo, neste caso o fator não é estatisticamente significativo. Simplificando-se, pode-se afirmar que um efeito foi estatisticamente significativo quando os limites dos níveis de confiança de  $-95\%$  a  $95\%$  não incluíram o valor zero.

Alternativamente, verifica-se se o efeito é ou não estatisticamente significativo pela análise do valor  $t(2)$  mostrado nas Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5. Como são três réplicas no ponto central, tem-se 2 graus de liberdade. Se o valor de  $t(2)$  for maior do que o valor de *t-student* tabelado para 95% de confiança com 2 graus de liberdade, o efeito é considerado significativo. O valor de  $t$  tabelado para 95% de confiança com 2 graus de liberdade encontrado no livro Barros et al. (1995) é de 4,303.

Nas Tabelas 6.3, 6.4 e 6.5, os efeitos identificados com o sinal (\*) são estatisticamente significativos. Para a resposta *tempo*, todos os efeitos principais e suas interações, exceto aquela da concentração de iniciador com a temperatura, foram significativos. Nota-se que o fator que teve mais efeito no tempo de polimerização foi a razão TEMPO/L531.

Para a resposta *peso molecular numérico (Mn)*, os fatores concentração de iniciador e razão TEMPO/L531 foram significativos. Dentre esses fatores principais, a concentração de iniciador foi aquele que mais influenciou na resposta peso molecular.

Já para a resposta *polidispersidade (PDI)*, foram significativas apenas a concentração e a razão TEMPO/L531, esta um pouco menos do que aquela. Todas essas observações estão de acordo com as feitas no Capítulo 5 (resultados experimentais), como era de se esperar.

Tabela 6.3: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *tempo* para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(2)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	151,818*	1,255292	120,9425	146,417	157,2193
C (mol/l)	-18,750*	2,943920	-6,3691	-31,417	-6,0833
R	156,250*	2,943920	53,0755	143,583	168,9167
T (°C)	-103,750*	2,943920	-35,2421	-116,417	-91,0833
Interação C com R	67,750*	2,943920	23,0135	55,083	80,4167
Interação C com T	-2,250	2,943920	-0,7643	-14,917	10,4167
Interação R com T	-52,250*	2,943920	-17,7484	-64,917	-39,5833
Interação C com R com T	-18,750*	2,943920	-6,3691	-31,417	-6,0833

Tabela 6.4: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *peso molecular numérico (Mn)* para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(2)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	48302,1*	518,892	93,0869	46069,5	50534,7
C (mol/l)	-40425,0*	1216,911	-33,2194	-45660,9	-35189,1
R	-6525,0*	1216,911	-5,3619	-11760,9	-1289,1
T (°C)	-2025,0	1216,911	-1,6641	-7260,9	3210,9
Interação C com R	-725,0	1216,911	-0,5958	-5960,9	4510,9
Interação C com T	1175,0	1216,911	0,9656	-4060,9	6410,9
Interação R com T	3775,0	1216,911	3,1021	-1460,9	9010,9
Interação C com R com T	-3025,0	1216,911	-2,4858	-8260,9	2210,9

Tabela 6.5: Estimativa dos efeitos sobre a resposta *polidispersidade* (PDI) para o processo de polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(2)	Intervalos de confiança	
				-95%	+95%
Média	1,234091*	0,007428	166,1304	1,202129	1,266053
C (mol/l)	-0,132500*	0,017421	-7,6057	-0,207458	-0,057542
R	-0,137500*	0,017421	-7,8927	-0,212458	-0,062542
T (°C)	0,012500	0,017421	0,7175	-0,062458	0,087458
Interação C com R	-0,012500	0,017421	-0,7175	-0,087458	0,062458
Interação C com T	-0,042500	0,017421	-2,4395	-0,117458	0,032458
Interação R com T	-0,017500	0,017421	-1,0045	-0,092458	0,057458
Interação C com R com T	0,017500	0,017421	1,0045	-0,057458	0,092458

A partir dos efeitos significativos apresentados, pode-se escrever a equação do modelo para cada resposta em função dos fatores estudados com um intervalo de confiança de 95%. Obtiveram-se equações para o *tempo* ( $t'$ ), *peso molecular numérico* ( $Mn'$ ) e *polidispersidade* ( $PDI'$ ), representadas pelas equações 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente.

$$t' = 151,8182 - 9,3750 X_1 + 78,1250 X_2 - 51,8750 X_3 + 33,8750 X_1 X_2 - 26,1250 X_2 X_3 - 9,3750 X_1 X_2 X_3 \quad (6.1)$$

Erro padrão da média:  $\pm 1,2553$

Erro padrão dos demais coeficientes:  $\pm 1,4719$

$$Mn' = 48302,1 - 20212,5 X_1 - 3262,5 X_2 \quad (6.2)$$

Erro padrão da média:  $\pm 518,8924$

Erro padrão dos demais coeficientes:  $\pm 608,4553$

$$PDI' = 1,234091 - 0,066250 X_1 - 0,068750 X_2 \quad (6.3)$$

Erro padrão da média:  $\pm 0,007428$

Erro padrão dos demais coeficientes:  $\pm 0,008711$

onde:

$t'$  = tempo descrito pelo modelo

$Mn'$  = peso molecular numérico descrito pelo modelo

$PDI'$  = polidispersidade descrita pelo modelo

$X_1$  = valor codificado para a concentração de iniciador;  $X_1 = (C - 0,00835)/0,00605$

$X_2$  = valor codificado para a razão TEMPO/L531;  $X_2 = (R - 2,65)/0,55$

$X_3$  = valor codificado para a temperatura;  $X_3 = (T - 130)/5$

Para avaliar a confiabilidade dos modelos acima apresentados, plotou-se a relação entre os valores preditos através dos modelos e os valores observados experimentalmente, como pode ser visto nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3. O exame dos resíduos deixados é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que gera resíduos significativos é obviamente considerado como ruim.

Nas Figuras 6.1 e 6.2, os pontos representam os valores observados, e a reta de coeficiente angular unitário representa a igualdade entre os valores preditos e observados. A pouca dispersão em torno da reta fornece um indicativo de confiabilidade do modelo. Observando-se as Figuras 6.1 e 6.2, verifica-se que os pontos experimentais estão distribuídos de forma aleatória, sem apresentar tendências ao longo da reta. Já a Figura 6.3 apresentou maiores tendências. Entretanto, quaisquer conclusões sobre a validade do modelo só podem ser tomadas a partir da análise das variâncias dos resultados.

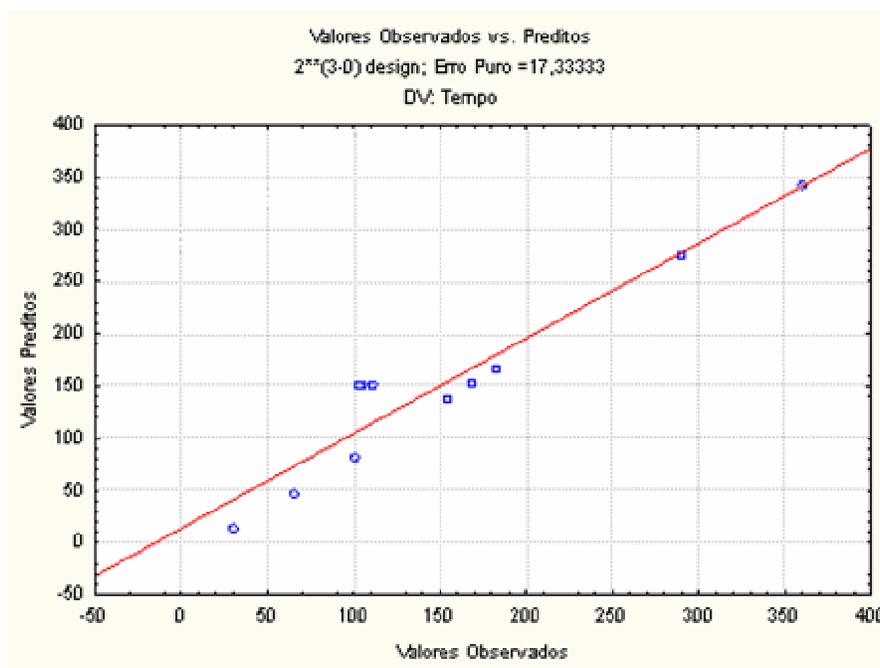


Figura 6.1: Valores preditos vs. valores observados para a resposta *tempo* na polimerização radical controlada através do processo NMRP.

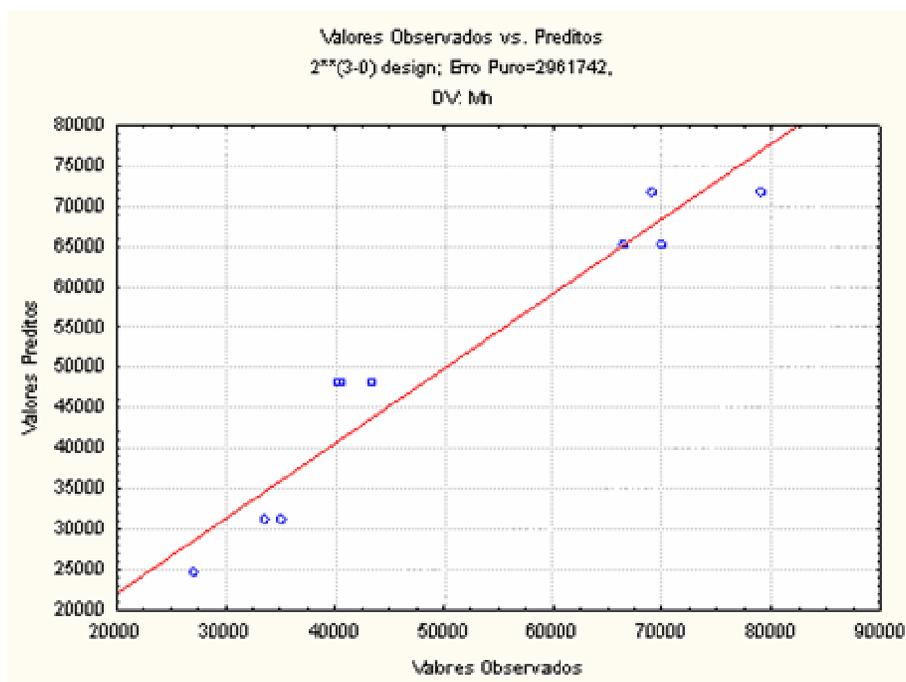


Figura 6.2: Valores preditos vs. valores observados para a resposta *peso molecular numérico* na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP.

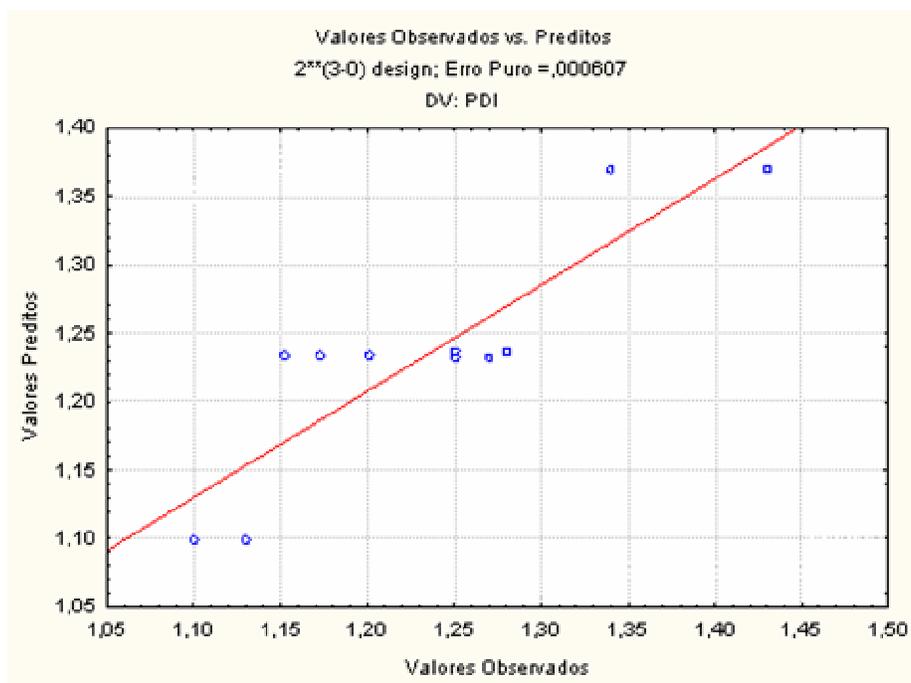


Figura 6.3: Valores preditos vs. valores observados para a resposta *polidispersidade* na polimerização radicalar controlada através do processo NMRP

É necessário fazer uma análise das variâncias dos resultados para garantir a validade do modelo, ou seja, se o modelo proposto está ajustando os dados experimentais. As Tabelas 6.6, 6.7 e 6.8 apresentam a análise da variância (ANOVA) dos ensaios para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP, para as respostas tempo,  $M_n$  e PDI, respectivamente. A porcentagem de variação explicada calculada é obtida pela razão entre a soma quadrática devido à regressão ( $SQ_R$ ) e a soma quadrática total ( $SQ_T$ ), o que quer dizer que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação da regressão, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Observando as Tabela 6.6, nota-se que para o modelo que descreve o *tempo* tem-se que 90,97% da variação total em torno da média são explicados pela regressão, ficando 9,03% com os resíduos. Para o modelo que descreve o *peso molecular numérico*, tem-se que 92,78% da variação total em torno da média são explicados pela regressão, ficando 7,22% com os resíduos. Para o último modelo, referente à polidispersidade, 77,58% da variação total em torno da média são explicados pela regressão, ficando 22,42% com os resíduos. A porcentagem máxima de variação explicável pode ser obtida pela seguinte relação:  $(SQ_R + SQ_{faj}) / SQ_T$ . Os dois primeiros modelos apresentaram coeficientes de variação explicada altos, o que, a princípio, indica que tais modelos se ajustam bem às respostas observadas.

Tabela 6.6: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *tempo* de polimerização

<b>FONTE DE VARIÇÃO</b>	<b>SOMA QUADRÁTICA (SQ)</b>	<b>GRAUS DE LIBERDADE (GL)</b>	<b>MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)</b>
Regressão (R)	86402,8	6	14400,5
Resíduos (r)	8578,9	4	2144,7
Falta de Ajuste (faj)	8544,2	2	4272,1
Erro puro (ep)	34,7	2	17,4
Total (SQ)	94981,6	10	9498,1
% de variação explicada = 90,97			
% máxima de variação explicável = 99,96			

Tabela 6.7: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *peso molecular numérico*

<b>FONTE DE VARIÇÃO</b>	<b>SOMA QUADRÁTICA (SQ)</b>	<b>GRAUS DE LIBERDADE (GL)</b>	<b>MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)</b>
Regressão (R)	$3,353512 \times 10^9$	2	$1,676756 \times 10^9$
Resíduos (r)	$2,608137 \times 10^8$	8	$3,260171 \times 10^7$
Falta de Ajuste	$2,548902 \times 10^8$	6	$4,248170 \times 10^7$
Erro puro	$5,923485 \times 10^6$	2	$2,961742 \times 10^6$
Total (SQ)	$3,614326 \times 10^9$	10	$3,614326 \times 10^8$
% de variação explicada = 92,78			
% máxima de variação explicável = 99,83			

Tabela 6.8: Análise de Variância (ANOVA) referente à resposta *PDI*

<b>FONTE DE VARIÇÃO</b>	<b>SOMA QUADRÁTICA (SQ)</b>	<b>GRAUS DE LIBERDADE (GL)</b>	<b>MÉDIA QUADRÁTICA (MQ)</b>
Regressão (R)	0,072925	2	0,03643
Resíduos (r)	0,02108	8	0,00264
Falta de Ajuste (faj)	0,019866	6	0,00331
Erro puro (ep)	0,001214	2	0,00061
Total (SQ)	0,094005	10	0,00940
% de variação explicada = 77,58			
% máxima de variação explicável = 98,71			

O primeiro teste ao qual o modelo foi submetido trata-se da significância estatística da regressão, que é um parâmetro importante na análise de variância (ANOVA). Podemos usar as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. Se a razão entre a média quadrática devido à regressão ( $MQ_R$ ) e a média quadrática devido aos resíduos ( $MQ_r$ ) for superior à distribuição estatística F, no intervalo de confiança desejado, a possibilidade de que o fator estudado seja nulo deve ser descartada, ou seja, haveria relação entre o fator estudado e a resposta analisada. De acordo com as Tabelas 6.6, 6.7 e 6.8 (ANOVA), tem-se as correlações  $MQ_R/MQ_r$  para cada resposta estudada que são comparadas com os valores tabelados de F também obtido para cada resposta. Na distribuição estatística, considerando os graus de liberdade para  $MQ_R$  ( $v_1$ ) e os graus de liberdade para  $MQ_r$  ( $v_2$ ) num intervalo de confiança de 95%, encontra-se  $F_{v_1, v_2}$  para cada resposta estudada (valor tabelado na distribuição F retirado de Barros et al., 1995). Neste caso, para as duas respostas estudadas obtiveram-se as seguintes conclusões:

- *tempo:*

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 6,71 \quad F_{6,4} = 6,16$$

Como  $\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{6,4}$ , a regressão representada pelo modelo para a resposta *tempo* é significativa.

- *peso molecular numérico:*

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 51,43 \quad F_{2,8} = 4,46$$

Como  $\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{2,8}$ , a regressão representada pelo modelo para a resposta *peso molecular numérico* é significativa.

- *polidispersidade:*

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = 13,79 \quad F_{2,8} = 4,46$$

Como  $MQ_R / MQ_r > F_{2,8}$ , a regressão representada pelo modelo para a resposta *polidispersidade* é significativa.

Apesar dos modelos para o tempo e a polidispersidade tenham passado nesse teste, algum autores (Box e Wetz, 1973) recomendam que o termo  $MQ_R/MQ_r$  seja de 3 a 5 vezes maior do que o termo  $F_{v_1, v_2}$ , para que o modelo seja útil para cobrir fins preditivos.

O segundo teste ao qual foram submetidos os modelos verifica se há evidência ou não de falta de ajuste entre os valores preditos e os observados. Para isso, calculou-se a relação existente entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro ( $MQ_{FAJ}/MQ_{EP}$ ). Quanto maior for esta razão entre as médias quadráticas, em relação à distribuição F num intervalo de confiança especificado, maior a tendência do modelo proposto não ajustar bem aos valores observados experimentalmente. Neste caso, obtiveram-se os seguintes resultados:

- *tempo:*

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 245,52$$

Na distribuição estatística F, considerando 2 graus de liberdade para  $MQ_{FAJ}$  e 2 graus de liberdade para  $MQ_{EP}$ , encontra-se  $F_{2,2} = 19,00$  (valor tabelado na distribuição com 95% de confiança). Como a razão entre as médias quadráticas é maior do que a distribuição F, para o modelo que descreve a resposta *tempo*, há evidência de falta de ajuste.

- *peso molecular numérico:*

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 14,34$$

Na distribuição estatística F, considerando 6 graus de liberdade para  $MQ_{FAJ}$  e 2 graus de liberdade para  $MQ_{EP}$ , encontra-se  $F_{6,2} = 19,33$  (valor tabelado na distribuição com 95% de confiança). Como a razão entre as médias quadráticas é menor do que a distribuição F, para o modelo que descreve a resposta *peso molecular numérico*, não há evidência de falta de ajuste.

- *polidispersidade:*

$$\frac{MQ_{FAJ}}{MQ_{EP}} = 5,43$$

Na distribuição estatística F, considerando 6 graus de liberdade para  $MQ_{FAJ}$  e 2 graus de liberdade para  $MQ_{EP}$ , encontra-se  $F_{6,2} = 19,33$  (valor tabelado na distribuição com 95% de confiança). Como a razão entre as médias quadráticas é menor do que a distribuição F, para o modelo que descreve a resposta *polidispersidade*, não há evidência de falta de ajuste.

Portanto, o modelo para a resposta *tempo* passou pelo teste F da regressão, mas falhou no teste de falta de ajuste. Todos os modelos obtidos serão usados para traçar as superfícies de respostas, entretanto, as conclusões feitas a respeito do modelo que descreve o *tempo* poderão ser confirmadas por experimentos feitos futuramente, já que este modelo apresenta limitações.

### 6.2.1) Análise de superfícies de respostas e curvas de nível

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. Esta metodologia tem duas etapas distintas: modelagem e deslocamento, que são repetidas quantas vezes for necessário com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos a respostas obtidas com planejamentos fatoriais. Com estes modelos, podemos traçar superfícies de resposta (Barros et al., 1995).

As superfícies de resposta para a polimerização radicalar controlada através do processo NMRP usando o iniciador L531 são apresentadas nas Figuras 6.4 a 6.11. Para as respostas *peso molecular numérico* e *polidispersidade*, as superfícies foram feitas variando a concentração de iniciador com a razão TEMPO/L531 e fixando a temperatura, cujo efeito foi não significativo.

Com as superfícies de resposta plotadas, é possível encontrar as condições ótimas de operação do reator, tais como temperatura, concentração de iniciador e razão TEMPO/L531. Observando-se as Figuras 6.4 a 6,9, chega-se à condição ótima para se atingir 50% de conversão num *tempo* menor, que é operar o reator nos níveis superiores de temperatura (135°C) e concentração de iniciador (0,0144M), e no nível inferior de razão TEMPO/L531 (2,1). Destaca-se que ao se trabalhar nesses níveis, a polidispersidade é de cerca de 1,25, o que atesta que os polímeros obtidos estão controlados usando o iniciador L531 no processo NMRP. Ainda assim, os pesos moleculares numéricos são médios para a conversão de 50%, ficando perto do valor de 35000. Outra constatação importante advinda das Figuras 6.4 e 6.5, é que é possível visualizar através das inclinações de suas superfícies de resposta, que os efeitos da razão e da concentração de iniciador no tempo de polimerização são maiores no nível de temperatura menor, fatos já relatados no capítulo anterior.

Para se obter pesos moleculares grandes (ver Figura 6.10), pode-se escolher trabalhar em níveis inferiores de razão e de concentração de iniciador, não importando o nível de temperatura, cujo efeito foi não significativo. Essa condição traz outra vantagem, que é tempos de polimerização médios para a conversão de 50% (150 min). Porém, a polidispersidade apresentará o maior valor (cerca de 1,35), ainda assim menor que o limite entre a polimerização controlada e convencional, que é de 1,5.

Se polímeros com as menores polidispersidades forem desejados, pode-se especificar, como condição de reação favorável, operar o reator a níveis mais altos de razão e concentração de iniciador, como evidencia a Figura 6.11. Visto que a temperatura foi um efeito não-significativo,

recomenda-se trabalhar com o menor nível de temperatura para reduzir custos operacionais, exceto se for desejável reduzir o tempo de batelada.

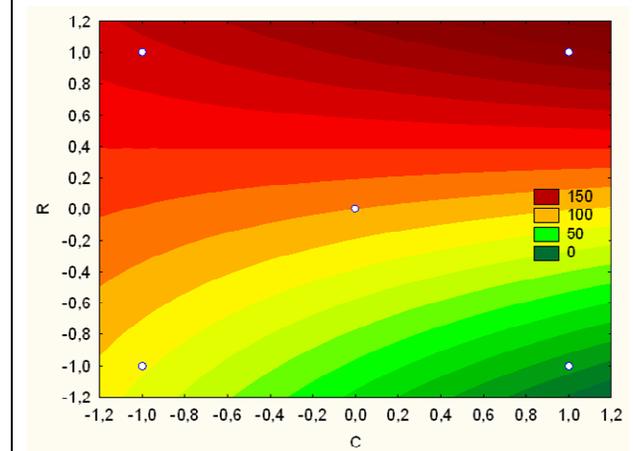
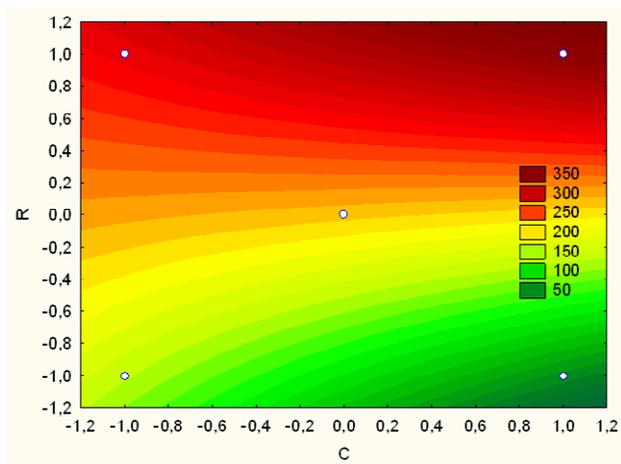
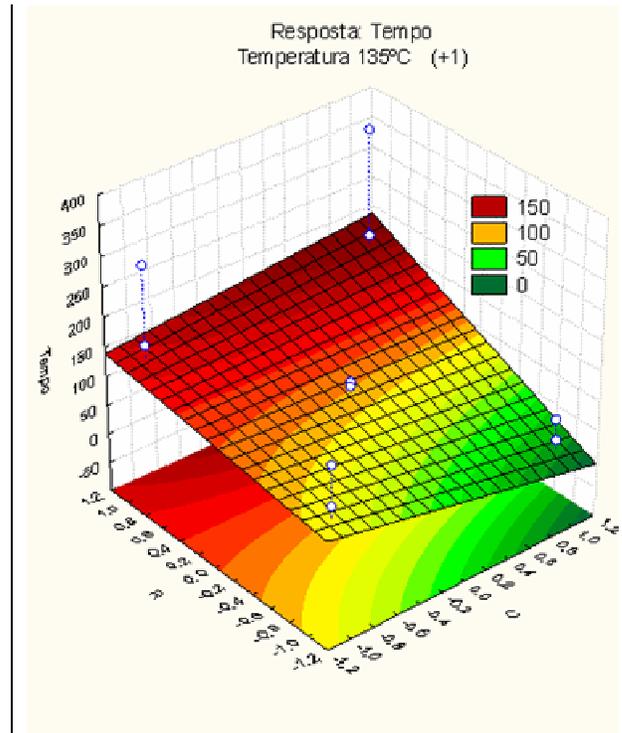
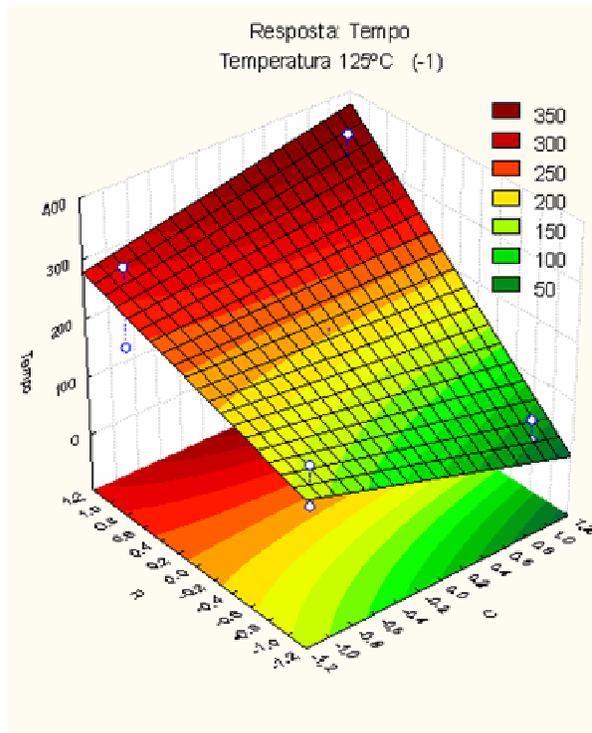


Figura 6.4: Superfície da resposta *tempo* (T-1)

Figura 6.5: Superfície da resposta *tempo* (T+1)

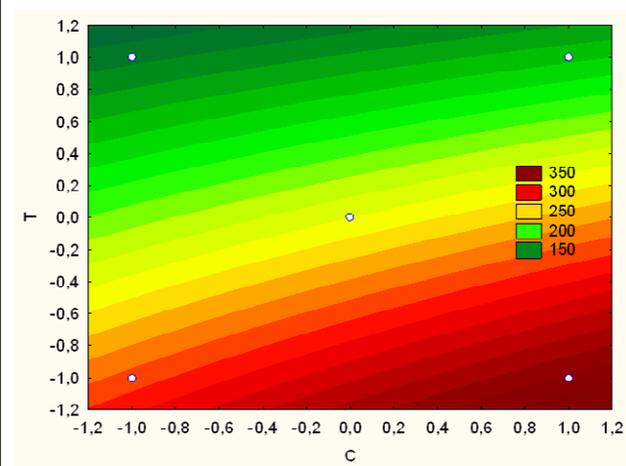
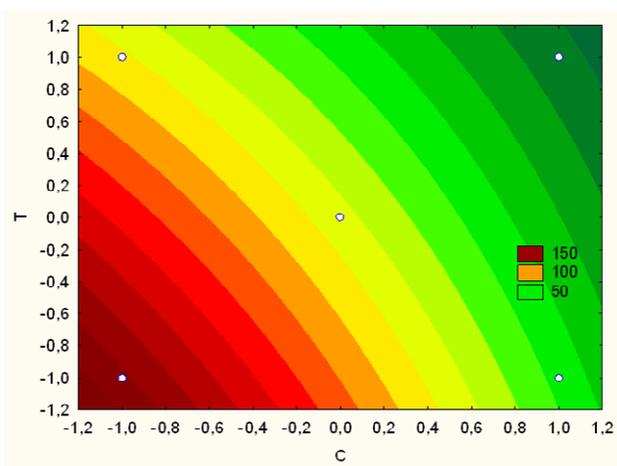
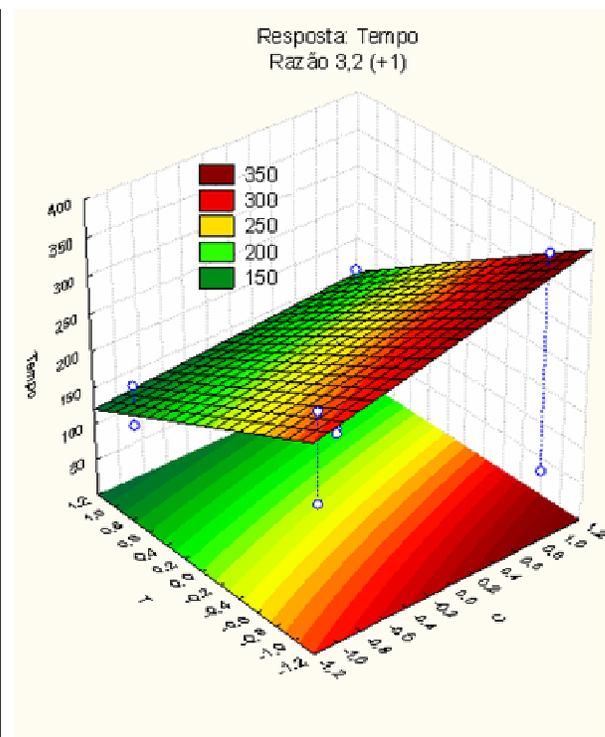
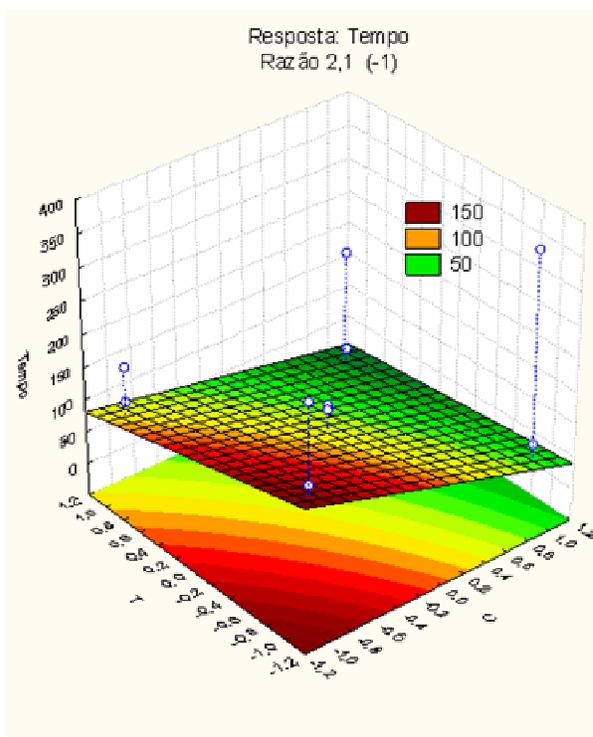


Figura 6.6: Superfície da resposta *tempo* (R-1)

Figura 6.7: Superfície da resposta *tempo* (R+1)

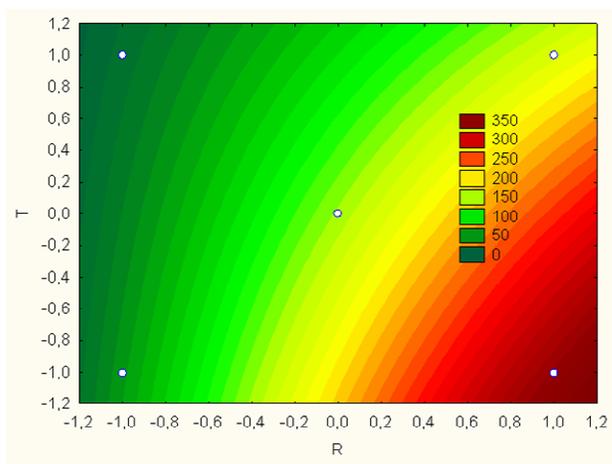
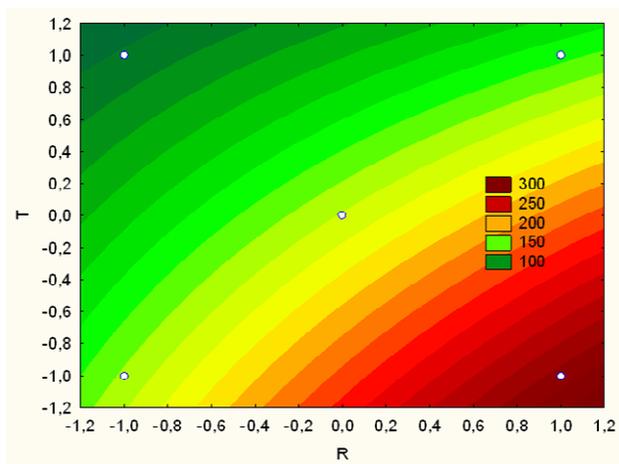
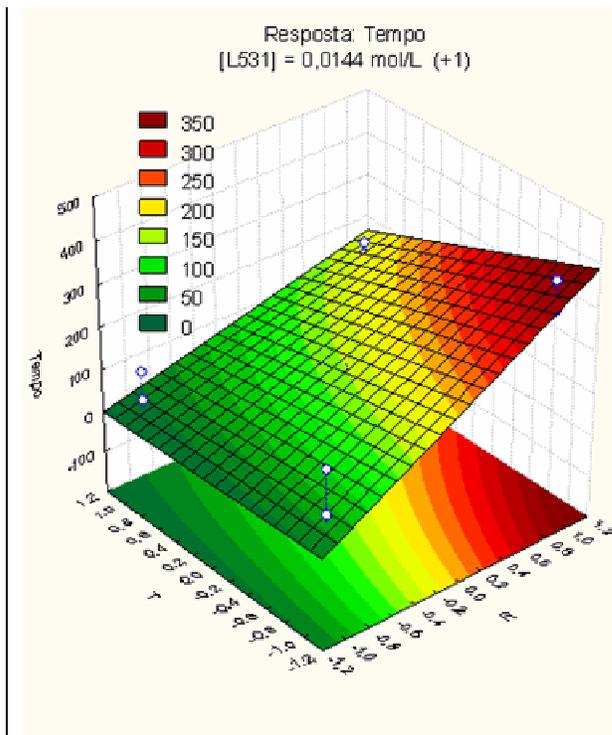
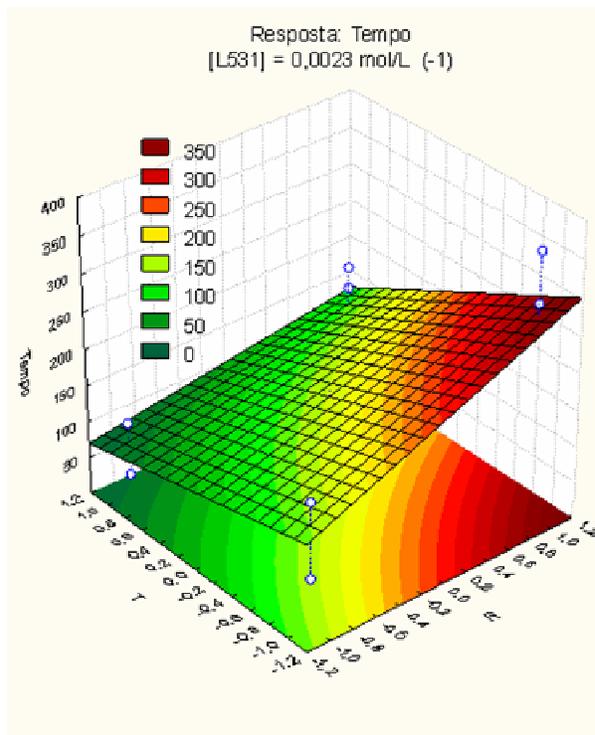


Figura 6.8: Superfície da resposta *tempo* (C-1)

Figura 6.9: Superfície da resposta *tempo* (C+1)

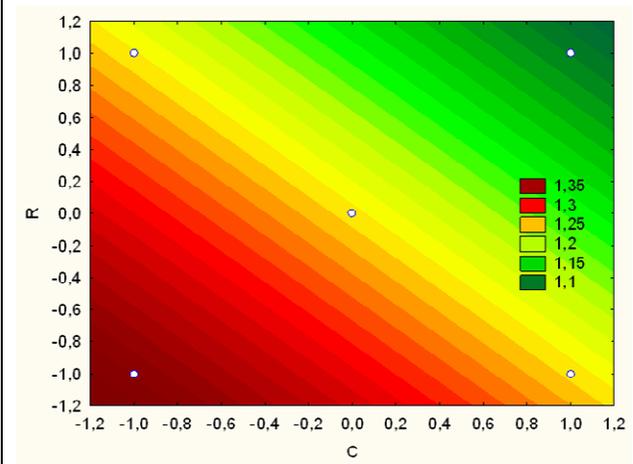
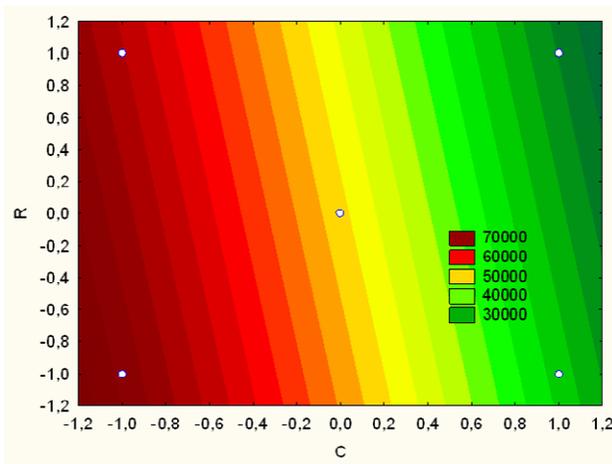
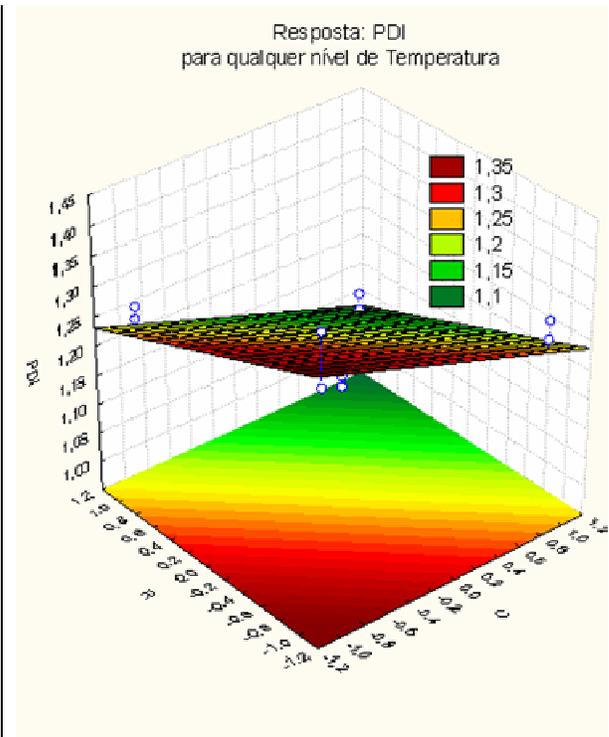
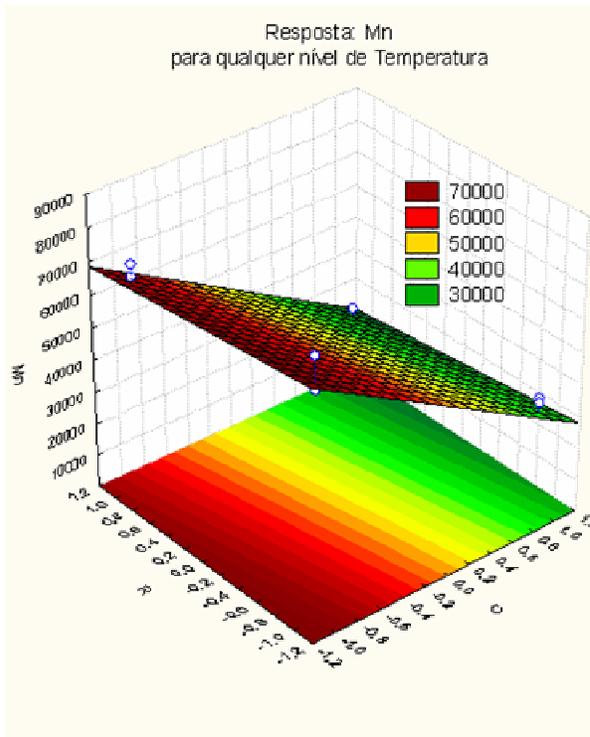


Figura 6.10: Superfície da resposta *Mn*

Figura 6.11: Superfície da resposta *PDI*

### 6.3) Conclusão dos resultados apresentados pelo planejamento experimental

Para a resposta *tempo*, todos os efeitos principais e suas interações, exceto aquela interação da concentração de iniciador com a temperatura, foram significativos. O fator que teve mais efeito no tempo de polimerização foi a razão TEMPO/L531. O modelo da resposta tempo passou pelo teste F de regressão, mas falhou no teste F de falta de ajuste.

Para a resposta *peso molecular numérico (Mn)*, além dos efeitos principais, também foi significativa a interação dos fatores [L531] e temperatura. A concentração de iniciador foi o fator que mais interferiu nessa resposta. O modelo para Mn obteve sucesso em ambos os testes F.

Quanto à resposta *polidispersidade (PDI)*, também foram significativas apenas a concentração de iniciador e a razão TEMPO/L531. A equação obtida para a resposta polidispersidade também passou por ambos os testes F.

Assim, a aplicação da técnica do planejamento experimental ao processo NMRP usando o iniciador L531 proporcionou a identificação das variáveis que afetam estatisticamente o processo, além da quantificação dos efeitos em três importantes respostas: tempo de polimerização, Mn e PDI. Foram apontadas condições ótimas operacionais como aquelas usadas para reduzir o tempo de polimerização sem levar a valores altos de polidispersidades, ou aquelas para produzir polímeros controlados e com altos pesos moleculares num tempo de batelada reduzido. Essas condições ótimas servirão para guiar ou facilitar experimentos futuros usando o iniciador L531 em sistemas NMRP, com o uso de técnicas de deslocamento na direção do ponto ótimo.

Portanto, com o uso das equações de modelos empíricos ficou evidenciado que as condições de reação podem ser manipuladas, dentro dos seus níveis experimentais, com o objetivo de prever duas propriedades do polímero (peso molecular e polidispersidade), bem como tempos de batelada. Desta forma, essas equações são passíveis de serem utilizadas em problemas de otimização do tipo restritivo (exemplo: maximizar conversão para  $PDI < 1,3$  e pesos moleculares  $> 60000$  g/mol. Além disso, pode-se estender a faixa de investigação experimental, já que nas curvas apresentadas, o ponto ótimo se situa nas extremidades.

# Capítulo 7

## Resultados de Simulação e Discussões

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados de simulação do modelo cinético proposto para polimerização controlada usando iniciadores difuncionais. Inicialmente, é feita a validação do modelo com os dados experimentais obtidos nessa tese. Além disso, para um melhor entendimento desses sistemas, aqui são mostrados e discutidos os resultados de simulação da comparação entre iniciadores monofuncionais (Mesa 2003) e difuncionais envolvendo o comportamento dos perfis ao longo do tempo de todas as espécies químicas presentes no reator batelada. Em seguida, é feita uma comparação entre iniciadores difuncionais com constantes de decomposição bem diferentes entre si. Finalmente, com o objetivo de estimar o efeito das condições iniciais (temperatura, concentração de iniciador difuncional, razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$ ) e dos parâmetros cinéticos na conversão, polidispersidade e pesos moleculares, foi feito um estudo de análise de sensibilidade dinâmica.

### 7.1) Validação do modelo proposto

Para validação do mecanismo cinético proposto, utilizaram-se todos os resultados experimentais já apresentados na Tabela 5.3. Na simulação usando o iniciador difuncional L531, as constantes cinéticas são dadas pela Tabela 4.3. O ajuste do parâmetro  $kh_3$  é mostrado no Apêndice A. As eficiências de decomposição do iniciador ( $f_1$  e  $f_2$ ) e do controlador ( $f_c$ ) também foram ajustadas (ver Tabela 7.1) como uma forma de prever possíveis reações entre o iniciador e controlador, como sugeriram os resultados experimentais. Na literatura, já existem evidências de que ocorrem reações indesejadas entre o TEMPO e alguns grupos químicos presentes em iniciadores, tanto em estudos experimentais como de simulação (Scaiano e Connolly, 1997; Babiarz et al. 2002, Bevington et al., 2003; Murari, 2008). Contudo, essas reações não foram contempladas pelo mecanismo cinético proposto pelo fato de ainda não terem sido claramente descritas na literatura.

Tabela 7.1: Valores de eficiência de iniciador e de controlador ajustados para cada condição de reação.

<b>Condições reacionais</b>	<b>f1 = f2 = f</b>	<b>fc</b>	<b>f * fc</b>
C-, R-, T-	0,95	1,0	0,95
C-, R-, T+	0,95	1,0	0,95
C-, R+, T-	0,90	1,0	0,90
C-, R+, T+	0,90	1,0	0,90
C0, R0, T0	0,70	0,60	0,42
C+, R-, T-	0,70	0,50	0,35
C+, R-, T+	0,70	0,50	0,35
C+, R+, T-	0,60	0,43	0,26
C+, R+, T+	0,60	0,43	0,26

Ao analisar a Tabela 7.1, nota-se que para os níveis C-R-, ou seja, a baixas concentrações de iniciador e controlador (quando o sistema tende a se comportar como polimerização convencional), o valor de  $f$  ajustado foi de 0,95, estando de acordo com alguns estudos feitos para polimerização convencional, que apontaram eficiências altas para essa classe de iniciadores de alta temperatura, ao serem utilizados em baixas concentrações (Cavin et al., 2000; Russell et. al., 1988). No entanto, aumentando a concentração de iniciador e, conseqüentemente, a de controlador, as eficiências  $f$  e  $f_c$  ajustadas responderam inversamente.

As Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 mostram, respectivamente, os dados experimentais e os preditos pelo modelo para a conversão, pesos moleculares e PDI. Como pode ser observado, o modelo prediz muito bem os valores de conversão ao longo de todo o tempo de batelada. Os perfis dos pesos moleculares calculados pelo programa também se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, prevendo qualitativamente inclusive um pequeno decréscimo em altas conversões. Para a polidispersidade, o modelo retornou um perfil com um pico característico de processos NMRP logo no começo da reação. Contudo, experimentalmente, não foi possível detectá-lo, para essas condições de reação, como já foi discutido no Capítulo 5. Além disso, ocorreu um aumento gradual da polidispersidade ao longo da conversão, após o pico característico de processos NMRP, o que está de acordo com os dados experimentais. Apesar da predição correta quanto ao comportamento do perfil de polidispersidade, os valores de simulação superestimaram um pouco aqueles constatados pelos experimentos, mas atingiram valores abaixo de 1,5, em médias conversões. Para valores altos de conversão, o modelo prevê altos valores de polidispersidade, o que já era esperado, pois a concentração de radicais TEMPO é diminuída levando a um

favorecimento das reações de terminação por combinação bimolecular, e propiciando condições altamente favoráveis ao aumento na PDI.

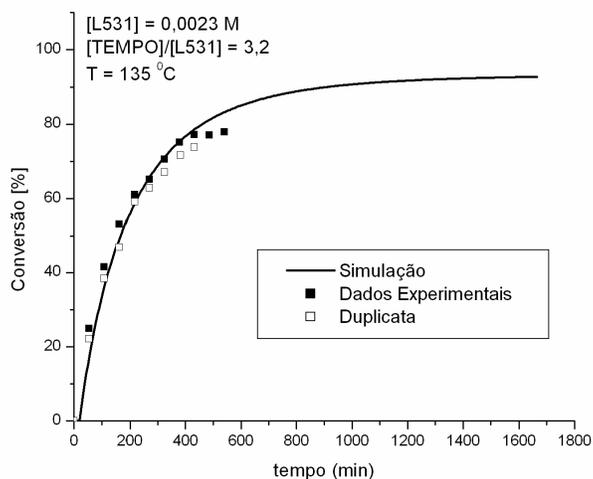


Figura 7.1: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T+: conversão versus tempo.

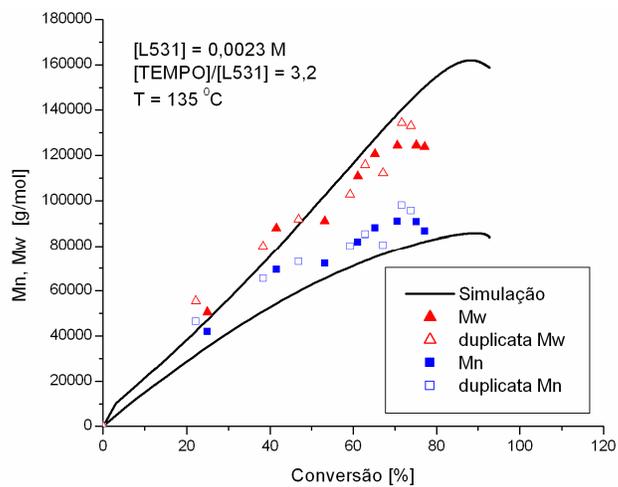


Figura 7.2: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T+: pesos moleculares vs. conversão

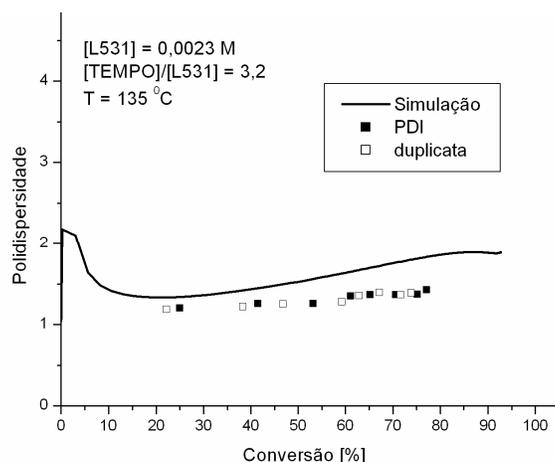


Figura 7.3: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T+: polidispersidade vs. conversão

As Figuras 7.4, 7.5 e 7.6 mostram os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais, em outras condições de reação, para os perfis de conversão versus tempo, e pesos moleculares e polidispersidade versus conversão. Pela análise das três figuras, fica evidente que o modelo também é capaz de prever bem tais dados experimentais. Como pode ser visto na Figura 7.5, a previsão é satisfatória para o peso molecular médio mássico bem como para o numérico. Contudo, para altas conversões, há uma divergência entre os valores preditos e os observados para o  $M_w$ , provavelmente devido ao baixo nível de concentração de iniciador usado, fazendo com que o comportamento da polimerização controlada tendesse àquele da polimerização convencional. Em relação à polidispersidade, há boa concordância para baixas conversões e, novamente, o modelo prevê valores um pouco acima daqueles constatados pelos experimentos, especialmente para conversões maiores que 50%. O pico característico atingiu valores altos (cerca de 7,0), que pode ser explicado devido ao fato da concentração de radicais TEMPO atingir níveis insuficientes para capturar de forma rápida os radicais provenientes da iniciação térmica e química, permitindo assim que eles rapidamente se propagassem e terminassem por terminação bimolecular.

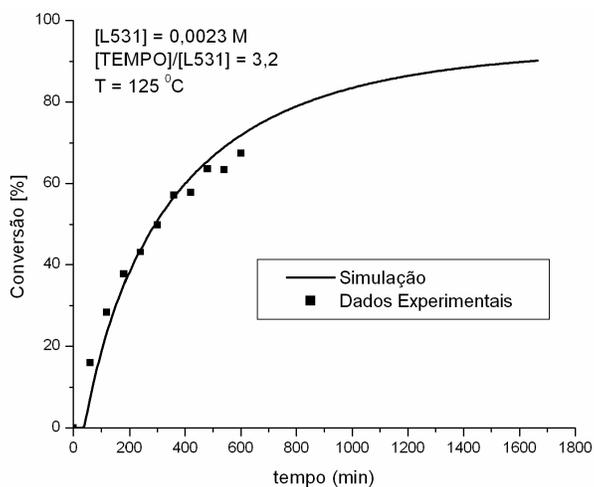


Figura 7.4: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T-: conversão versus tempo.

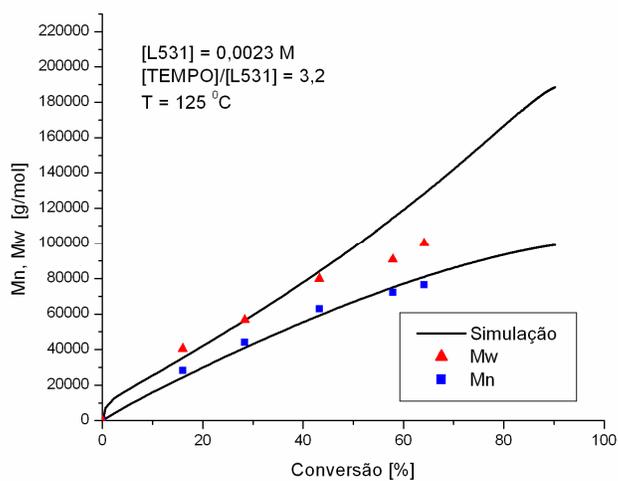


Figura 7.5: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T-: pesos moleculares versus conversão.

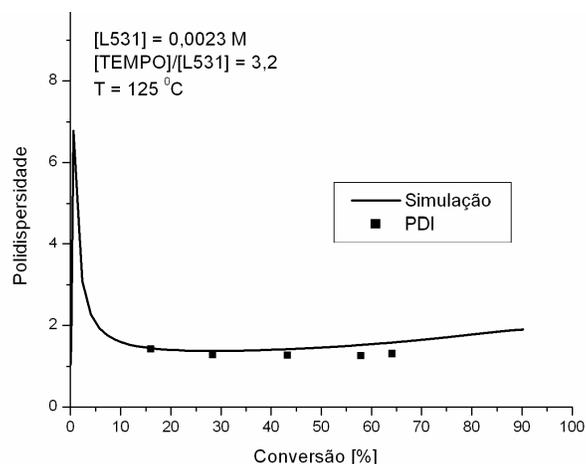
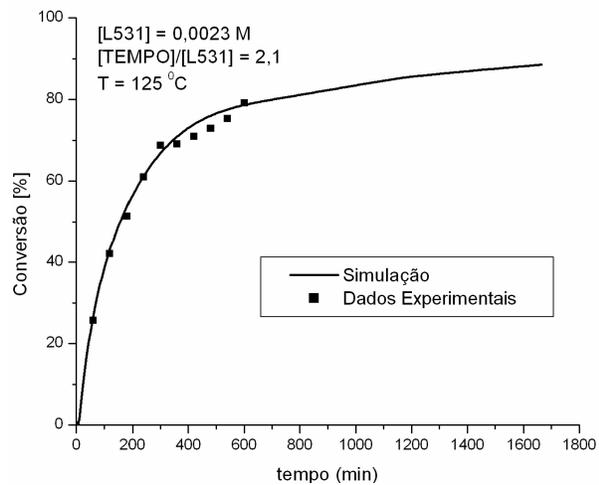
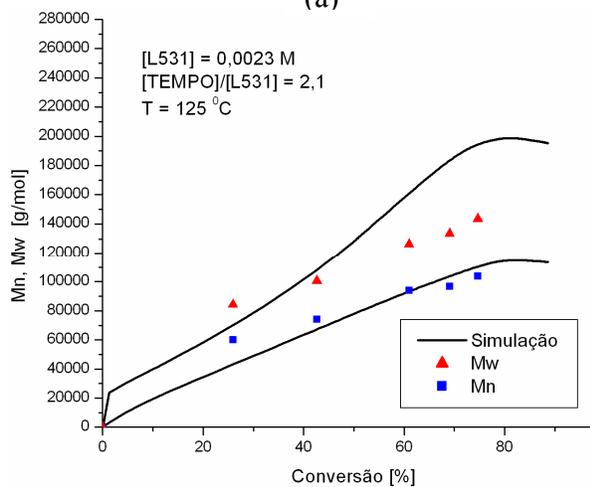


Figura 7.6: Perfis ajustados pelo modelo: C-R+T-: polidispersidade versus conversão.

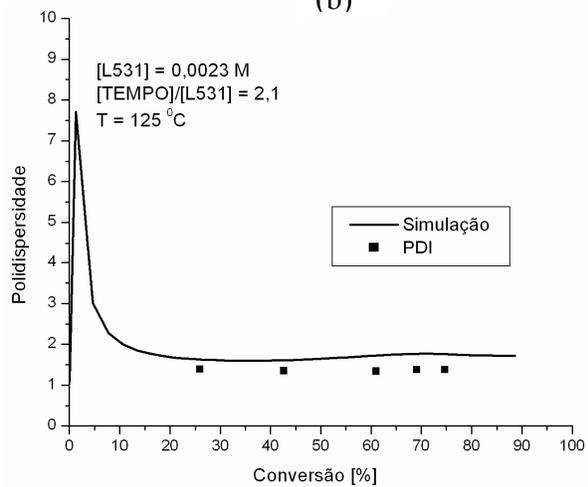
A validação do modelo para os menores níveis de concentração e razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$  e para os dois níveis de temperatura se encontra nas Figuras 7.7 e 7.8. Constata-se que houve concordância satisfatória para os perfis de conversão em ambas as condições operacionais. Para a maior temperatura, os pesos moleculares não tiveram boa previsão. Todavia, o programa foi capaz de prever qualitativamente o comportamento do perfil  $M_n$  versus conversão, pois além da predição correta de valores de  $M_n$  menores para a temperatura maior, ficou evidenciado um ponto de máximo seguido por um decréscimo em  $M_n$ , ocorrido a altas conversões. Também foram superestimados os valores de polidispersidade ao longo da conversão. Apesar de o modelo ter previsto valores de PDI acima de 1,5, o desvio relativo máximo foi de 20% em relação aos pontos experimentais.



(a)

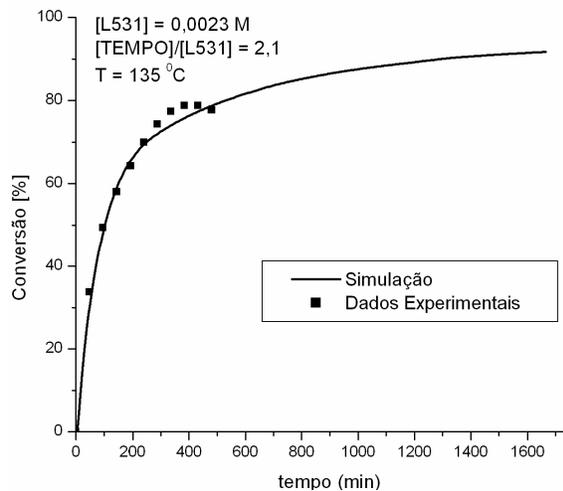


(b)

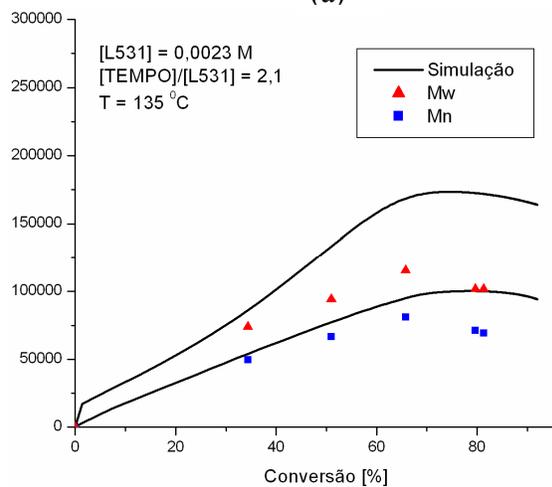


(c)

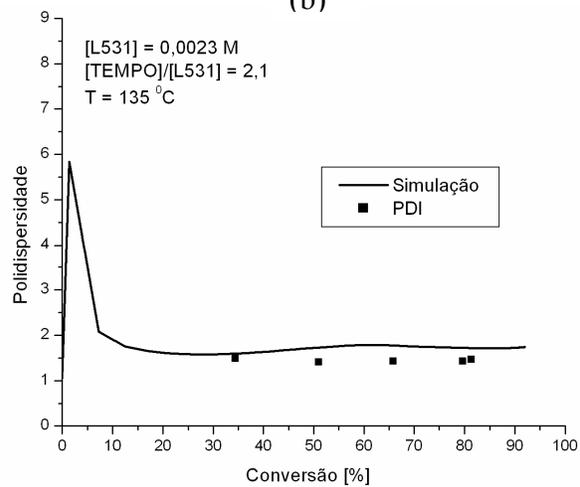
Figura 7.7: Perfis ajustados pelo modelo: C-R-T-: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade



(a)



(b)

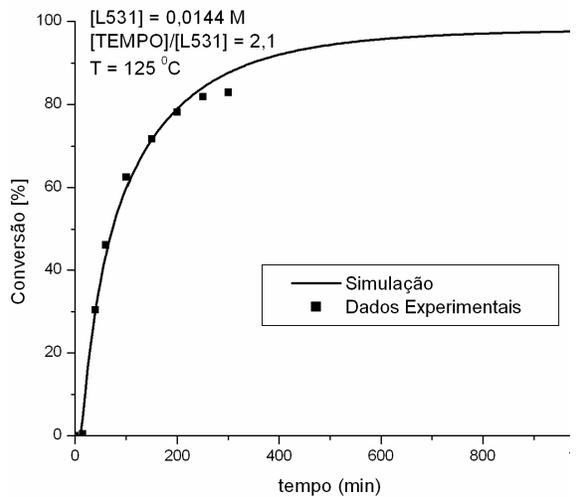


(c)

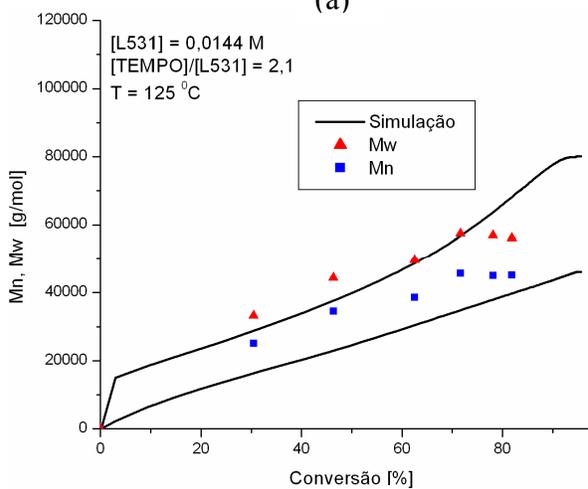
Figura 7.8: Perfis ajustados pelo modelo: C-R-T+: (a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade

Validou-se o programa para os níveis mais altos de concentração de iniciador, como mostram as Figuras 7.9 a 7.12. Observa-se que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais de conversão para ambas as temperaturas e razões  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$ . Contudo, o ajuste foi pior para o caso C+R+T+ (Figura 7.12). Novamente, aqui pode haver evidências de que reações paralelas de consumo de controlador e/ou de iniciador não previstas pelo modelo estejam ocorrendo devido às altas concentrações dos mesmos, ficando o ajuste comprometido.

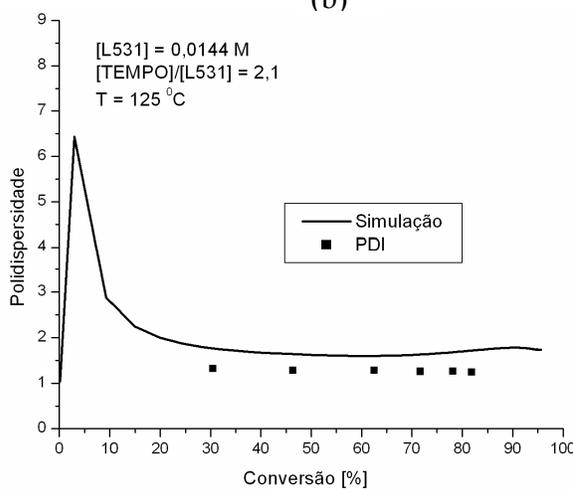
Em relação aos perfis de pesos moleculares, a simulação prevê bons resultados para o  $M_w$  em todos níveis C+, sendo o  $M_n$  subestimado. Quanto aos perfis de polidispersidade, para os níveis C+R- (Figuras 7.9c e 7.10c), elas foram superestimadas. Porém, para o nível mais alto de razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$ , a concordância é satisfatória (Figuras 7.11c e 7.12c), prevendo o modelo polidispersidades abaixo de 1,25, para as duas temperaturas, em médias conversões. Para essas condições de simulação, os perfis de polidispersidades previstos apresentaram o pico característico menor, da mesma forma que os resultados experimentais. Assim como foi relatado no Capítulo 5, não houve grandes diferenças nos valores de polidispersidade simulados ao se trabalhar em diferentes temperaturas (125 e 135°C).



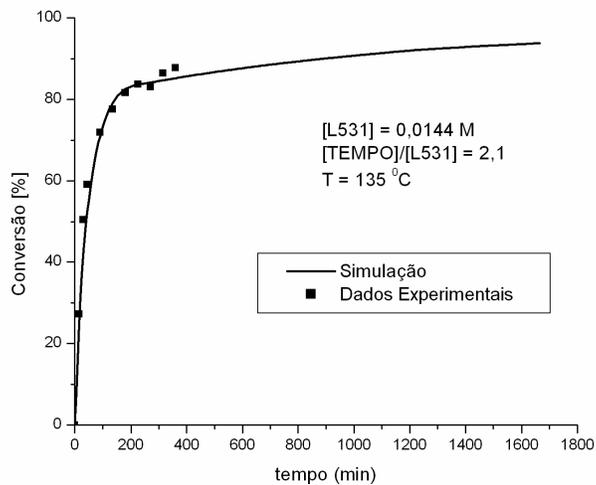
(a)



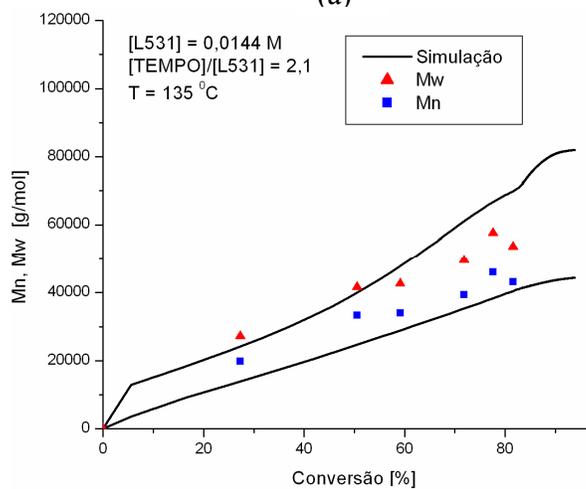
(b)



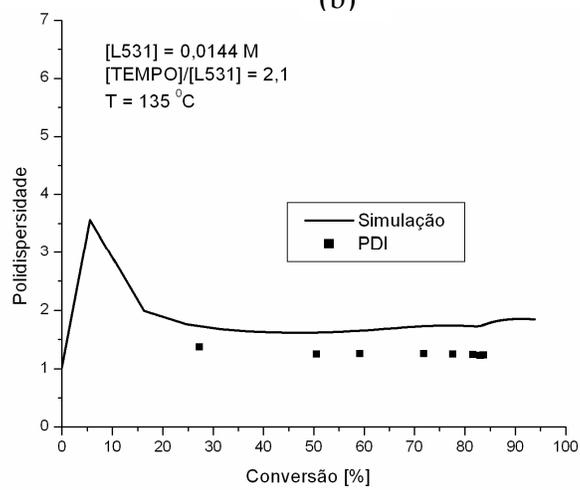
(c)



(a)



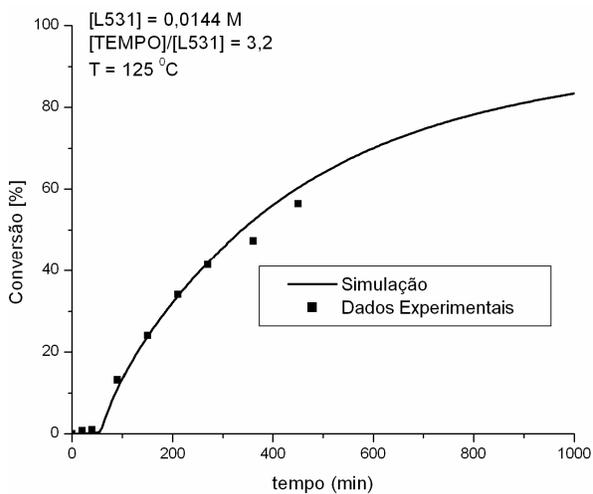
(b)



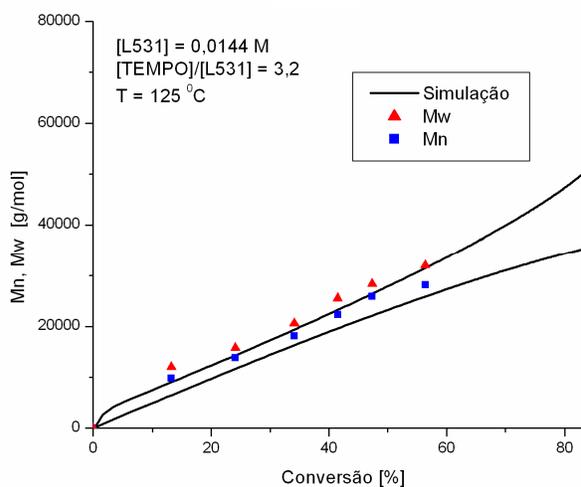
(c)

Figura 7.9: Perfis ajustados pelo modelo: C+R-T-:  
(a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade

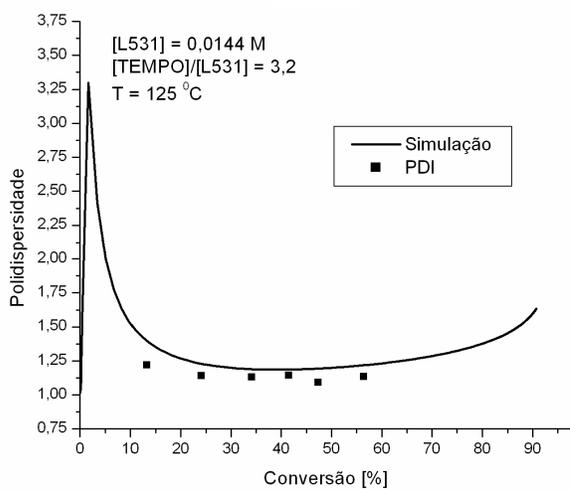
Figura 7.10: Perfis ajustados pelo modelo: C+R-T+:  
(a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade



(a)

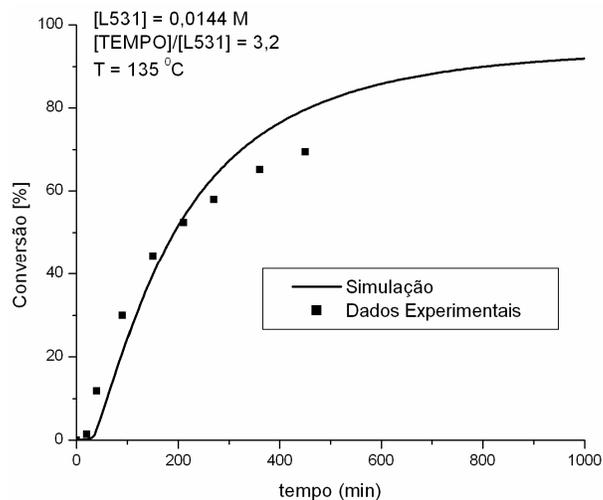


(b)

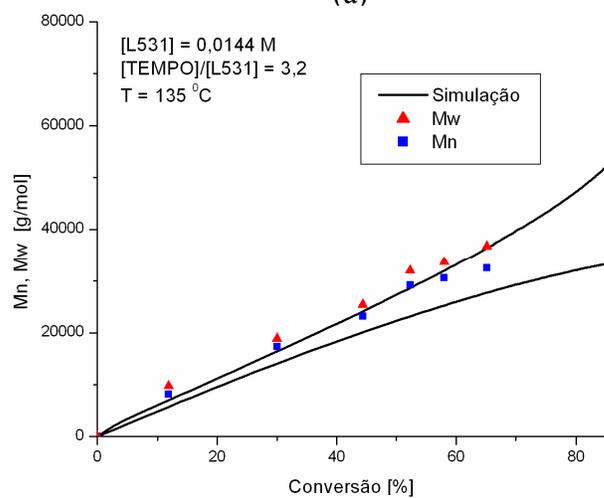


(c)

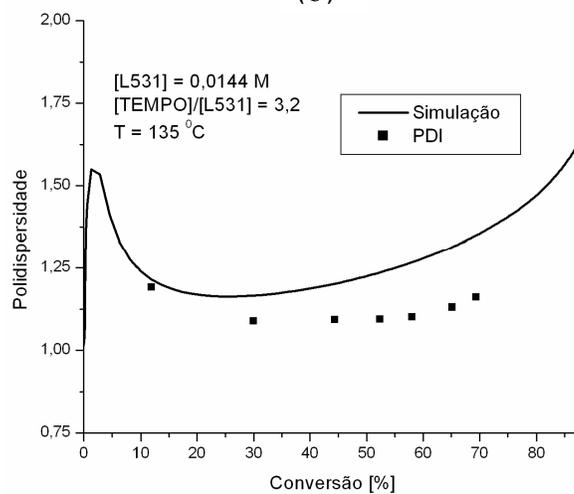
Figura 7.11: Perfis ajustados pelo modelo: C+R+T-:  
(a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade



(a)



(b)



(c)

Figura 7.12: Perfis ajustados pelo modelo: C+R+T+:  
(a) Conversão, (b) Mn e Mw, (c) Polidispersidade

Finalmente, para o ponto central (corrida 18, Figura 5.10) foram feitas as simulações apresentadas na Figura 7.13. Os ajustes foram razoáveis para conversão e pesos moleculares e enquanto que para a polidispersidade, cujo modelo apresentou erros de 15 a 40%, foram ruins quantitativamente.

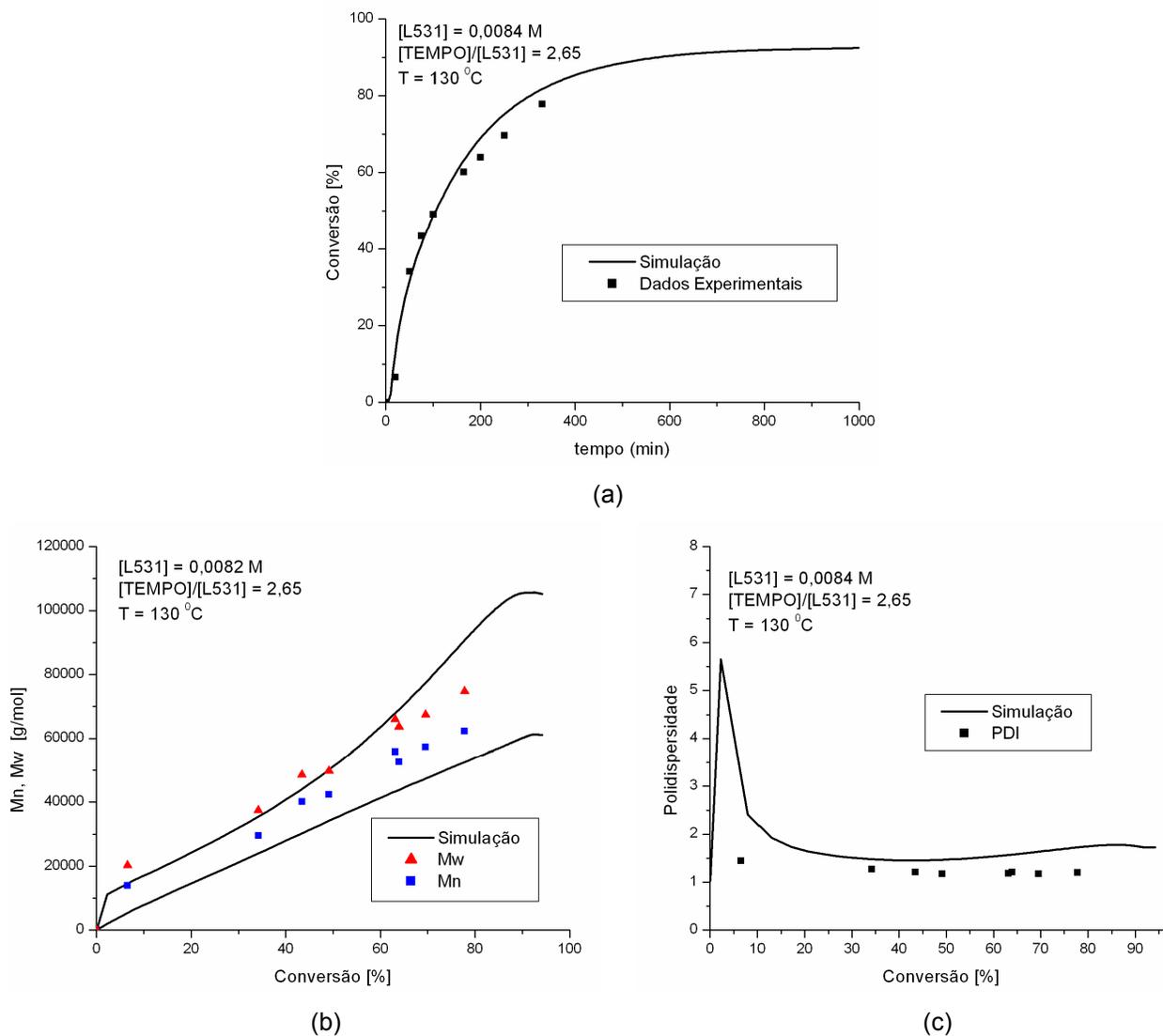


Figura 7.13: Perfis ajustados pelo modelo para C0R0T0: (a) Conversão, (b)  $M_n$  e  $M_w$ , (c) Polidispersidade.

## 7.2) Comparação entre iniciadores mono e difuncionais.

Uma vez validado o modelo proposto, partiu-se para a comparação do desempenho de um iniciador monofuncional com um difuncional. Optou-se por fazer a comparação entre um iniciador mono convencional (BPO) e um difuncional hipotético (DHI), descrito na próxima seção, e uma posterior comparação mono versus di usando iniciadores disponíveis comercialmente (BPO e L531).

### 7.2.1) Mono vs difuncional hipotético: BPO e DHI

Sabe-se que parâmetros dependentes do tipo de iniciador tais como as constantes de decomposição ( $k_{d1}$ ,  $k_{d2}$ ) e as eficiências de decomposição ( $f_1$ ,  $f_2$ ) afetam a conversão, os pesos moleculares e a polidispersidade, como será mostrado mais adiante na Seção 7.4.2 (análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo). Assim, com o objetivo de avaliar o efeito apenas da funcionalidade do iniciador e de descartar os efeitos da constante de decomposição e eficiência do iniciador, decidiu-se usar na simulação o iniciador monofuncional BPO e um iniciador difuncional hipotético, portanto não disponível comercialmente, denominado DHI. Esse iniciador difuncional apresentaria as duas constantes de decomposição das ligações peróxido idênticas ao do iniciador monofuncional BPO (Ver Tabela 4.1). O parâmetro  $k_{h3}$  foi mantido em  $0,01 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (Bertin and Boutevin, 1999) e as eficiências de decomposição tanto para o BPO quanto para o DHI ( $f_1$  e  $f_2$ ) foram assumidas como 54%, baseando-se no valor do BPO, relatado por Mesa (2003).

Além desse cuidado em se anular os efeitos dos  $k_{ds}$  e das eficiências de decomposição, teve-se que escolher condições de reação nas quais as quantidades de TEMPO iniciais fossem iguais, tanto para o iniciador difuncional quanto para o monofuncional. Isso foi feito, pois a quantia absoluta empregada do controlador TEMPO também afeta fortemente as três respostas estudadas (conversão, pesos moleculares e polidispersidade), como já foi demonstrado experimentalmente e será confirmado via estudos de simulação. Assim, chegou-se às condições operacionais escolhidas para a simulação e que são apresentadas na Tabela 7.2.

Como pode ser observado na Tabela 7.2, para se fixar a quantia inicial de controlador TEMPO (corridas 1 e 2), teve-se que reduzir pela metade a concentração de iniciador difuncional em relação àquela do monofuncional, uma vez que o difuncional, ao se decompor, produz mais centros radicais por molécula decomposta, como mostram as Equações 3.2 e 3.3, requerendo uma razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{Iniciador}]$  maior para controlar o processo.

Tabela 7.2: Condições operacionais usadas para a simulação mono vs. difuncional

Corrida	Iniciador	Tipo	T (°C)	[I] (mol/L)	[TEMPO] (mol/L)	Razão [TEMPO]/[I]
1	BPO	monofuncional	125	0,0360	0,0468	1,3
2	DHI	difuncional	125	0,0180	0,0468	2,6

Os resultados de simulação para a conversão, pesos moleculares mássicos, pesos moleculares numéricos e polidispersidade se encontram na Figura 7.14. A partir do gráfico de conversão, pode-se observar que mesmo quando o iniciador difuncional DHI é usado em uma concentração equivalente à metade do BPO, as conversões obtidas foram quase idênticas. Isso já era esperado, uma vez que foi fixada a concentração inicial de TEMPO, e o iniciador difuncional produz no total duas vezes mais radicais do que o iniciador monofuncional. Contudo, de acordo com o observado nos estudos de simulação, constatou-se que os pesos moleculares e a polidispersidade foram diferentes. Tais observações são devidas à existência de diferentes espécies (tais como polímeros intermediários) provenientes do mecanismo para iniciadores difuncionais, que influenciam as propriedades do polímero sintetizado. Sendo assim, para um melhor entendimento acerca dos sistemas mono versus difuncional, plotaram-se os gráficos comparativos dos perfis de todas as espécies químicas presentes no reator batelada, como mostram as Figuras 7.15 a 7.19.

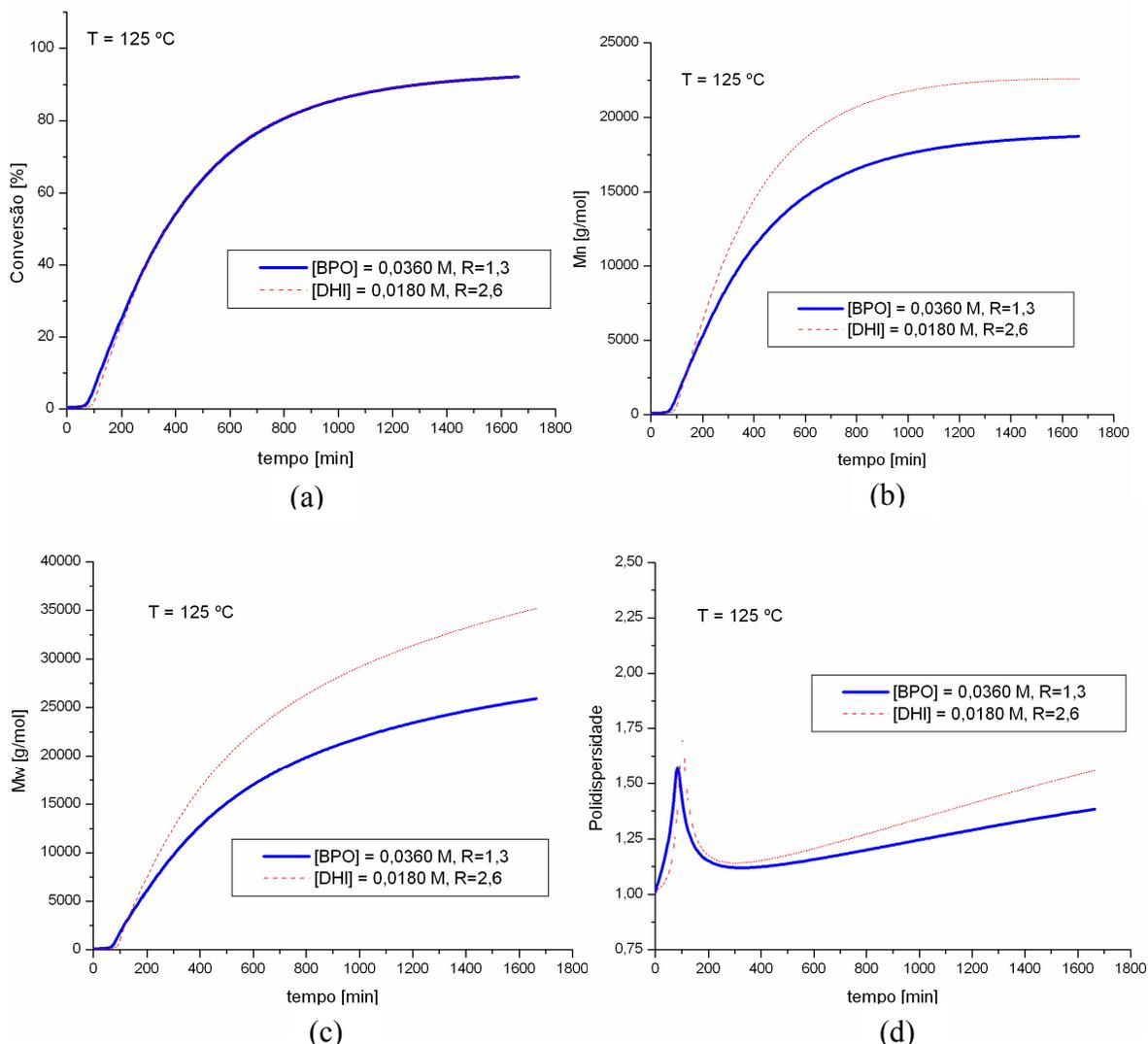


Figura 7.14: Efeito da funcionalidade do iniciador nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e polidispersidade (d): BPO vs. DHI.

De acordo com esses resultados, as únicas espécies químicas presentes no começo da polimerização são iniciador (Figura 7.16a), controlador (Figura 7.16b) e monômero (Figura 7.16c). Da forma que era esperada, os perfis dessas espécies decrescem ao longo do tempo. Quanto ao iniciador, ele é rapidamente consumido nos instantes iniciais da polimerização devido ao fato de eles apresentarem altas constantes de decomposição. Uma diferença ocorre nos perfis dessa espécie ao se utilizar o iniciador DHI, já que a concentração deste é metade da concentração do BPO. Nota-se que ambos os iniciadores se esgotam completamente num mesmo tempo de cerca de 8 minutos. Porém, apesar do iniciador DHI ser usado em menor quantidade que o BPO, ele produz, simultaneamente, radicais iniciais ( $R_{in}$ , Figura 7.17a) e também radicais iniciais com uma ligação peróxido O-O ainda não decomposta ( $R_{inp}$ , Figura 7.17b), que somados dão a mesma

quantidade de Rin provenientes do BPO. Esses radicais já poderiam iniciar a polimerização, mas antes são capturados pelo radical TEMPO (NOx). Os radicais Rin<sub>p</sub> experimentam ciclos de ativação-desativação, formando predominantemente polímero dormente RON<sub>x</sub>p, que ora se propaga e ora pode terminar por combinação gerando os polímeros intermediários com uma ligação peróxido O-O não decomposta (Pp) e polímeros intermediários com duas ligações peróxido O-O não decompostas (Ppp). Essas duas espécies (Pp e Ppp) têm suas segunda ligações peróxido O-O decompostas continuamente ao longo da reação produzindo mais radicais iniciais (Rin) além do macrorradical (R), precisamente após 70 minutos de reação. Pelo fato de eles serem polímeros intermediários, nota-se um ponto de máximo nos perfis dessas espécies, como pode ser observado na Figura 7.19a e 7.19b.

Com essa fonte adicional de radicais, a polimerização com o iniciador difuncional, mesmo que em menor concentração, ganha novo fôlego e consegue proporcionar taxas de reação iguais àquelas da polimerização usando iniciador monofuncional a uma concentração duas vezes superior (ver Figura 7.14a).

Quanto aos perfis do monômero e de conversão versus tempo, dados pelas Figuras 7.16c e 7.14a, respectivamente, percebe-se que para o iniciador DHI, há um pequeno atraso, possivelmente atribuído à combinação da menor quantidade de radicais iniciais inicialmente produzida, que por sua vez reflete no menor decréscimo da concentração de radicais TEMPO (NOx) ao longo do tempo (ver Figura 7.16b), cuja relação é dada pela reação de ativação-desativação (Equação 4.24 e 4.25). Assim, a maior quantidade de radicais NOx ( $>10^{-4}$ ) até o tempo de 70-80 minutos é responsável pelo atraso no aparecimento dos perfis de todas as espécies químicas e, conseqüentemente, afeta da mesma forma os perfis de conversão, pesos moleculares e polidispersidade, uma vez que o TEMPO funciona como inibidor da etapa de propagação. Contudo, essa situação se inverte, depois de cerca de 80-90 minutos quando, para o iniciador DHI, a concentração de radicais NOx tende a se estacionar em um valor menor do que aquele obtido com o uso do BPO. Para tempos menores que 1000 minutos, fica claro que os perfis de concentração do radical nitróxido (NOx) para os dois iniciadores seguem exatamente o inverso dos respectivos perfis obtidos para os radicais totais (R<sub>t</sub>, Figura 7.18c), cruzando ambos em um tempo de 100 minutos. Porém, os perfis de concentração de radical total se cruzam uma segunda vez (tempo ~1000 min), não seguidos agora pelos perfis de NOx, devido ao fato das variações das [R<sub>t</sub>] serem menores e em um nível de [NOx] bem baixo. Além disso, nesse ponto de reação, as terminações bimoleculares ocorrem com um taxa maior por causa das altas concentrações de radical e, para cada molécula de polímero morto assim formado, são produzidas duas moléculas de radical NOx (Veregin et al., 1996), provocando uma estabilização no perfil NOx, apesar deste ser continuamente consumido pela reação com o dímero. Outra reação que contribui para a estabilidade no perfil de NOx é a de decomposição da alquoxiamina monomérica (ver Equação 4.27).

Dentre os subprodutos da reação de polimerização, HONx, MONx e D (dímero), observa-se que o dímero foi o que apresentou quantidade mais significativa (Figura 7.16d). Para ambos os iniciadores, o seu perfil foi idêntico e atingiu um valor estacionário, uma vez que todo o dímero é proveniente do monômero disponível, cujo perfil também foi semelhante para os dois iniciadores.

Na Figura 7.17c e 7.17d, pode-se verificar os perfis dos radicais gerados termicamente, denominados radicais monoméricos (RM) e diméricos (RD). Nota-se que o aumento dos radicais diméricos e monoméricos é efetivado no tempo de 3 minutos, logo após o desaparecimento dos radicais iniciais provenientes da decomposição do iniciador e permanecem sendo produzidos durante toda a reação. Porém, a concentração do radical monomérico não atinge níveis muito altos, pois essa espécie é rapidamente capturada pelo radical NOx e produz a alcoxiamina monomérica MONx (Figura 7.16e), que por sua vez se decompõe e forma um produto não polimérico, chamado hidroxilamina HNOx (Figura 7.16f). Ou seja, os radicais diméricos são a principal parcela do valor de radicais totais do sistema a partir do momento em que os radicais NOx atingem um nível baixo ( $<10^{-4}$  mol/L) e, como consequência, esses radicais diméricos ficam livres para se propagarem e terminarem por terminação bimolecular. Isso acarreta num pico no perfil de polidispersidade, que é bem característico de processos NMRP, bem como no fim do tempo de indução. Para o iniciador difuncional, esse pico no perfil dos radicais diméricos foi mais pronunciado, pois nos períodos iniciais a concentração de radicais NOx é bem maior para o iniciador difuncional (Figura 7.16b) e, como consequência, maior é a produção de radicais diméricos (ver Equação 4.28). Como os radicais diméricos são produzidos continuamente durante toda a polimerização, eles também são os principais responsáveis pelo constante aumento da polidispersidade ao longo do tempo (Figura 7.14), uma vez que a todo o momento novas cadeias são iniciadas. Se novas cadeias são iniciadas a níveis baixos de NOx, elas crescem rapidamente e terminam por combinação, produzindo polímeros heterogêneos (polidispersos).

Apenas para ilustrar o efeito da iniciação térmica (radicais diméricos e monoméricos) na polidispersidade, plotaram-se os perfis simulando o programa apenas com o controlador (e sem iniciador) e uma segunda vez com iniciador e controlador juntos, contendo ambos a mesma quantidade de controlador, como mostra a Figura 7.15a. Nota-se que as duas curvas são crescentes ao longo do tempo. Na curva usando apenas controlador TEMPO (curva DHI=0), a única fonte de radicais é a iniciação térmica, representada pelos radicais diméricos e monoméricos. Como pode ser observado, mesmo usando apenas controlador, o perfil de polidispersidade já se mostra crescente ao longo do tempo. Contudo, ao se utilizar o iniciador difuncional, apesar do ganho na conversão versus tempo (Figura 7.15b), há um aumento maior na polidispersidade do polímero (Figura 7.15a). A esse comportamento pode-se atribuir a causa de que o iniciador difuncional produz espécies poliméricas intermediárias do tipo Pp (uma ligação peróxido O-O não decomposta) e Ppp (duas ligações peróxido O-O não decomposta) que se decompõem também a altas conversões gerando novas cadeias. A ocorrência desses polímeros intermediários, como já foi explicada, é característica da presença de iniciadores difuncionais e, ao terem a segunda

ligação O-O decomposta, permite-se um crescimento na nova extremidade daquilo que era antes um polímero intermediário e então, começa a se ter polímeros mortos com pesos moleculares bem altos (Figuras 7.14b e 7.14c). O perfil do peso molecular médio mássico se distancia do peso molecular médio numérico (que se estabiliza antes), pois os pesos individuais de cada cadeia e sua fração correspondente também aumentam devido à presença de macrorradicais, que ainda podem terminar bimolecularmente. Assim, os pesos moleculares médios numéricos e mássicos são afetados de formas diferentes, o que acarreta num aumento da polidispersidade, dada pela razão  $M_w/M_n$ , para altas conversões (Figura 7.14d ou 7.15a).

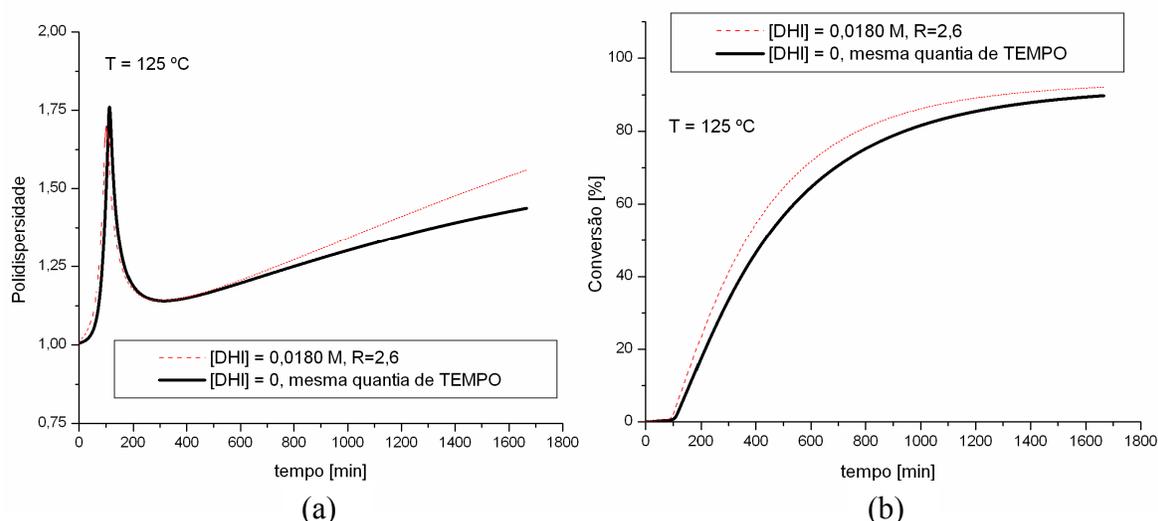


Figura 7.15: Efeito do iniciador difuncional nos perfis de polidispersidade (a) e de conversão (b).

Na Figura 7.18 aparecem os perfis dos radicais  $R$  (Figura 7.18a), radicais com um peróxido não decomposto  $R_p$  (Figura 7.18b) e dos radicais totais  $R_t$  (Figura 7.18c), que são a soma dos dois primeiros. Pode-se constatar que os perfis para os radicais  $R$  são característicos de processos NMRP, ou seja, não apresentam pontos de máximos críticos e tendem a se estabilizar a partir de 400 min (médias conversões).

Ao se comparar os perfis dos polímeros dormentes  $RON_x$  (Figura 7.18d) e  $RON_{xp}$  (com uma ligação peróxido O-O não decomposta) para os dois iniciadores (Figura 7.18e), constata-se que o iniciador monofuncional não produz nenhum polímero  $RON_{xp}$ , com era de se esperar, porém produz maiores quantidades de polímero dormiente  $RON_x$ . Sabe-se que a taxa de produção de polímero dormiente é dada por  $R_{da} = k_{da} * [NO_x] * [R_t]$ . Sendo assim, considerando que as quantidades de  $R_t$  são similares (Figura 7.18c), o que causa essa maior produção de polímeros dormentes pelo uso do BPO é a sua maior concentração estacionária de  $NO_x$  (Figura 7.16b). Contudo, percebe-se que essa diferença na produção de radicais dormentes  $RON_x$  tende a

diminuir ao longo do tempo, pois para o iniciador difuncional, a queda na concentração de radicais  $\text{NO}_x$  é menor, para tempos maiores que 100 minutos (Figura 7.16). Para os perfis de  $\text{RON}_{xt}$  (Figura 7.18f), essa diferença ao se usar o iniciador difuncional permanece constante durante o todo o tempo de reação, devido à contribuição da espécie  $\text{RON}_{xp}$ . Apesar de o polímero dormente ser a espécie polimérica mais abundante tanto ao se utilizar o iniciador monofuncional quanto o difuncional, para este ela não é a espécie mais influente no cálculo dos valores dos pesos moleculares médios, e sim as espécies polímeros mortos.

Por fim, ao se analisar as Figuras 7.19c e 7.19d, que mostram os perfis de produção de polímero morto  $[P]$  e polímeros totais  $[Pt]$ , fica evidenciado que o iniciador difuncional produz menores quantidades dessas espécies. Quanto ao polímero  $P$ , isso é consequência da menor quantidade de radicais do tipo  $R$  (Figura 7.18a) para o iniciador difuncional. Além disso, ainda há a possibilidade de formação de polímeros mortos  $P$  e intermediários  $Pp$  e  $Ppp$  (Figuras 7.19a e 7.19b). Ou seja, até os instantes finais da reação, os polímeros intermediários, que poderiam levar à produção de  $P$ , ainda não tiveram todas as suas ligações peróxidos decompostas, fato este que se acontecesse, levaria a uma maior concentração de  $P$ , além de um indesejado aumento na polidispersidade. Todavia, há de se lembrar que para o iniciador difuncional, apesar de se produzir menor quantidade de polímero total, essa espécie apresentou pesos moleculares mais elevados do que aqueles do monofuncional, o que é uma vantagem para processos NMRP.

Assim, com os estudos de simulação dessa seção, conclui-se que o uso de iniciadores difuncionais proporcionou, simultaneamente, altas taxas de reação, altos pesos moleculares e um leve aumento na polidispersidade, para altas conversões.

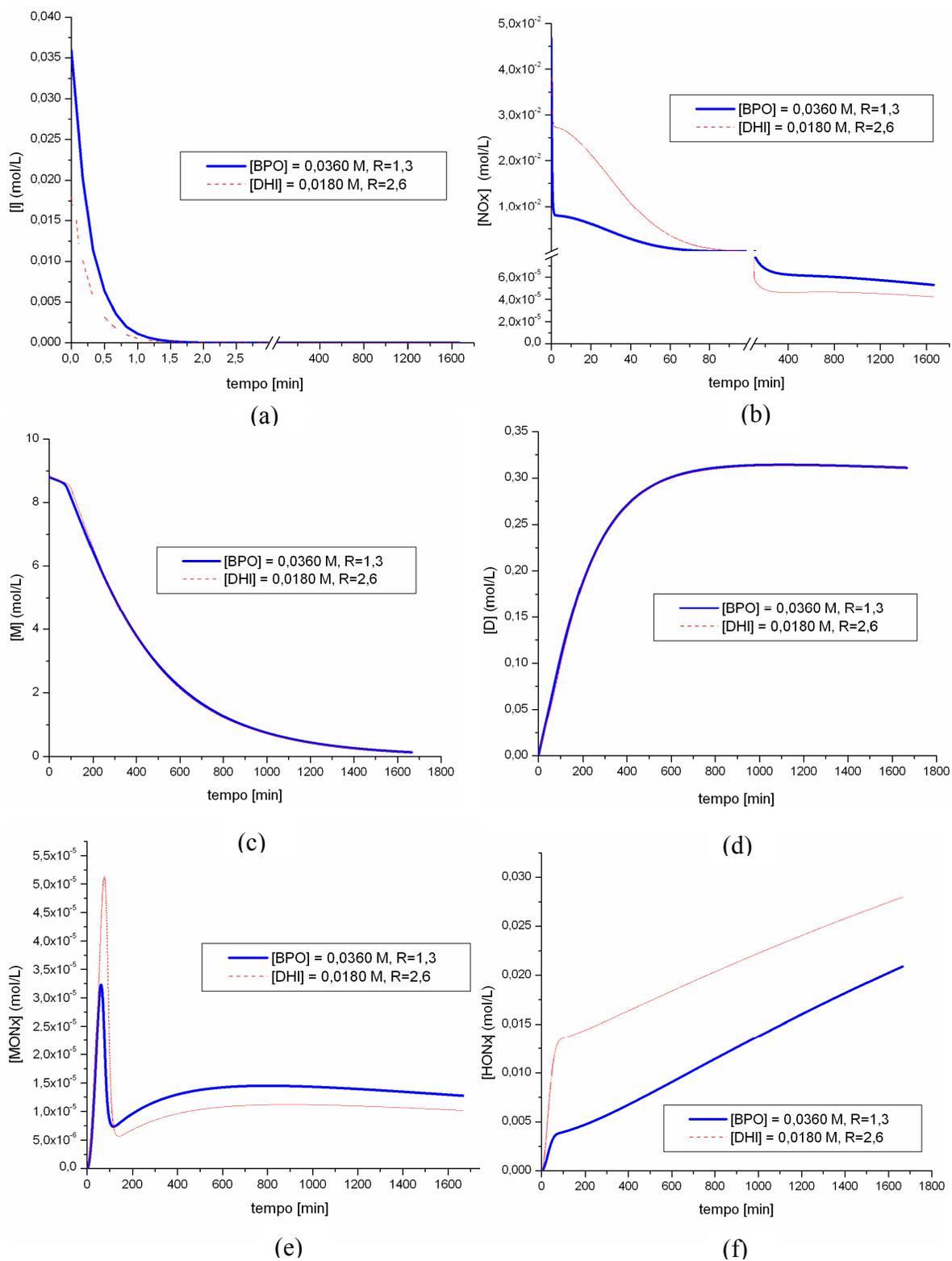


Figura 7.16: Perfis das espécies alimentadas ao reator e subprodutos poliméricos:  
 (a) Iniciador, (b) Radicais nítróxico, (c) Monômero, (d) Dímero, (e) Alquociamina monomérica,  
 (f) Hidroxilamina; BPO vs. DHI

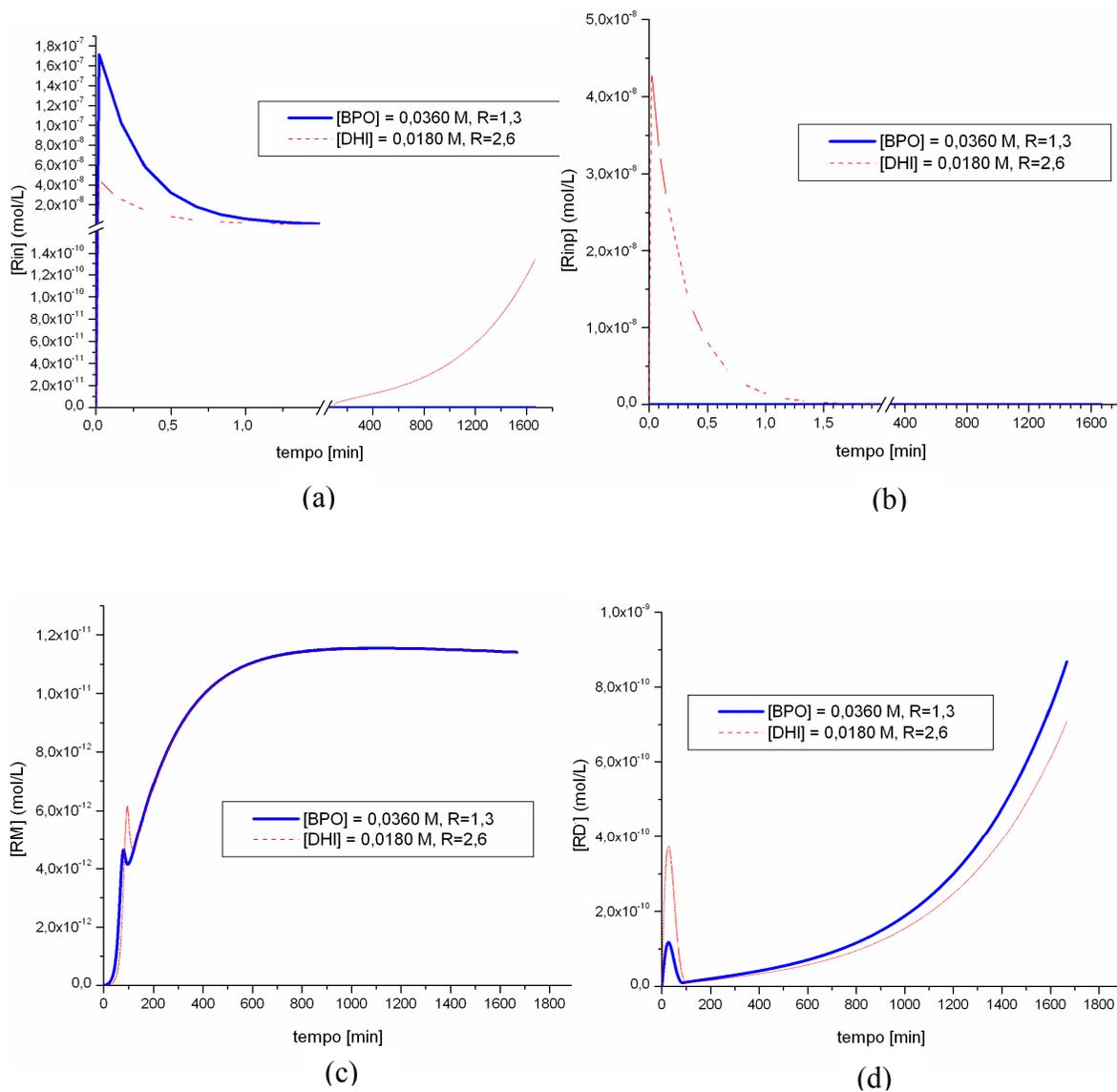


Figura 7.17: Perfis dos radicais iniciais produzidos química: (a)  $R_{in}$  e (b)  $R_{inp}$ ; e termicamente: (c)  $R_M$  e (d)  $R_D$ ; BPO vs DHI

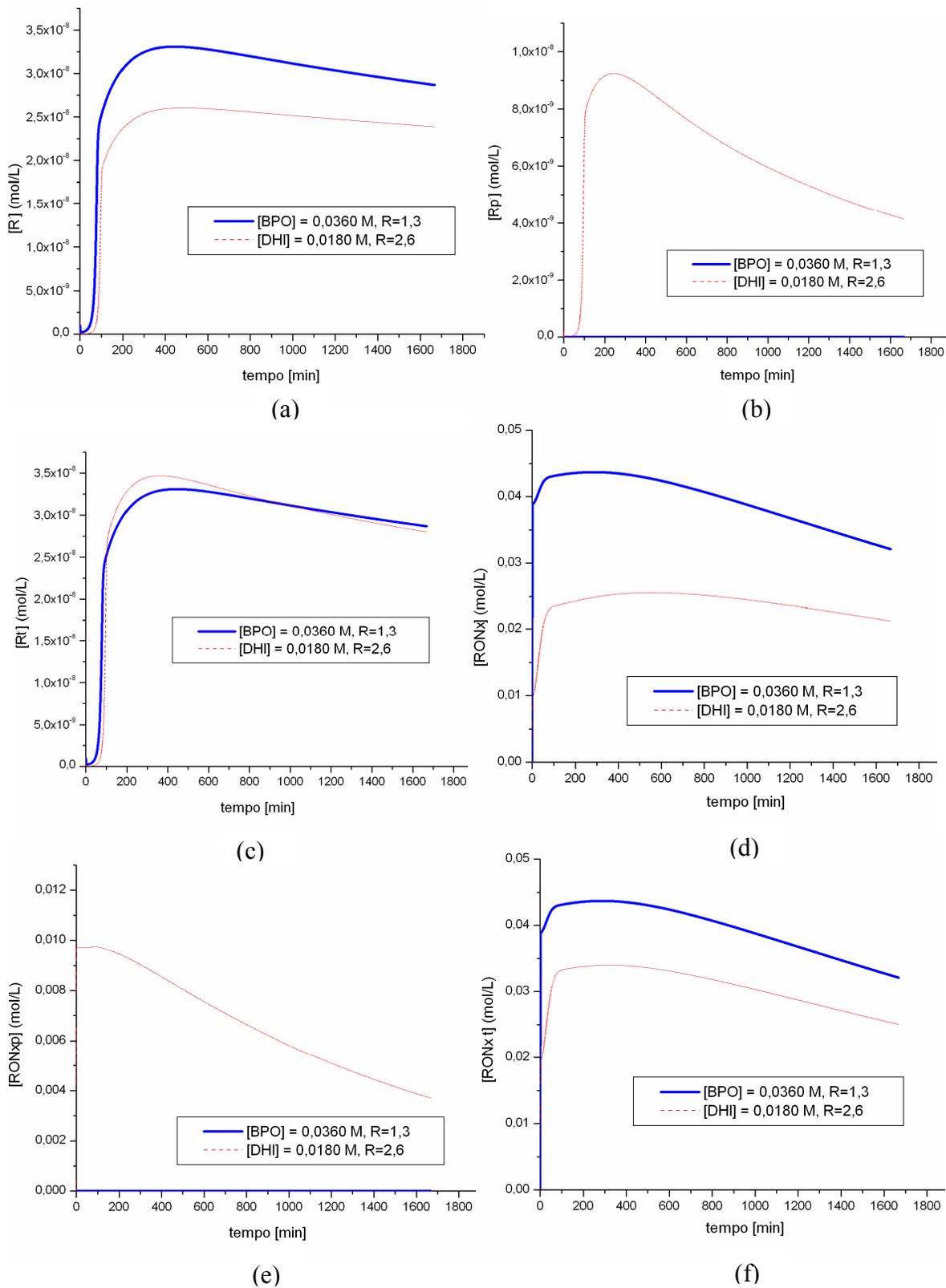


Figura 7.18: Perfis para os macrorradicais vivos: (a)  $R$ , (b)  $Rp$ , (c)  $Rt$ ; e dormentes: (d)  $RONx$ , (e)  $RONxp$ , (f)  $RONxt$ ; BPO vs DHI

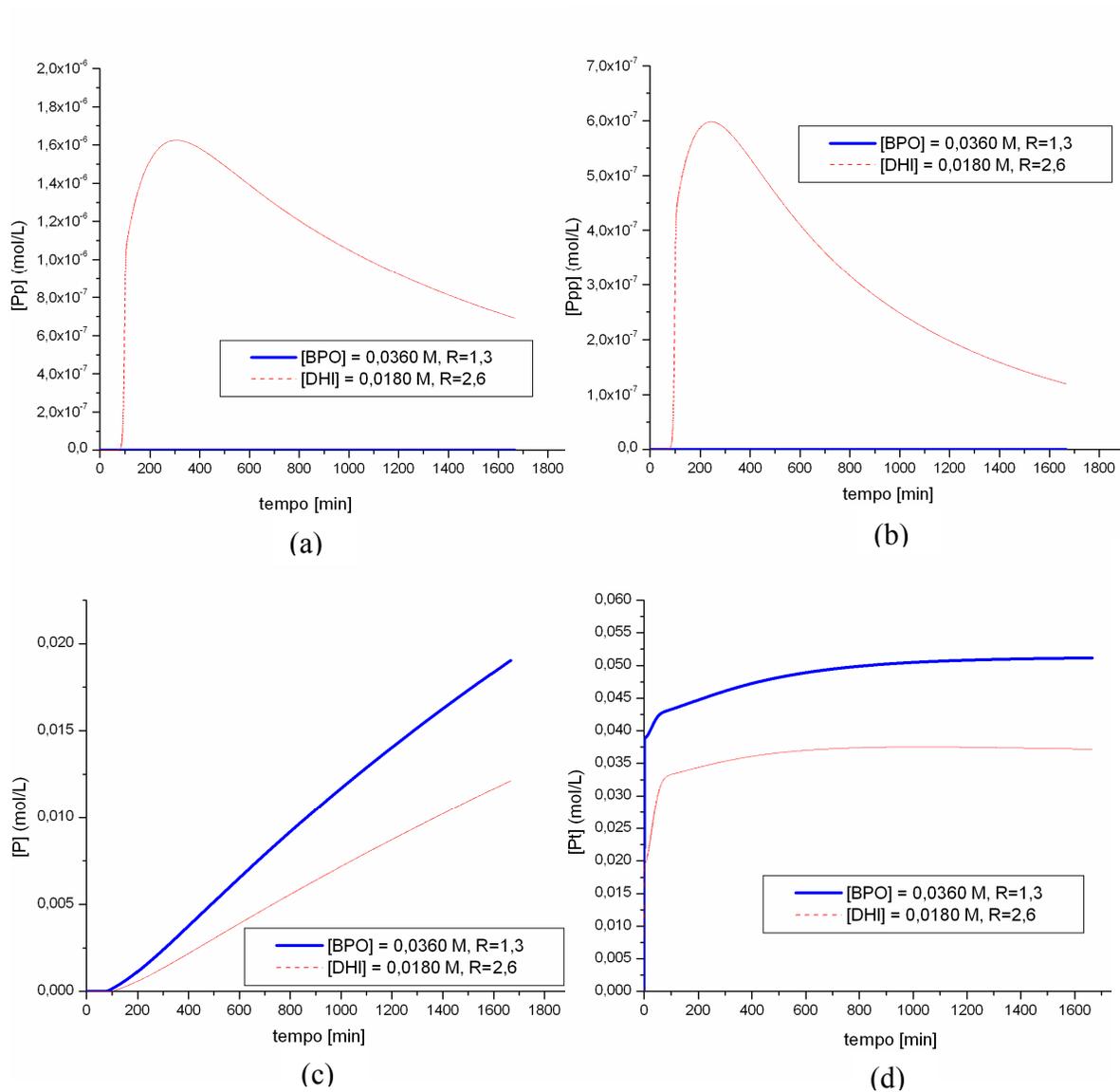


Figura 7.19: Perfis para as espécies poliméricas intermediárias: (a) Pp, (b) Ppp; e polímeros mortos: (c) P e (d) Pt; BPO vs. DHI

## 7.2.2) Mono vs difuncional: BPO e L531

Como objetivo de se confirmar o desempenho do iniciador difuncional frente ao monofuncional, simulou-se o comportamento de dois iniciadores disponíveis comercialmente: BPO

e L531. As condições de reação simuladas foram exatamente as mesmas daquelas usadas na comparação BPO versus DHI, que se encontram na Tabela 7.2.

A Figura 7.20 mostra esses resultados para a conversão (a), pesos moleculares mássicos (b), pesos moleculares numéricos (c) e polidispersidade (d). Como pode ser observado, chegou-se às mesmas conclusões da seção anterior. Ou seja, o L531, mesmo sendo usado a uma concentração duas vezes menor que o BPO, proporcionou taxas de reação muito semelhantes. Os pesos moleculares obtidos ao se utilizar o iniciador difuncional L531 foram maiores do que os obtidos com o BPO. Em relação à polidispersidade, não houve novidade quanto ao perfil de PDI, salvo por um pico característico mais pronunciado no perfil do L531.

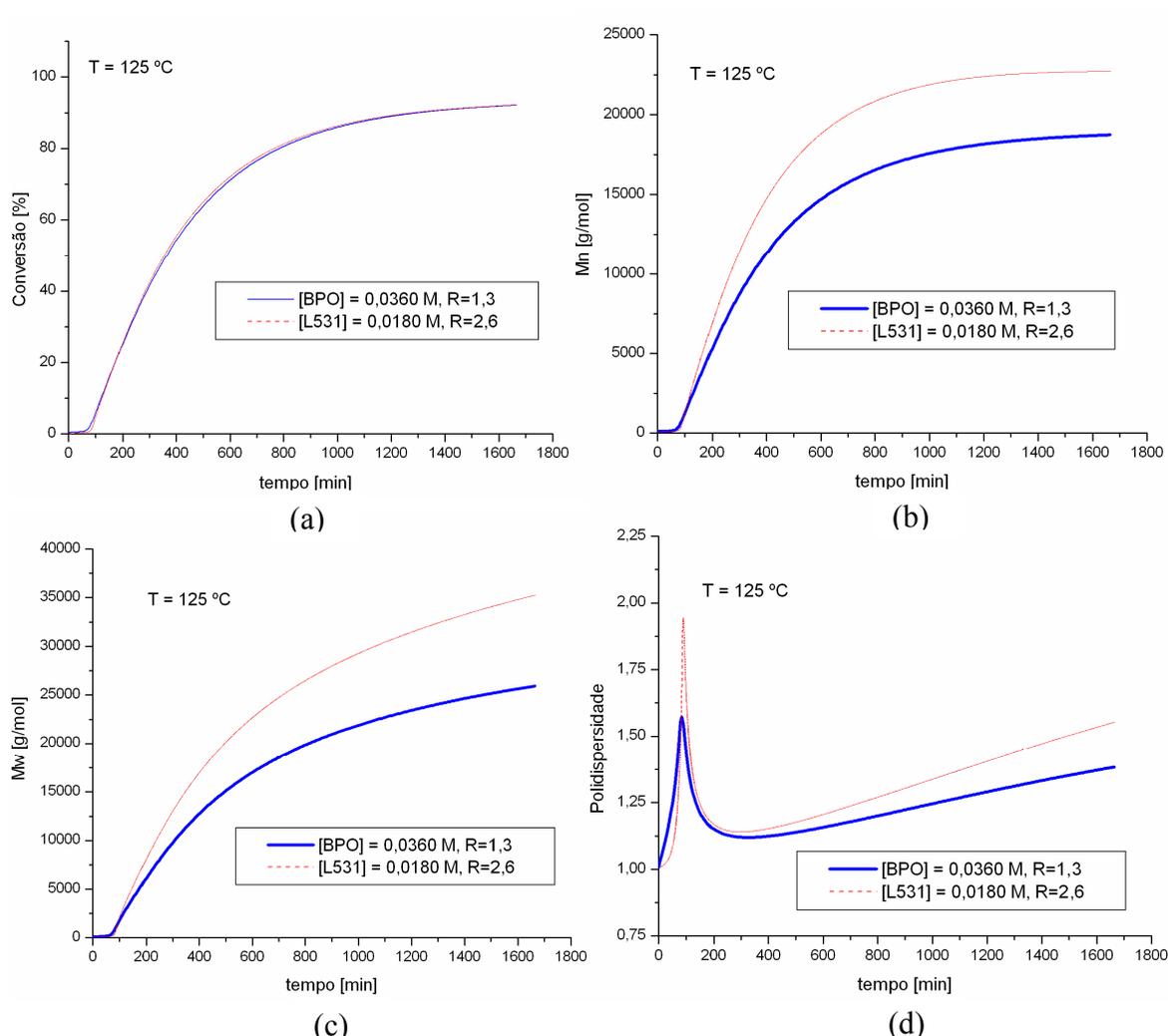


Figura 7.20: Efeito da funcionalidade do iniciador na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e polidispersidade (d): BPO vs. L531

Todavia, se for feita uma análise mais detalhada, percebe-se que ao utilizar o iniciador L531, ao contrário do DHI, não houve grandes diferenças no período de indução em relação ao BPO. Isso se justifica pela mudança nos perfis de NOx e de iniciador ao longo do tempo, como ilustram as Figuras 7.21a e b, respectivamente.

O L531 apresenta para a temperatura de 125° C uma constante de decomposição de iniciador  $k_{d1} = k_{d2} = 8,39 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e o BPO tem  $k_{d1} = 5,78 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , ou seja, o L531 se decompõe quase 70 vezes mais lentamente que o BPO. Nota-se que o iniciador L531 demora bastante para ser consumido esgotando-se completamente apenas no tempo de 575 min, bem diferente do BPO, que se esgota no tempo de 8,5 min. Apesar dessa lenta decomposição, neste período, a produção de novos radicais  $R_{in}$ , além da produção de macrorradicais  $R$  derivados das espécies  $P_p$  e  $P_{pp}$ , já haviam começado e apresentaram níveis consideráveis. Por esse fato, radicais iniciais  $R_{in}$  ou  $R_{inp}$  estiveram presentes durante toda a reação com o L531, pois não houve nenhum momento em que seus níveis atingiram ao zero, como mostram as Figura 7.22a e b. Além disso, na Figura 7.22c observa-se que o pico na produção de radicais diméricos provenientes da reação representada pela Equação 4.28 foi maior, impulsionado pela maior concentração de radical NOx em tempos menores que 60 minutos. Assim, a concentração de radicais totais (Figura 7.22d) influenciou na concentração de NOx, cujo valor mínimo foi atingido em um tempo menor, permitindo uma redução no período de indução. Não é possível detectar uma diferença significativa e visível no gráfico de conversão (Figura 7.20a), mas devido a esses fatores explicados, o L531 apresentou conversões ligeiramente acima do que o BPO.

Em relação aos perfis das outras espécies químicas para o iniciador L531, eles não diferiram muito daqueles já mostrados e discutidos na seção anterior.

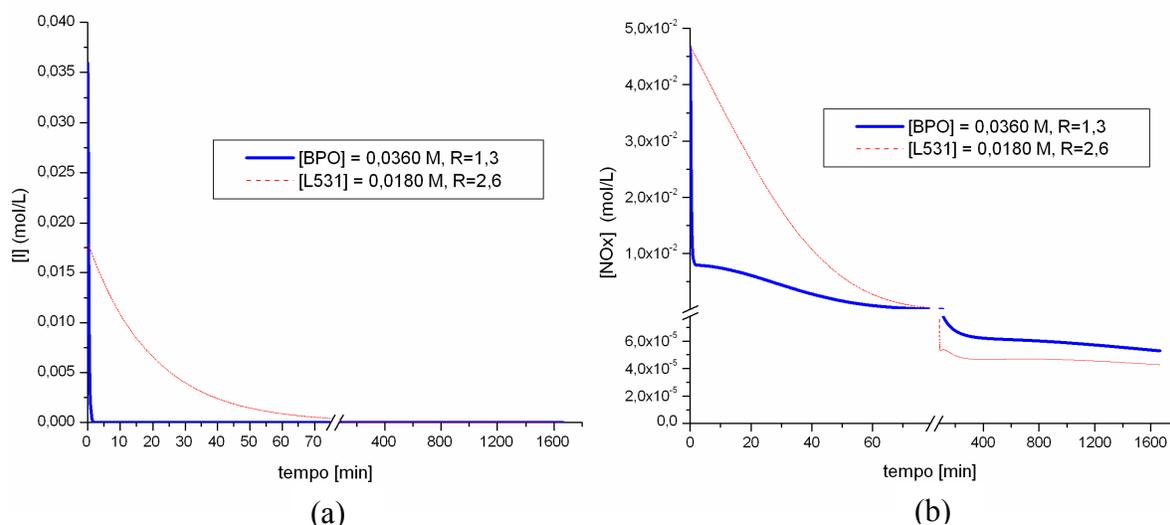


Figura 7.21: Perfis do consumo de iniciador (a) e radicais TEMPO (b): BPO vs L531

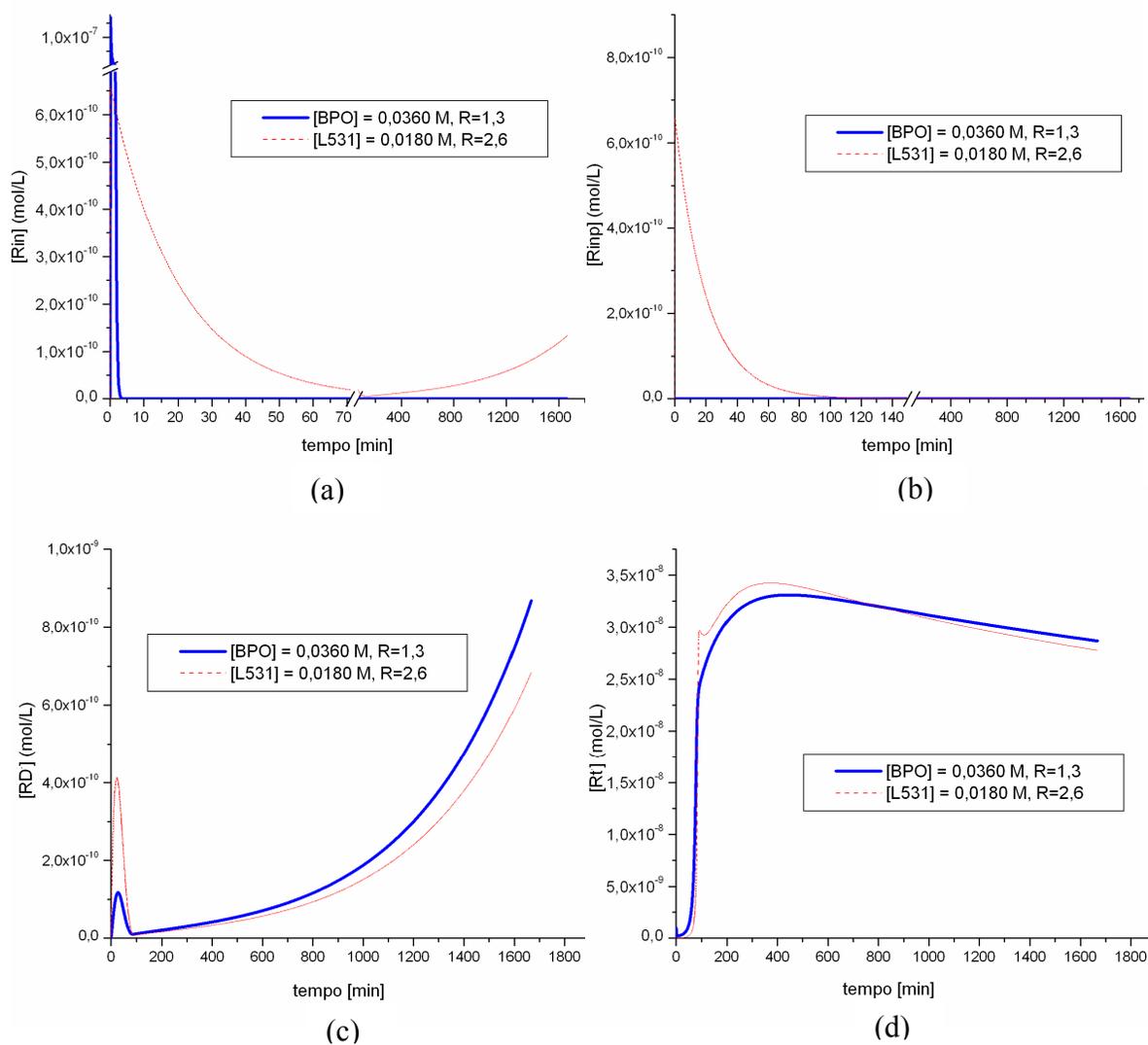


Figura 7.22: Perfis de Rin (a), Rinp (b), RD (c) e Rt (c) ao longo do tempo: BPO vs L531

### 7.3) Efeito do tipo de iniciador difuncional: L531 vs. L101

Como já foi explicado e será confirmado na análise de sensibilidade paramétrica, a velocidade de quebra das ligações peróxido O-O ( $k_{d1}$  e  $k_{d2}$ ) influencia a quantidade de radicais no meio, afetando todo o curso da polimerização, além de refletir nas propriedades finais do polímero (pesos moleculares e polidispersidade).

Assim, decidiu-se fazer uma comparação do desempenho de dois iniciadores difuncionais disponíveis comercialmente, e que contêm constantes de decomposição diferentes entre si, o L531 e o L101. Na Tabela 7.3 são mostrados os valores dessas constantes de decomposição e as condições operacionais simuladas, que são as mesmas. Como pode ser observado, o iniciador

L531 possui as duas constantes de decomposição iguais. Já o iniciador L101 possui diferentes constantes de decomposição, sendo a velocidade de quebra da segunda ligação ( $k_{d2}$ ) cerca de 50 vezes maior que a da primeira ligação ( $k_{d1}$ ).

Tabela 7.3: Condições operacionais usadas para a simulação L531 vs. L101

Corrida	Iniciador	Tipo	$k_d$ ( $s^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	[I] (mol/L)	[TEMPO] (mol/L)	Razão [TEMPO]/[I]
1	L531	difuncional	$k_{d1}: 8,079 \times 10^{-4}$ $k_{d2}: 8,079 \times 10^{-4}$	125	0,0180	0,0468	2,6
2	L101	difuncional	$k_{d1}: 3,383 \times 10^{-5}$ $k_{d2}: 1,693 \times 10^{-3}$				

Os resultados obtidos através da simulação para a conversão, pesos moleculares e polidispersidade são apresentados na Figura 7.23. Observa-se que o uso do L101 proporcionou conversões mais altas do que aquelas obtidas com o uso do L531. Além do aumento na taxa de reação, os pesos moleculares e polidispersidade também foram maiores. As causas dessas observações serão discutidas ao se compararem os perfis das espécies químicas no meio reacional iniciado pelo L531 versus L101.

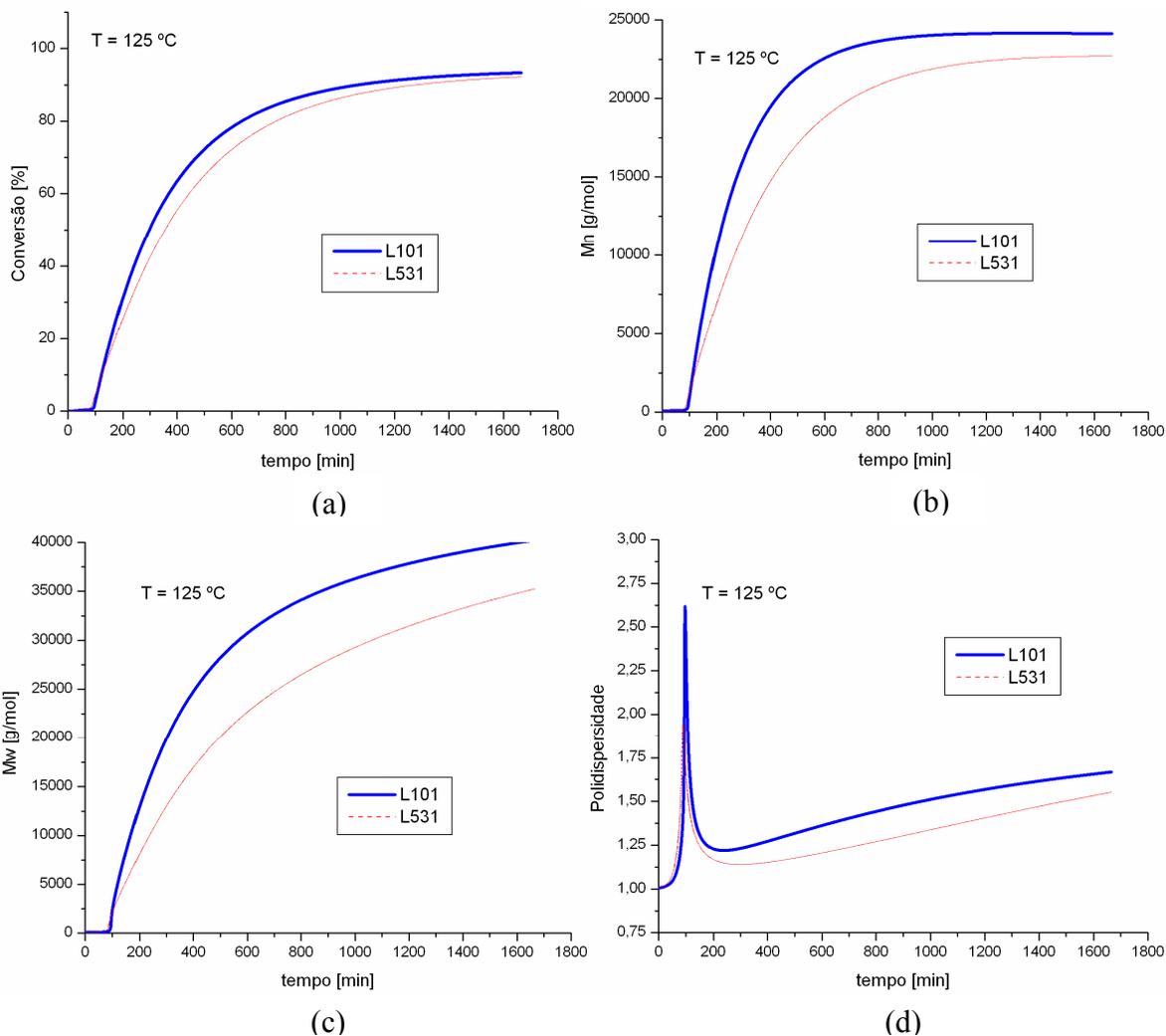


Figura 7.23: Perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e polidispersidade (d) simulados: L531 vs. L101.

Nos perfis do consumo de iniciador (Figura 7.24a), fica claro que há uma diferença muito grande entre o L101 e o L531. O iniciador L101, por se decompor mais lentamente ( $k_{d1}$ ), está disponível durante toda a reação e em quantidades significativas ao final do tempo de batelada. Como consequência, os perfis de  $R_{in}$  e  $R_{inp}$  (Figura 7.25a e b) para este iniciador têm comportamento bem diferente em relação aos perfis para o iniciador L531. Nota-se que para o L531, o perfil de  $R_{in}$  passa por um mínimo no tempo de 130 min, atingindo valores muito baixos, e depois aumenta até o final da reação. Já o perfil de  $R_{in}$  usando o L101 também passa por um valor mínimo, agora no tempo de 90 min, mas depois desse tempo, cresce num ritmo mais rápido, ou seja, durante toda a reação, os valores de  $R_{in}$  são bem maiores. Esta observação também é válida para os perfis de  $R_{inp}$ , sendo que para o iniciador L531, essa espécie atingiu nível zero no tempo

de 240 min (não visível no gráfico) e para o iniciador L101, o perfil se mostrou sempre crescente ao longo da polimerização.

Em decorrência dos perfis de  $R_{in}$  e  $R_{inp}$ , podem ser explicados os comportamentos da conversão, dos pesos moleculares e da polidispersidade (Figura 7.23). Inicialmente, como a disponibilidade de radicais iniciais  $R_{in}$  com o L101 é menor, a concentração de radicais  $NO_x$  em equilíbrio é maior (Figura 7.24b), o que resultaria num atraso de reação, mas que foi compensado pela rápida decomposição da segunda ligação peróxido O-O. Esse fato causa uma queda brusca nos perfis de  $NO_x$ , levando à ocorrência de um vale, que por sua vez reflete no pico de polidispersidade mais elevado (Figura 7.23d), pois as terminações bimoleculares são mais prováveis de acontecer. Além disso, com a geração de mais radicais iniciais durante toda a polimerização, novas cadeias são iniciadas a todo o momento e não experimentam as mesmas condições de ativação-desativação, contribuindo para a produção de um polímero mais polidisperso. Com níveis mais baixos de concentração de  $NO_x$ , a reação pode se processar com maior velocidade, o que explica os perfis de conversão vs. tempo (Figura 7.23a), do consumo de monômero (Figura 7.24c), e também os perfis dos pesos moleculares (Figura 7.23c e d), uma vez que esses são muito dependentes da conversão, em processos NMRP. Em relação ao perfil de produção de dímero (Figura 7.24d), ao se utilizar o iniciador L101, ele se estabilizou em um nível mais baixo. Isso pode ser explicado pela menor concentração de monômero (Figura 7.24c) após o tempo de 100 min, de cuja espécie provém o dímero.

Com os níveis de  $NO_x$  mais baixos, os radicais monoméricos  $RM$  e diméricos  $RD$  (Figuras 7.24c e d) também passam por um pico mais alto, fato este que contribui para polidispersidade maiores. Na verdade, todos esses efeitos na produção repentina de maior quantidade de radicais estão contabilizados no perfil de radicais  $R$  e radicais totais  $R_t$  (Figura 7.26c) para o iniciador L101. Ainda na Figura 7.26b, percebe-se que o perfil de radicais com uma ligação peróxido não decomposta  $R_p$  é menor, pois ele não depende diretamente das concentrações dos radicais gerados termicamente ( $RM$  e  $RD$ ).

Ao se observar os perfis de polímeros dormentes  $RON_x$  e  $RON_{xp}$  (Figuras 7.26d e e), fica evidenciado que eles dependem respectivamente dos níveis de concentração de radicais  $R$  e  $R_p$  e também de radicais  $NO_x$ , cujos comportamentos já foram discutidos.

Finalmente, ao observar as Figuras 7.27a e b, que mostram os perfis das espécies poliméricas intermediárias  $P_p$  e  $P_{pp}$ , pode-se constatar que com o L101, essas concentrações atingiram níveis mais baixos, uma vez que o único fator responsável pelo seu consumo depende da constante de decomposição  $k_{d2}$ , que é neste caso é bem grande. Além disso, a produção de  $P_p$  e  $P_{pp}$  foi menor ao se utilizar o L101, pois essas espécies provém do consumo desse iniciador, que ocorreu a uma velocidade menor, fato este evidenciado pelas quantidades significativas de L101 mesmo a altas conversões. O iniciador L101 proporcionou maiores concentrações de polímero morto (Figura 7.27c) com nenhuma ligação peróxido O-O presente ( $P$ ) devido a maiores concentrações de radicais  $R$ , durante a grande parte da polimerização. Nota-se que ambas as

produções de polímero  $P$  se concretizaram após o tempo de indução. Contudo, ao se somar as quantidades de polímero totais  $P_t$  (Figura 7.27d), pode-se verificar que os perfis tenderam a um valor bem semelhante, no tempo final de batelada.

O lento consumo de iniciador também tem outras conseqüências como altos pesos moleculares obtidos ao se utilizar o L101. Como já foi explicado, ainda há muitos radicais que poderiam vir a ser produzidos a partir da decomposição do iniciador. Assim, o monômero tem que se dividir para um número menor de cadeias, resultando em grandes pesos moleculares, como pode ser confirmado nas Figuras 7.23b e c.

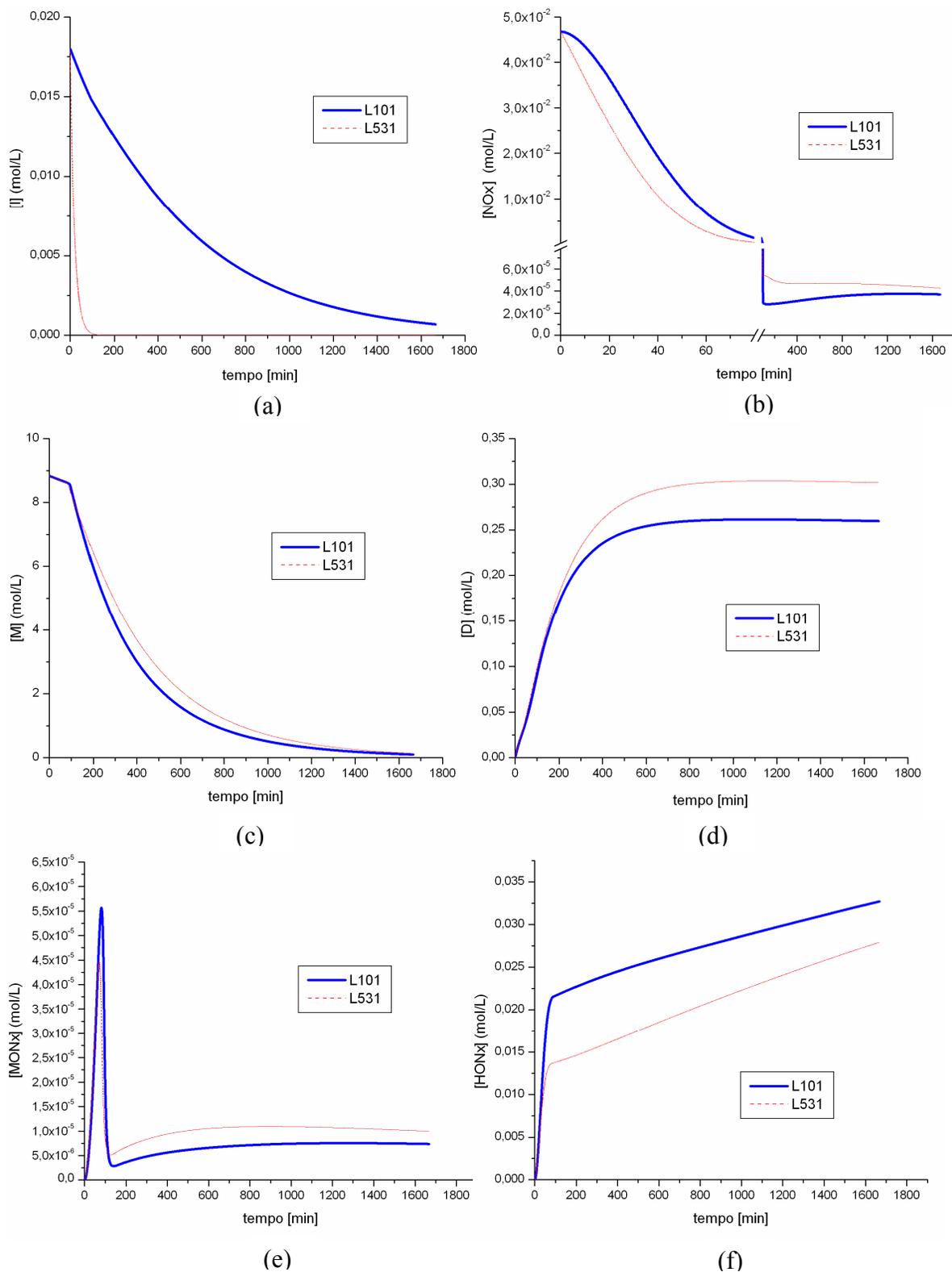


Figura 7.24: Perfis das espécies alimentadas ao reator e subprodutos poliméricos: (a) Iniciador, (b) Radicais nitróxido, (c) Monômero, (d) Dímero, (e) Alquociamina monomérica, (f) Hidroxilamina; L531 vs. L101.

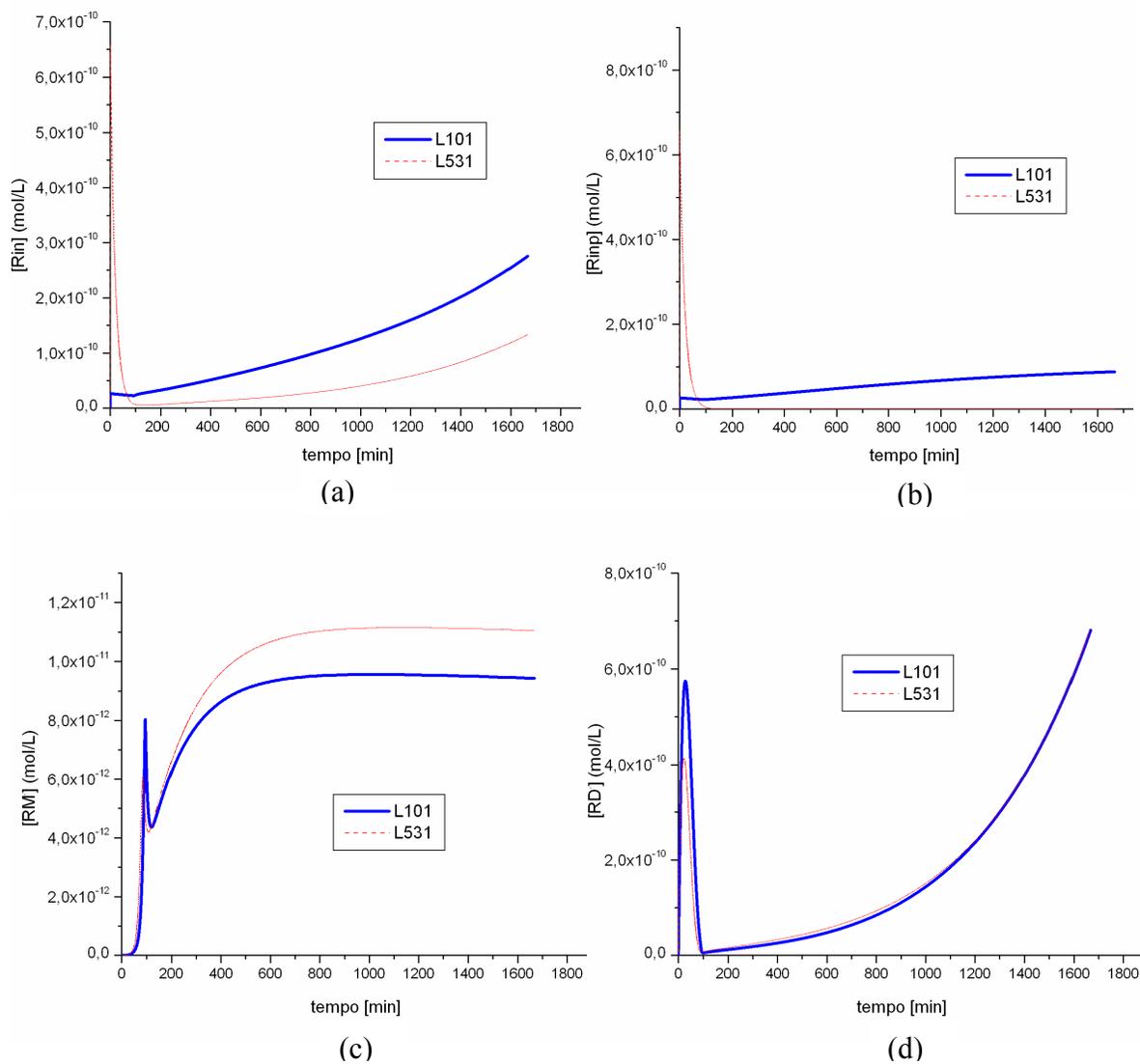


Figura 7.25: Perfis dos radicais iniciais produzidos química: (a) Rin e (b) Rinp; e termicamente: (c) RM e (d) RD; L531 vs. L101

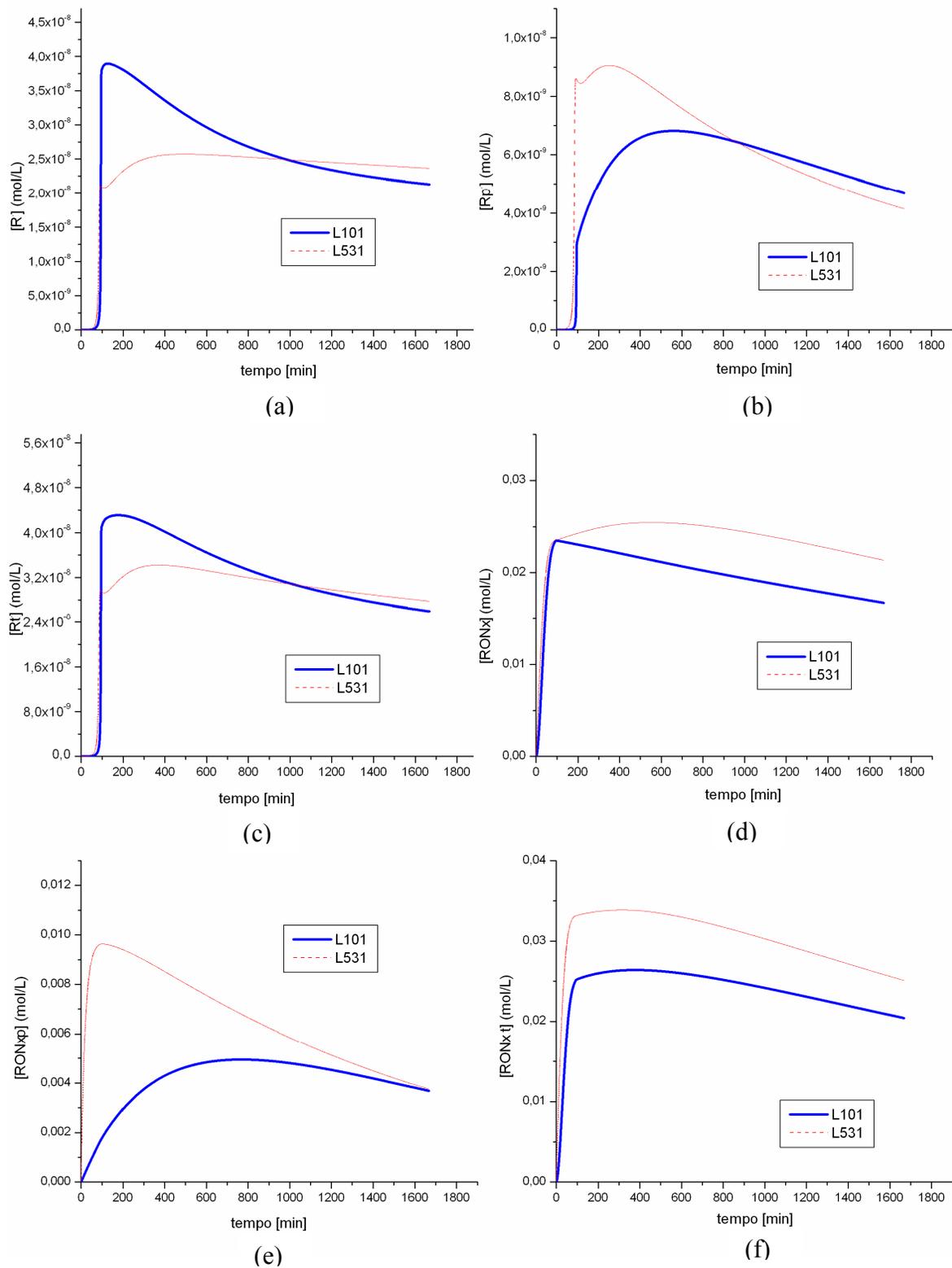


Figura 7.26: Perfis para os macrorradicais vivos: (a) R, (b) Rp, (c) Rt; e dormentes: (d) RONx, (e) RONxp, (f) RONxt; L531 vs. L101.

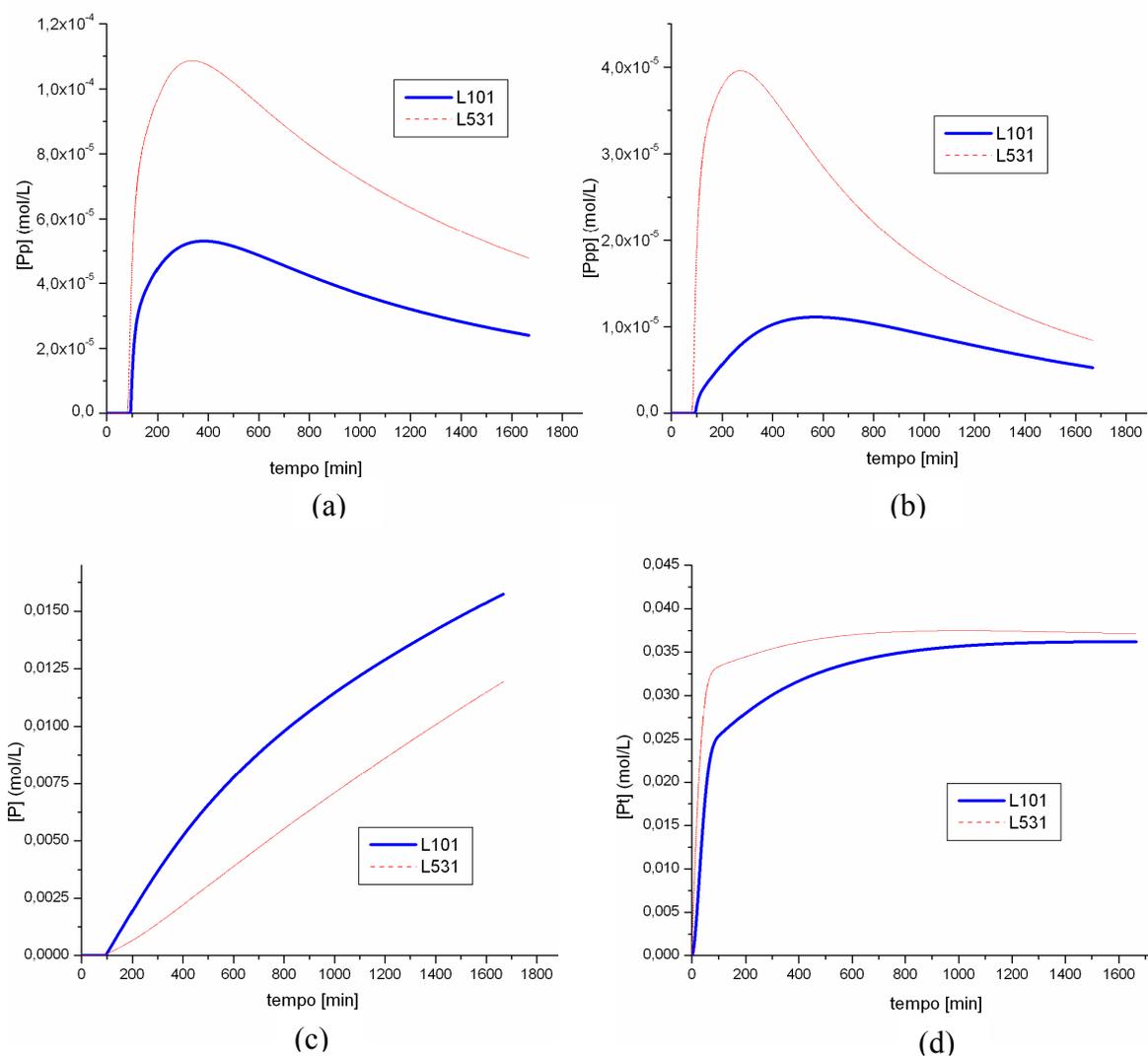


Figura 7.27: Perfis para as espécies poliméricas intermediárias: (a) Pp, (b) Ppp; e polímeros mortos: (c) P e (d) Pt; L531 vs. L101.

#### 7.4) Análise de sensibilidade para o iniciador difuncional

As análises de sensibilidade foram realizadas com o objetivo de se fazer um estudo preliminar de otimização de processo e orientar uma futura política operacional, permitindo ter-se uma ideia da influência das principais variáveis e parâmetros do sistema.

#### 7.4.1) Análise de sensibilidade a variações nas condições reacionais.

Para o estudo de sensibilidade em relação às condições operacionais, escolheram-se as variáveis temperatura, concentração de iniciador difuncional e razão [TEMPO]/[L531]. O tempo de batelada foi de 15 horas para todas as simulações.

##### 7.4.1.2) Efeito da temperatura

As condições operacionais simuladas nessa seção são mostradas na Tabela 7.4. Foram escolhidos três níveis de temperatura, dentro dos limites de aplicação do iniciador.

Tabela 7.4: Condições simuladas para se analisar o efeito da temperatura

Corrida	Iniciador	T (°C)	[I] (mol/L)	Razão [TEMPO]/[I]
1	L531	115	0,0180	3,0
2	L531	130	0,0180	3,0
3	L531	145	0,0180	3,0

Como já era esperado, o aumento de temperatura causou um aumento significativo na conversão do monômero (Figura 7.28a) e na taxa de propagação (Figura 7.29d). Isso ocorreu porque o incremento na temperatura influencia também de forma significativa a constante de propagação, além da constante de ativação. Dessa forma, com o aumento da temperatura, o valor da constante de ativação é maior e, como consequência, mais polímeros dormentes são ativados (convertidos em radicais poliméricos) aumentando ainda mais a taxa de propagação. Além disso, observa-se que os pesos moleculares (Figura 7.28b e c) são influenciados inversamente pela temperatura uma vez que mais radicais são produzidos química e termicamente, restando para o monômero se dividir para um número maior de cadeias.

Outra resposta fortemente influenciada pela temperatura foi a polidispersidade (Figura 7.28d). O pico característico deste perfil ficou menos pronunciado com o aumento da temperatura. Contudo, após o pico, houve uma tendência de crescimento maior quanto menor foi a intensidade do pico. Isso é causado pelo aumento na quantidade de radicais gerados termicamente, especialmente os dímeros, impulsionados pelos altos valores de energia de ativação dos parâmetros  $k_{dim}$  e  $k_{ia}$  (ver Tabela 4.3). Assim, mais radicais são produzidos (Figura 7.29a) e consomem lentamente os radicais  $NO_x$  em equilíbrio, o que acarreta num aumento contínuo da polidispersidade para temperaturas maiores.

O decréscimo percebido nos perfis de polímero dormente (Figura 7.29c) é decorrente de sua transformação em radicais poliméricos vivos pela reação de ativação e eles podem terminar por reações de terminação bi-molecular, o que gera maior quantidade de polímero morto (Figura 7.29b).

Nota-se que após um tempo de 400 min, a estabilidade nos perfis de radicais vivos (Figura 7.29a) e de radicais dormentes (Figura 7.29c) obtidos na menor temperatura levou a um melhor controle da polidispersidade (após o pico característico), que tende a se estabilizar também em um valor baixo, apesar das lentas taxas de reações. Isso é um indicativo de que a maior parte das cadeias está sendo gerada nos primeiros minutos de reação, decorrentes principalmente da decomposição do iniciador, tendo os radicais térmicos um efeito menor. Assim, as cadeias experimentam as mesmas condições de reação, o que produz polímeros monodispersos.

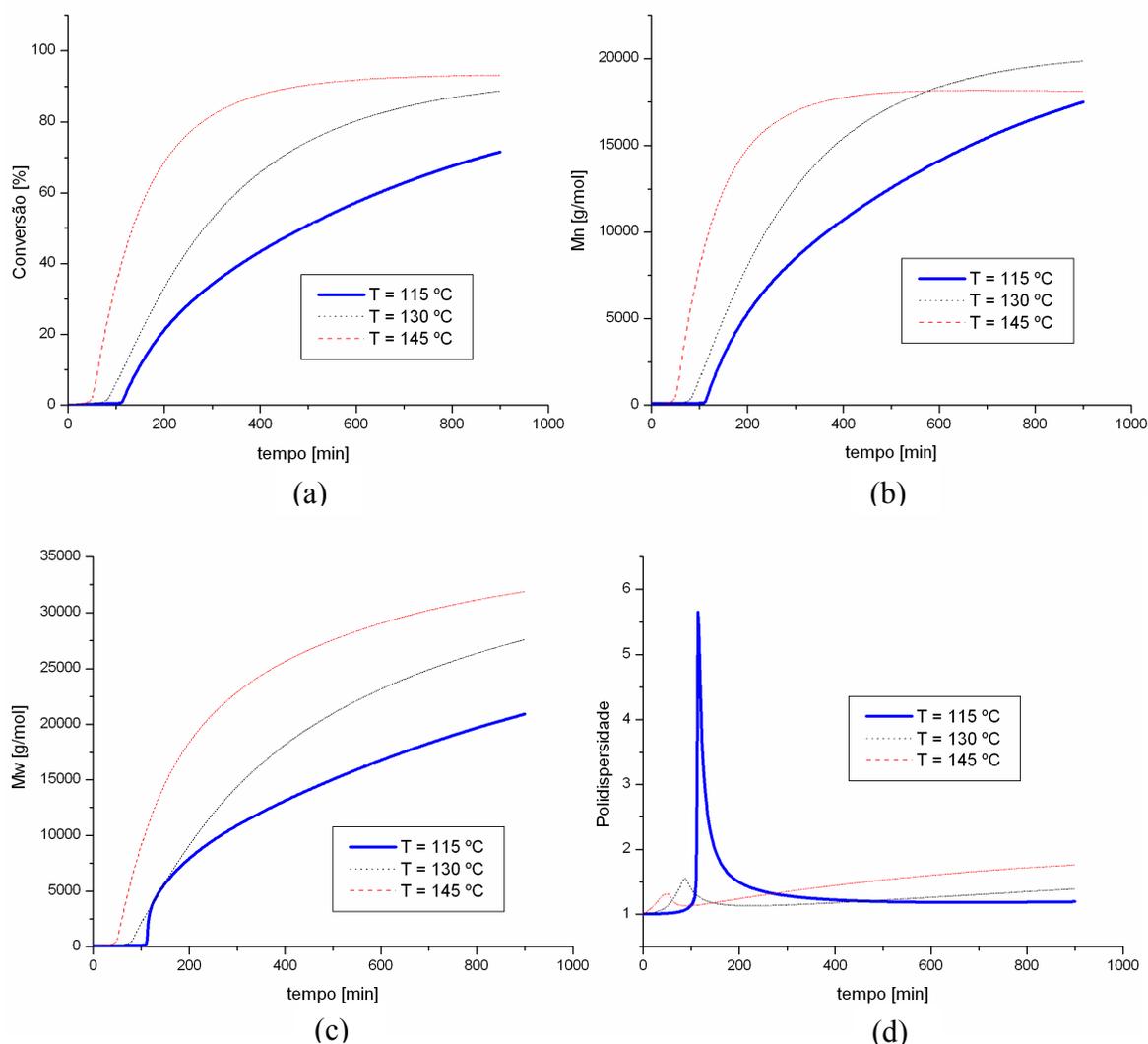


Figura 7.28: Efeito da temperatura nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c), polidispersidade (d).

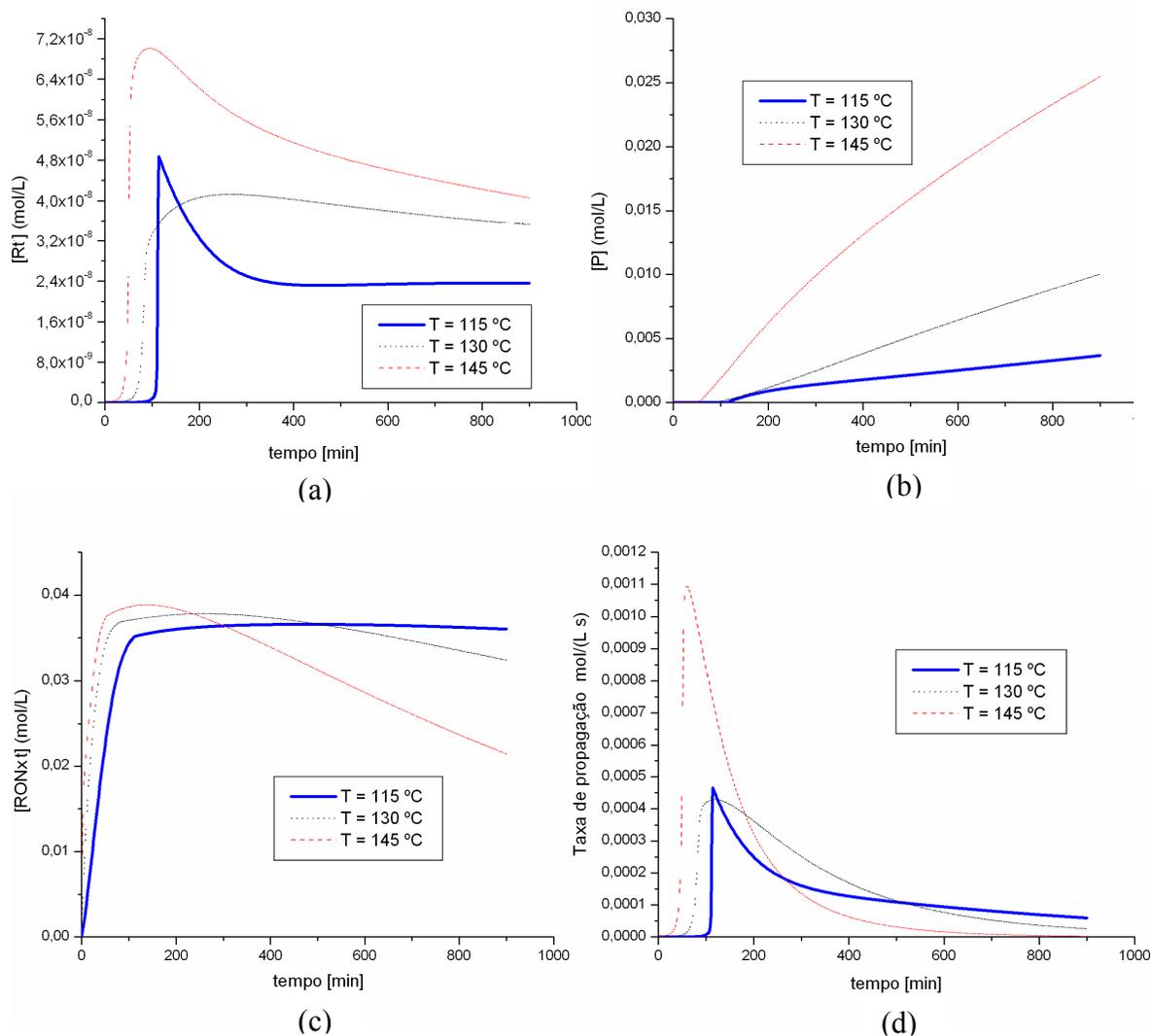


Figura 7.29: Efeito da temperatura nos perfis das espécies  $Rt$  (a),  $P$  (b),  $RONxt$  (c) e da taxa de propagação (d).

#### 7.4.1.3) Efeito da razão $[TEMPO]/[L531]$

A razão controlador/iniciador é uma variável muito importante, pois ela é bastante estudada experimentalmente para se determinar o ponto ótimo para cada condição operacional. A principal função do radical nitróxido proveniente da decomposição do controlador é a de capturar as cadeias em crescimento levando-as a um estado dormente, com o objetivo de se conseguir sintetizar polímeros com peso molecular controlado. As condições operacionais simuladas nessa seção são mostradas na Tabela 7.5. Foram escolhidos três níveis de razão  $[TEMPO]/[L531]$ .

Tabela 7.5: Condições simuladas para se analisar o efeito da razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$ .

Corrida	Iniciador	T (°C)	[I] (mol/L)	Razão [TEMPO]/[I]
1	L531	130	0,0180	2,0
2	L531	130	0,0180	3,0
3	L531	130	0,0180	4,0

Na Figura 7.30a podemos observar que quanto menor é a concentração inicial de radical nítróxido, maior é a conversão até metade do tempo de batelada. Ou seja, a razão afeta principalmente o tempo de indução, pois com maiores quantidades de TEMPO inicial, a concentração de NOx demora mais tempo para cair a um nível a partir do qual a concentração de radicais  $R_t$  (Figura 7.31a) atinja um valor propício para o começo da propagação (Figura 7.31d). Depois de cerca de 7 horas, não houve diferenças entre os perfis de conversão, tendendo os três perfis para um mesmo valor.

Maiores quantidades de NOx também levam a uma captura maior dos radicais gerados por iniciação química e térmica, produzindo maiores quantidades de polímeros dormentes logo no começo da reação (Figura 7.31c). Esse fato faz com que as cadeias adormecidas experimentem os mesmos ciclos de ativação-desativação, proporcionando um melhor controle da polidispersidade (Figura 7.30d). Contudo, ao longo da polimerização, especificamente após o tempo de indução, os polímeros dormentes RONxt agora em maiores concentrações produzem mais radicais totais, acelerando a taxa de propagação (Figura 7.31), e recuperando o tempo perdido no longo período de indução.

Grandes quantidades de radicais totais também permitem que mais polímero P (Figura 7.31) proveniente da terminação bimolecular seja produzido, ou seja, nem sempre o aumento da terminação bimolecular está relacionado com o aumento da polidispersidade, dependendo, portanto, de condições reacionais tais como a concentração de polímeros dormentes no meio. Contudo, houve produção de mais polímeros, porém com peso molecular mais baixo (Figuras 7.30b e c).

Ao contrário dos resultados da análise do efeito da temperatura, na qual os perfis dos pesos moleculares se correspondiam com o da conversão, uma variação na concentração inicial de TEMPO gerou perfis de pesos moleculares diferentes dos perfis da conversão, sendo mais crítica essa diferença no final da reação. Assim, quanto maior for a quantidade de TEMPO, menor será o peso molecular obtido e vice-versa, em todo o percurso da reação (Figura 7.30b e c). Isso pode ser explicado pelo fato de que uma maior quantidade inicial de TEMPO gerou uma maior

quantidade de radicais totais (Figura 7.31a). Com mais radicais no processo, o monômero teve que se dividir para uma quantidade maior de cadeias, reduzindo os pesos moleculares.

Assim, mostrou-se que o modelo foi capaz de prever a influência da quantidade de TEMPO inicial nas três respostas estudadas: conversão, pesos moleculares e polidispersidade.

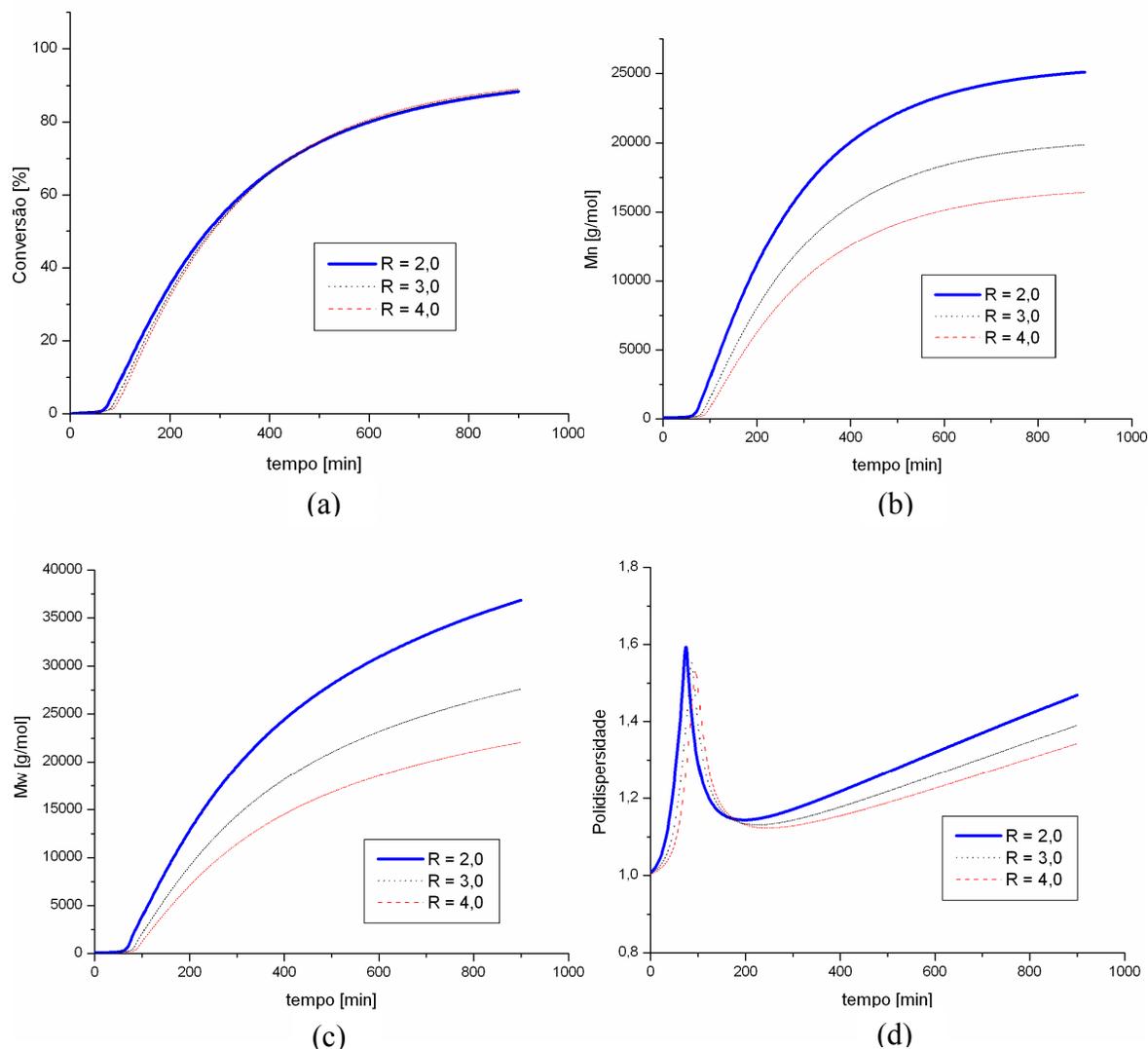


Figura 7.30: Efeito da razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{L531}]$  nos perfis de conversão (a),  $M_n$  (b),  $M_w$  (c) e PDI (d).

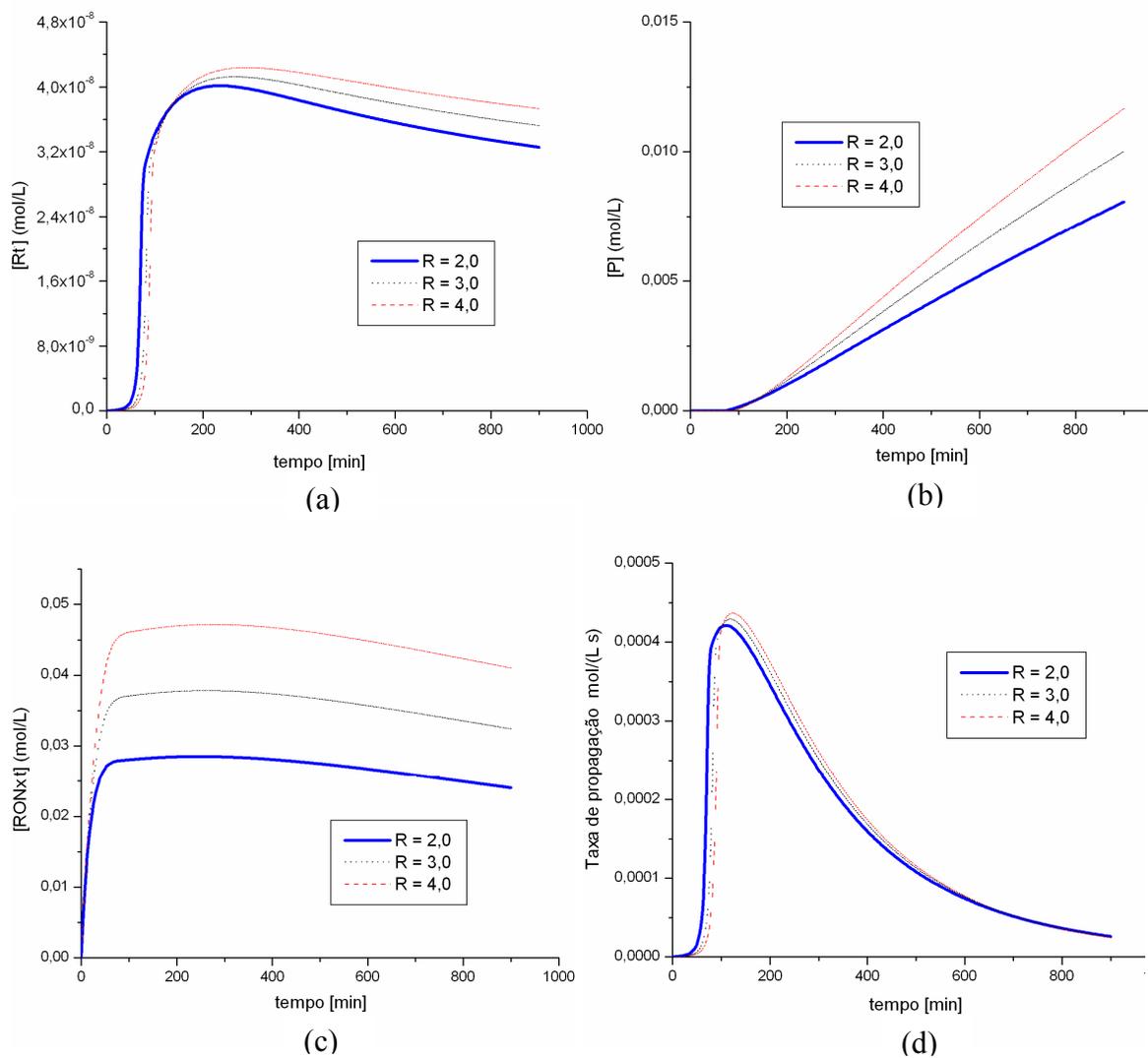


Figura 7.31: Efeito da razão  $[TEMPO]/[L531]$  nos perfis das espécies Rt (a), P (b), RONxt (c) e da taxa de propagação (d)

#### 7.4.1.4) Efeito da concentração do iniciador [L531]

As condições operacionais simuladas nessa seção são mostradas na Tabela 7.6. Foram escolhidos três níveis de concentração do iniciador L531.

Tabela 7.6: Condições simuladas para se analisar o efeito da [L531].

Corrida	Iniciador	T (°C)	[I] (mol/L)	Razão [TEMPO]/[I]
1	L531	130	0,0090	3,0
2	L531	130	0,0180	3,0
3	L531	130	0,0360	3,0

Ao se analisar a Figura 7.32, nota-se que a conversão variou diretamente com a [L531] e os pesos moleculares e a polidispersidade variaram inversamente com a [L531]. Em relação à resposta da conversão, ela se deve ao fato de existirem mais radicais iniciais provenientes da maior concentração de iniciador usada, afetando a taxa de propagação (Figura 7.33d). Contudo, esse efeito da concentração de iniciador na conversão se mostra efetivo apenas após o tempo de 150 min, ou seja, antes desse tempo, o efeito foi inverso, como relatado nos resultados experimentais. Isso ocorreu porque ao se aumentar a concentração de iniciador com a razão TEMPO/L531 fixa, a quantidade de TEMPO também aumenta. Assim, o tempo de indução se prolongou um pouco mais, pois como já foi explicado, a concentração de TEMPO demora mais tempo para cair a um nível suficiente para iniciar a reação.

A maior concentração de radicais provenientes de um incremento na concentração do iniciador (Figura 7.33a) aliada a uma maior concentração de TEMPO também justifica o comportamento dos pesos moleculares (Figura 7.32b e c), pois aumenta a competição dos radicais pela mesma quantidade de monômero, reduzindo o peso molecular. Em relação à resposta polidispersidade (Figura 7.32d), ao se incrementar a [L531], a [TEMPO] também é aumentada na mesma proporção, atingindo valores que levam a uma maior frequência de ativação-desativação e, conseqüentemente, a um melhor controle da polidispersidade. Observou-se maior produção de polímeros dormentes (Figura 7.33c) e de polímeros mortos (Figura 7.33b) provenientes da terminação bimolecular, contudo, esses polímeros mortos apresentaram um reduzido peso molecular.

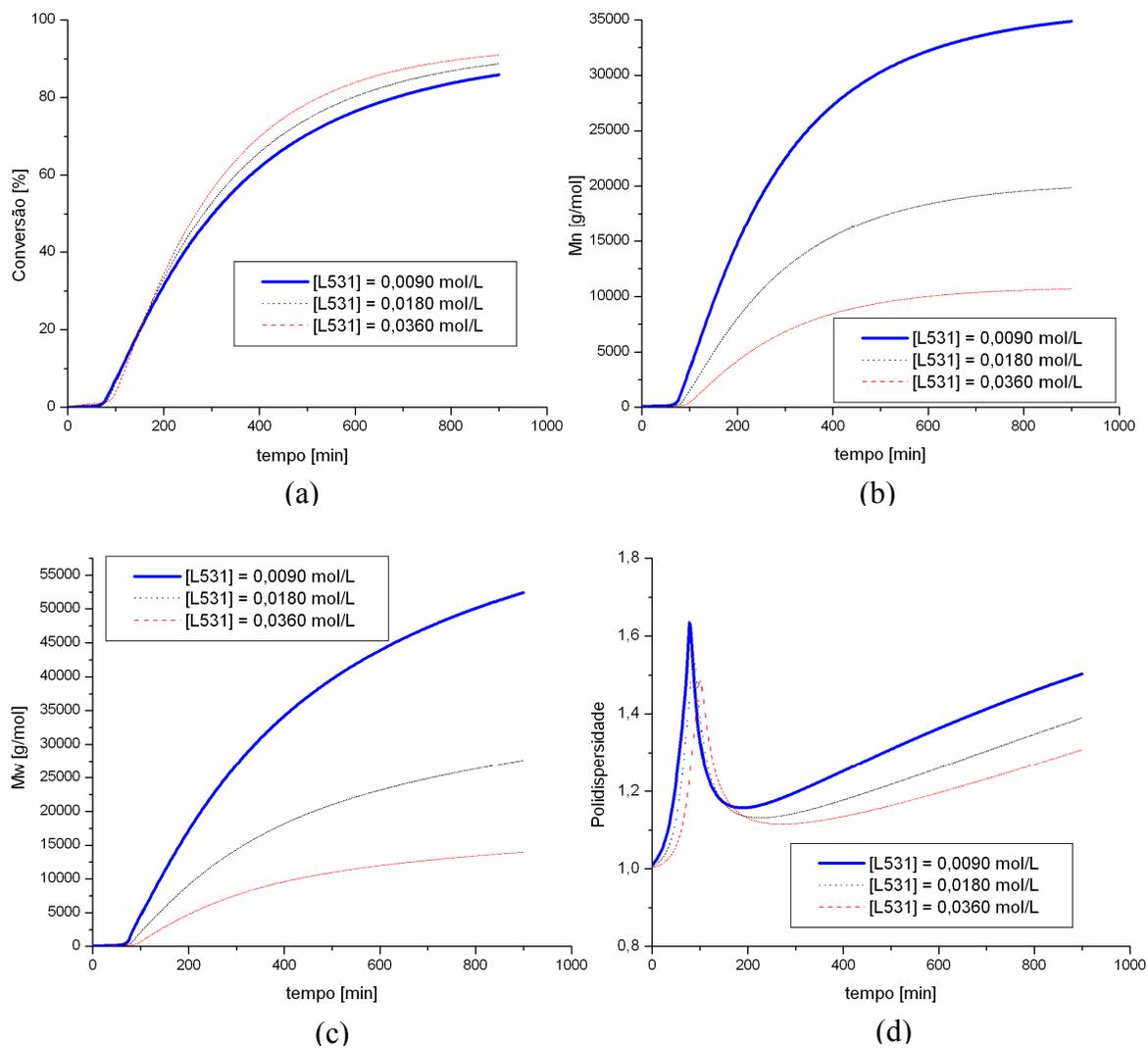


Figura 7.32: Efeito da [L531] nos perfis de conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d).

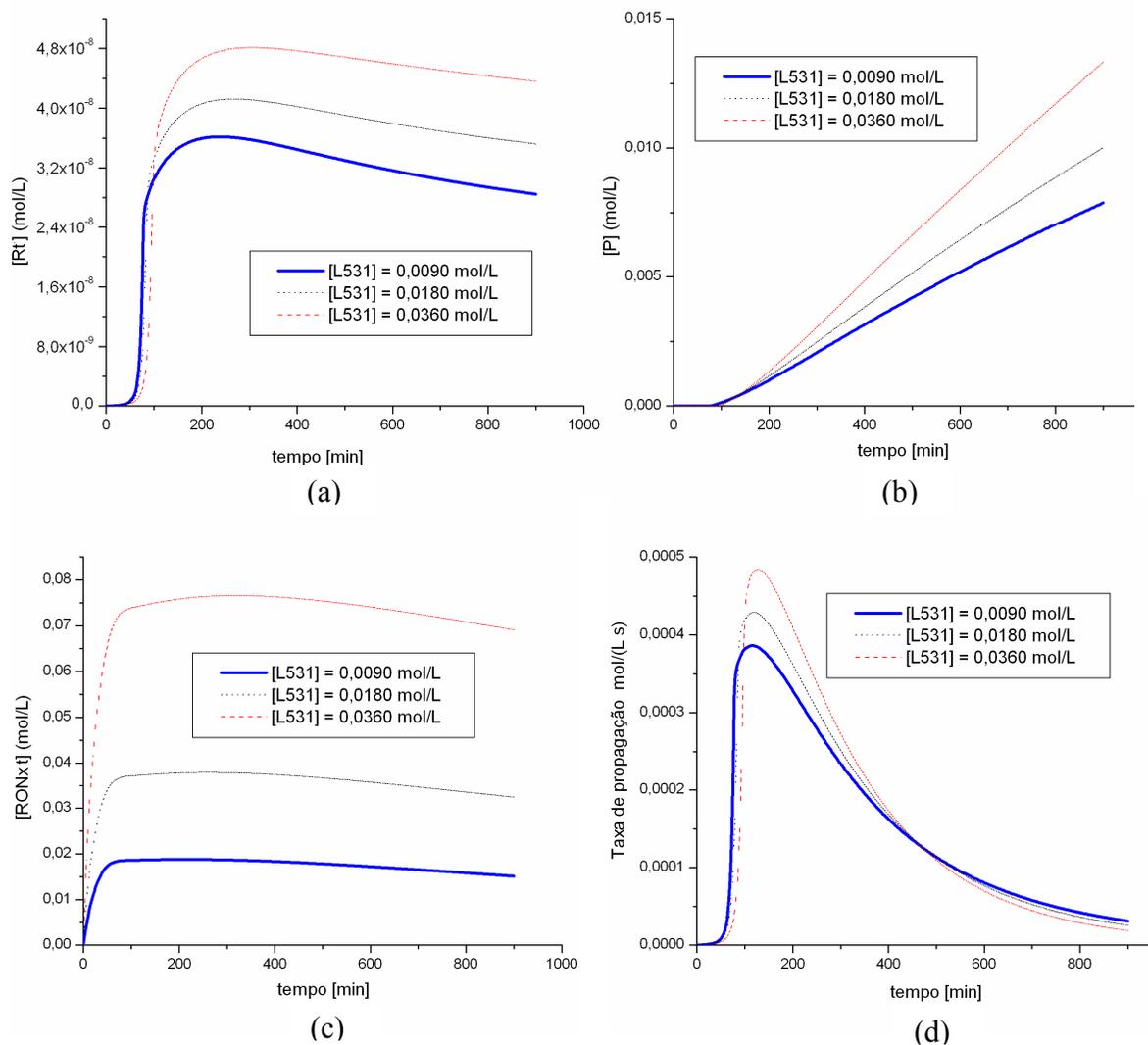


Figura 7.33: Efeito da [L531] nos perfis das espécies Rt (a), P (b), RONxt (c) e da taxa de propagação (d)

#### 7.4.2) Análise de sensibilidade dinâmica dos parâmetros de reação

As condições de reação nas quais se fez a análise de sensibilidade paramétrica dinâmica foram as mesmas da corrida 2, apresentada na Tabela 7.4. O tempo de batelada foi de 27,8 horas. Os parâmetros cinéticos avaliados foram:  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $kd_1$ ,  $kd_2$ ,  $k_{dim}$ ,  $k_{ia}$ ,  $kh_3$ ,  $k_a$ ,  $k_{da}$ ,  $k_p$  e  $k_t$ . A Tabela 7.7 mostra uma compilação dessas constantes, sobre cujos valores se simulou uma perturbação de  $\pm 30\%$ .

Tabela 7.7: Valores das constantes de reação usadas como referência para a análise de sensibilidade dinâmica.

Parâmetro	Reação	Unidade	Valor a 130 °C
f1	Eficiência de decomposição da primeira ligação O-O	-	0,54
f2	Eficiência de decomposição da segunda ligação O-O	-	0,54
kd1	Decomposição da primeira ligação O-O do iniciador	s <sup>-1</sup>	1,44 x 10 <sup>-3</sup>
kd2	Decomposição da segunda ligação O-O do iniciador	s <sup>-1</sup>	1,44 x 10 <sup>-3</sup>
kdim	Dimerização de Mayo	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	3,17 x 10 <sup>-7</sup>
kia	Iniciação térmica	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	9,15 x 10 <sup>-8</sup>
kh3	Formação do radical dimérico	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	0,01
kda	Desativação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	4,83 x 10 <sup>7</sup>
ka	Ativação	s <sup>-1</sup>	3,43 x 10 <sup>-3</sup>
kp	Propagação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	1,56 x 10 <sup>3</sup>
kt	Terminação	L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	4,25 x 10 <sup>8</sup>

A grande vantagem de estudos de análise de sensibilidade é a possibilidade de se quantificar o efeito de um parâmetro em relação a outros, para uma dada variável resposta. Todavia, é necessário que o modelo esteja adimensionalizado ou, se não, que os parâmetros a serem comparados tenham a mesma ordem de grandeza, para que a sensibilidade na resposta não seja mascarada pelas diferentes ordens de grandeza dos parâmetros. Assim, foi possível fazer as comparações dos efeitos das eficiências de decomposição f1 e f2 e das constantes de decomposição kd1 e kd2 (pois todos estes parâmetros apresentam a mesma ordem de grandeza) sem precisar adimensionalizar o modelo.

Esses resultados são mostrados nas Figuras 7.34 a 7.37. Em relação ao comportamento dos efeitos da eficiência do iniciador (Figuras 7.34 e 7.35), nota-se que todas as respostas são mais sensíveis até períodos imediatamente após a ocorrência do pico característico na polidispersidade (Figura 7.28d) e que tendem a variar menos até o tempo final de batelada. Para os pesos moleculares (Figuras 7.34b e c; Figuras 7.35b e c), os efeitos das duas eficiências do

iniciador foram opostos, após o tempo de indução. Na prática, sabe-se que a eficiência de decomposição pode variar muito em função da temperatura, tipo de iniciador, e até do tipo de radical nitróxido, já que foi relatado que o controlador TEMPO interage com o iniciador, aumentando ou às vezes diminuindo sua eficiência (Fukuda e Goto, 1997a). Reações paralelas dos radicais iniciais com produtos intermediários passíveis de serem produzidos, ou qualquer outro fator físico-químico que dificulte a difusão desses radicais para fora da gaiola (*cage*) também podem afetar a eficiência de decomposição. No geral, os efeitos produzidos por perturbações em  $f_1$  foram maiores do que aquelas de  $f_2$ .

Em relação a variações nos valores das constantes de decomposição  $k_{d1}$  e  $k_{d2}$ , não houve efeitos grandes para a maior parte da reação, sendo essa observação atribuída ao fato de as perturbações terem sido pequenas ( $\pm 30\%$ ). Analogamente aos resultados anteriores mostrados na Seção 7.3 (L531 vs. L101), a velocidade de quebra da primeira ligação peróxido O-O apresentou o maior efeito.

Nas Figuras 7.38 e 7.39 plotaram-se os perfis para os efeitos das constantes  $k_{dim}$  e  $k_{h3}$ . Como pode ser visto, os perfis seguiram a mesma tendência, uma vez que ambas as constantes são responsáveis pela produção de radicais diméricos (iniciação térmica), e assim impactam de forma semelhante as respostas analisadas, especialmente a polidispersidade (Figuras 7.38d e 7.39d). Também já foi observado na Seção 7.2.1 o quanto a iniciação térmica afeta a polidispersidade (Figura 7.15a).

Na Figura 7.40 há os resultados para o efeito de  $k_{ia}$ . Nota-se que o  $k_{ia}$  passa a ter efeito apenas após o tempo de indução. Além disso, percebe-se que os perfis são simétricos para perturbações de  $\pm 30\%$ , exceto os perfis de polidispersidade, que fogem um pouco à simetria observada. Uma constatação que pode ser feita, válida não somente para esse caso bem como para qualquer outro perfil, é que essa assimetria acusa a presença não linearidades entre a variável de resposta e o parâmetro perturbado, fato este importante para o aumento de escala, controle e operação do processo.

Os resultados para o efeito das constantes  $k_a$  e  $k_{da}$  se encontram nas Figuras 7.41 e 7.42. Obteve-se uma simetria em relação às duas constantes, pelo fato de elas fazerem parte da equação de equilíbrio (ativação-desativação). Na prática, esse efeito pode ser obtido pelo uso de diferentes tipos de controladores (nitróxido), objeto de pesquisa em processos NMRP (Hawker et al., 1996; Han et al., 1999; Benoit et al., 2000).

Em relação à constante de propagação  $k_p$  (Figura 7.43), ela apresentou um efeito relativamente grande nos pesos moleculares, e também na polidispersidade. Contudo, para o tempo de batelada analisado, a polidispersidade se manteve praticamente inalterada. Uma “variação” (entre aspas, pois constantes cinéticas variam apenas com a temperatura) na constante de propagação poderia ser causada por efeitos difusionais, que nesse caso é denominado efeito vítreo.

Variações de apenas  $\pm 30\%$  na constante de terminação bimolecular  $k_t$  (Figura 7.44) não geraram efeitos tão significativos nas respostas estudadas. Nota-se que o  $k_t$  passou a ter efeito somente após o período de indução, quando a concentração de radicais atinge níveis suficientes para que as cadeias propaguem e logo terminem. O problema difusional denominado efeito gel poderia afetar a constante de terminação  $k_t$ , dependendo da viscosidade do meio.

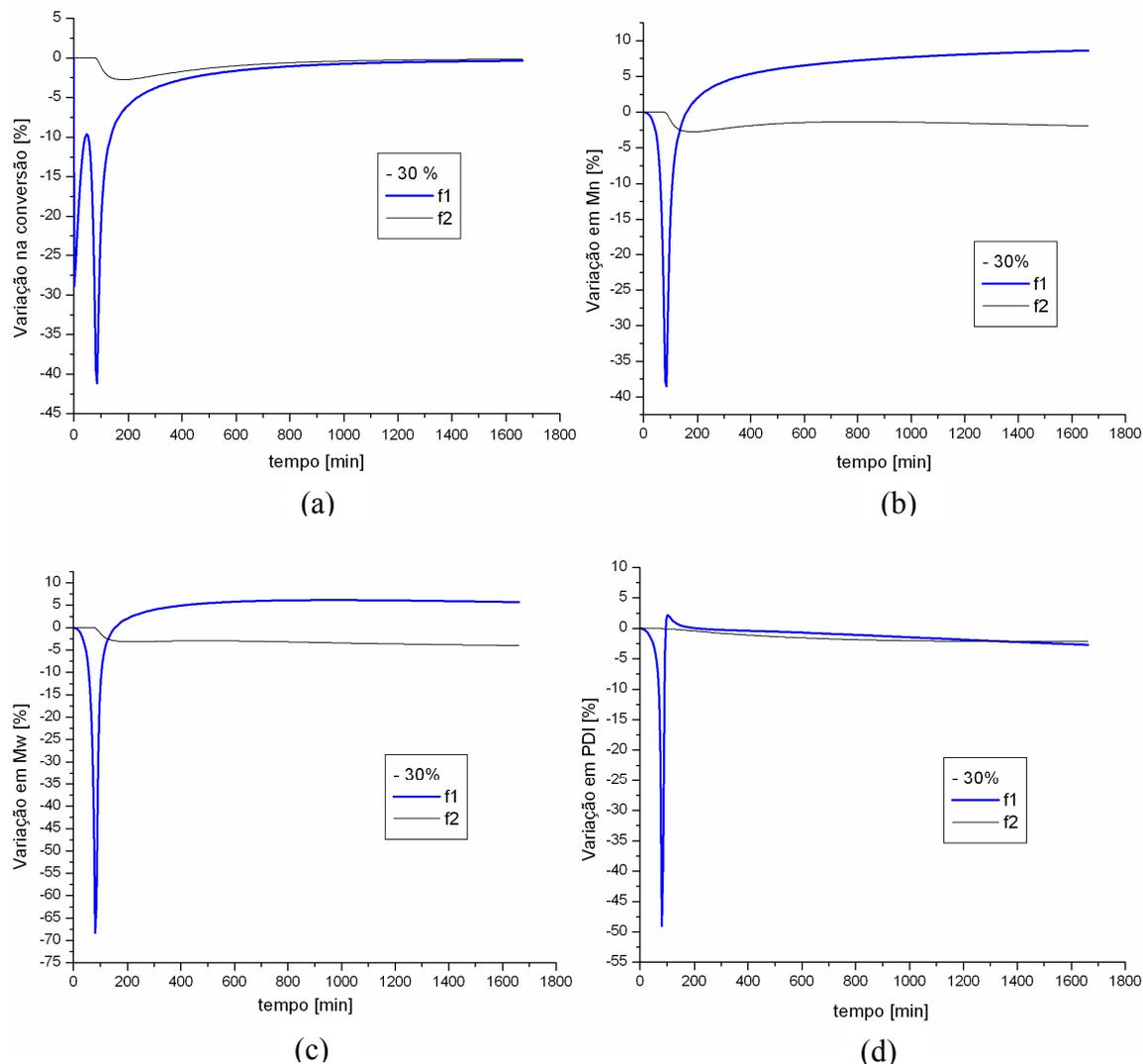


Figura 7.34: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c), e PDI (d) : perturbação de -30%, f1 vs. f2.

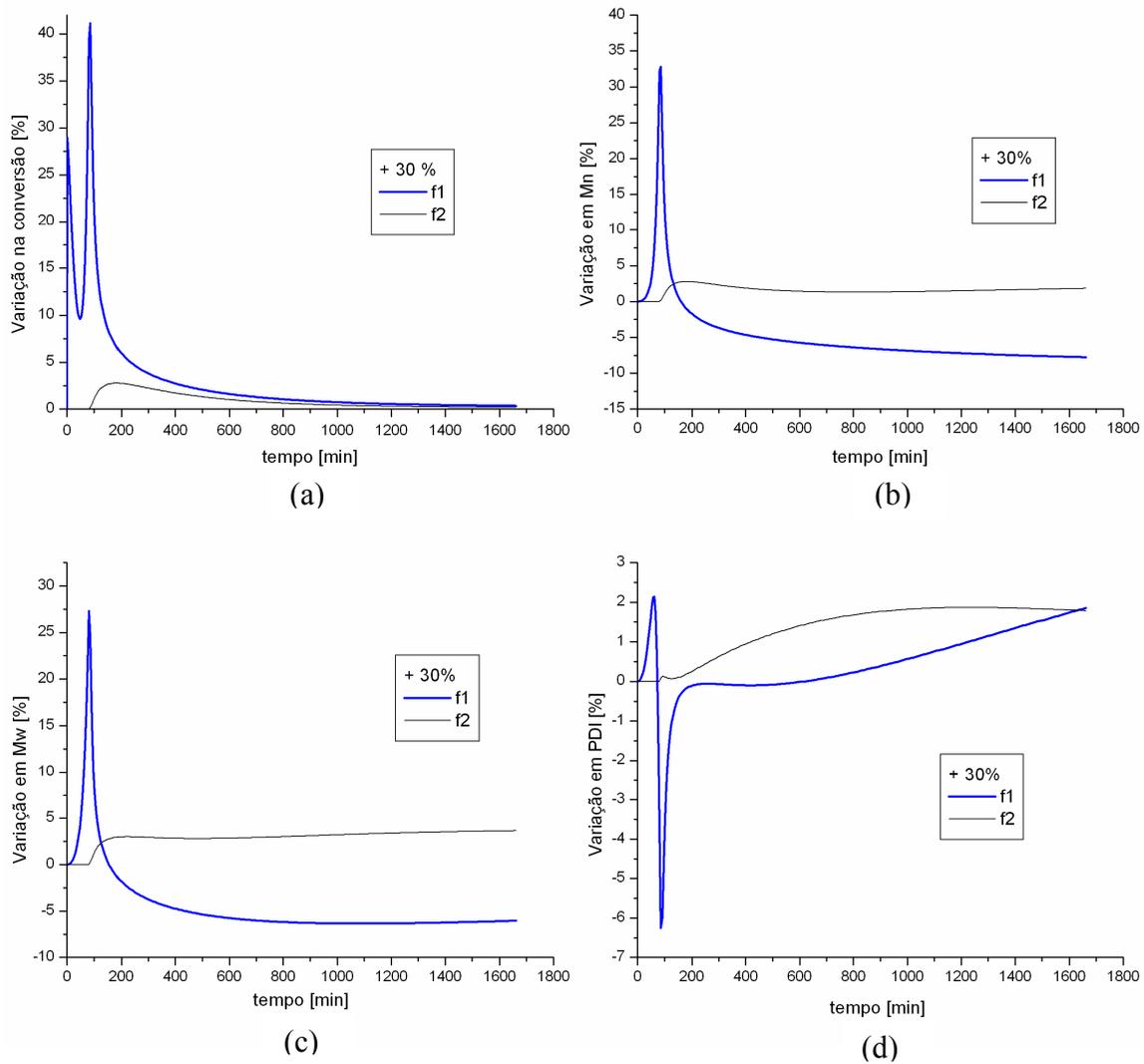


Figura 7.35: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c), e PDI (d): perturbação de +30%, f1 vs. f2.

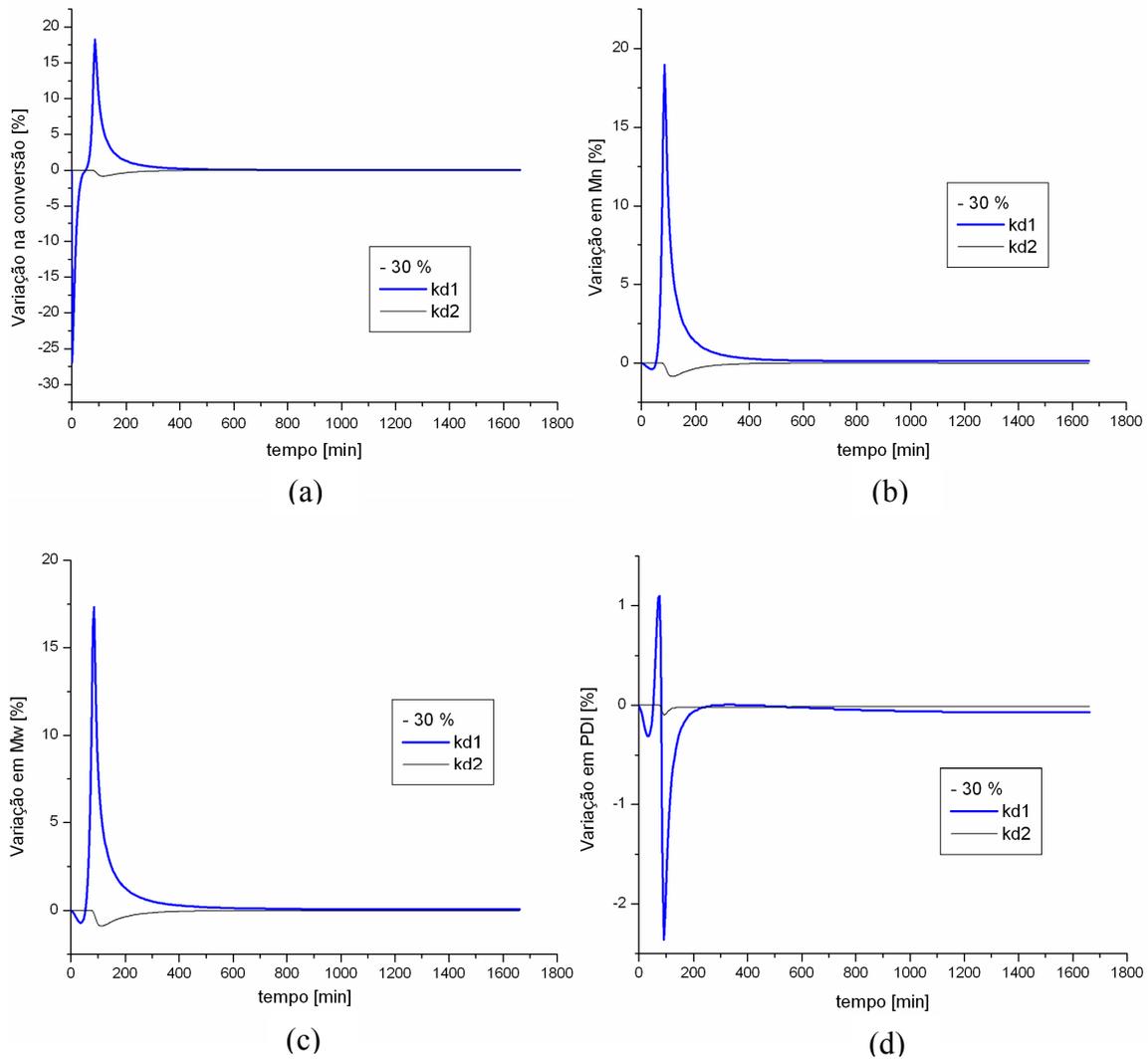


Figura 7.36: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de -30%, kd1 vs. kd2.

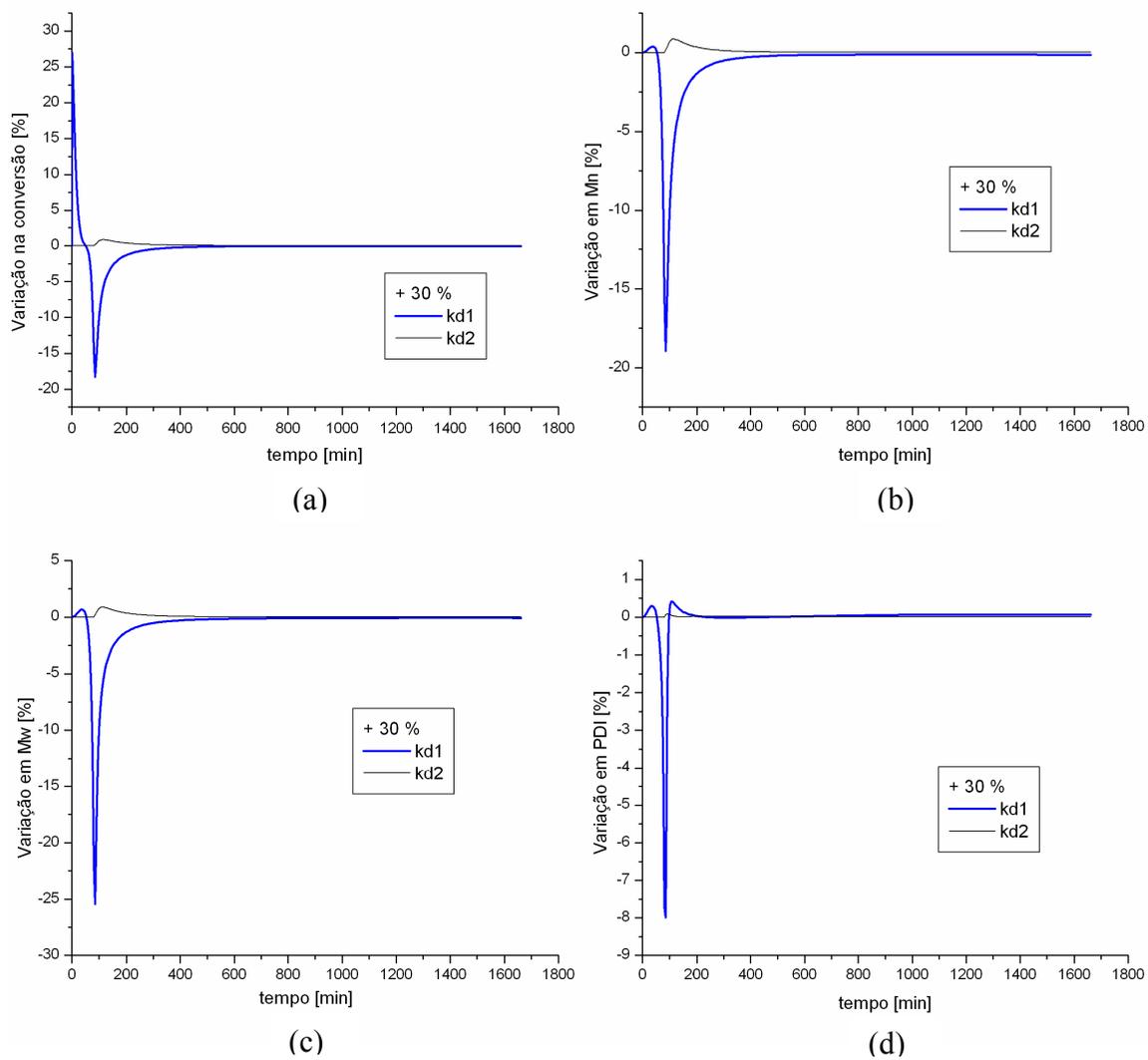


Figura 7.37: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de +30%, kd1 vs. kd2.

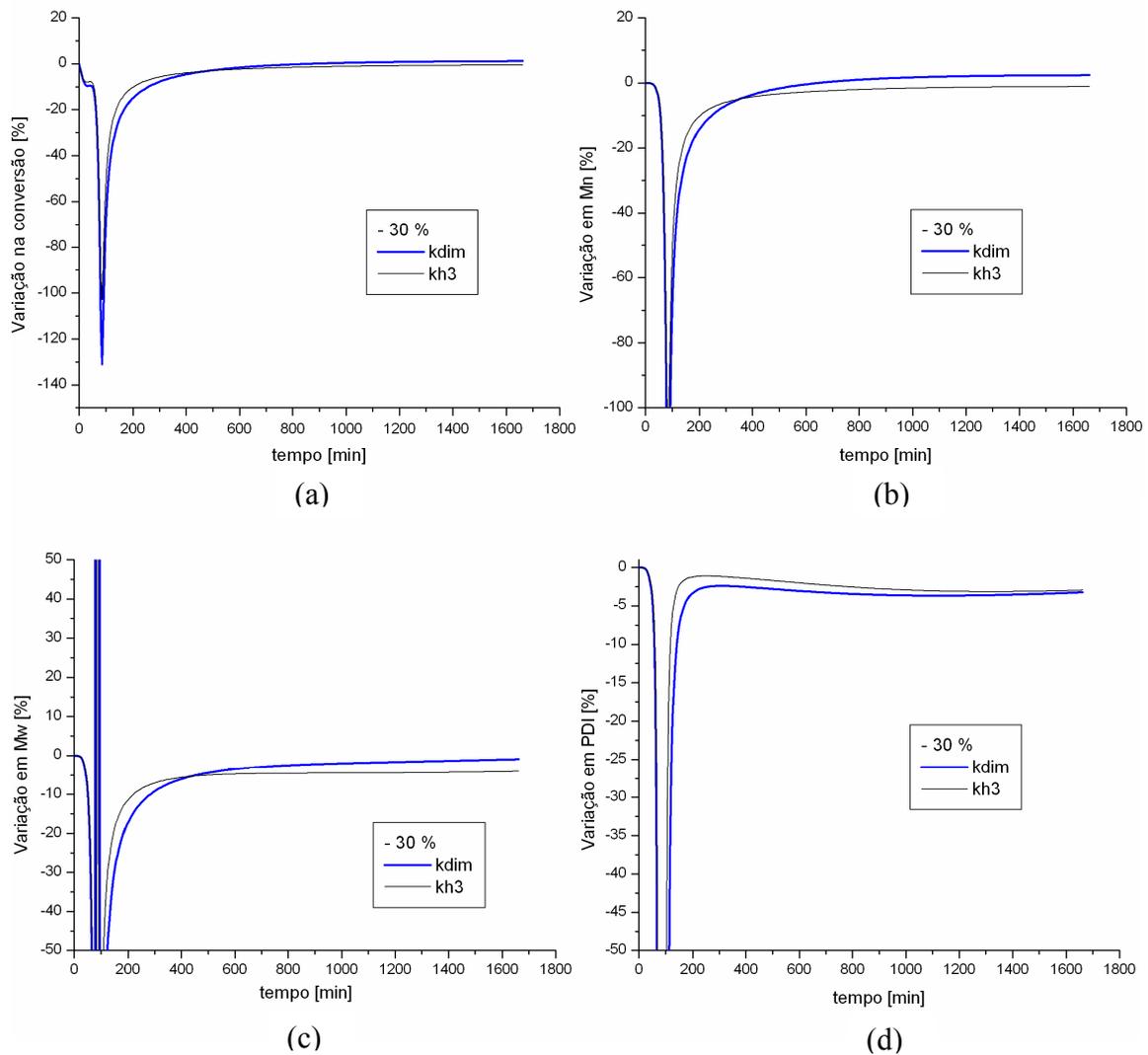


Figura 7.38: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de -30%,  $k_{dim}$  e  $k_{h3}$ .

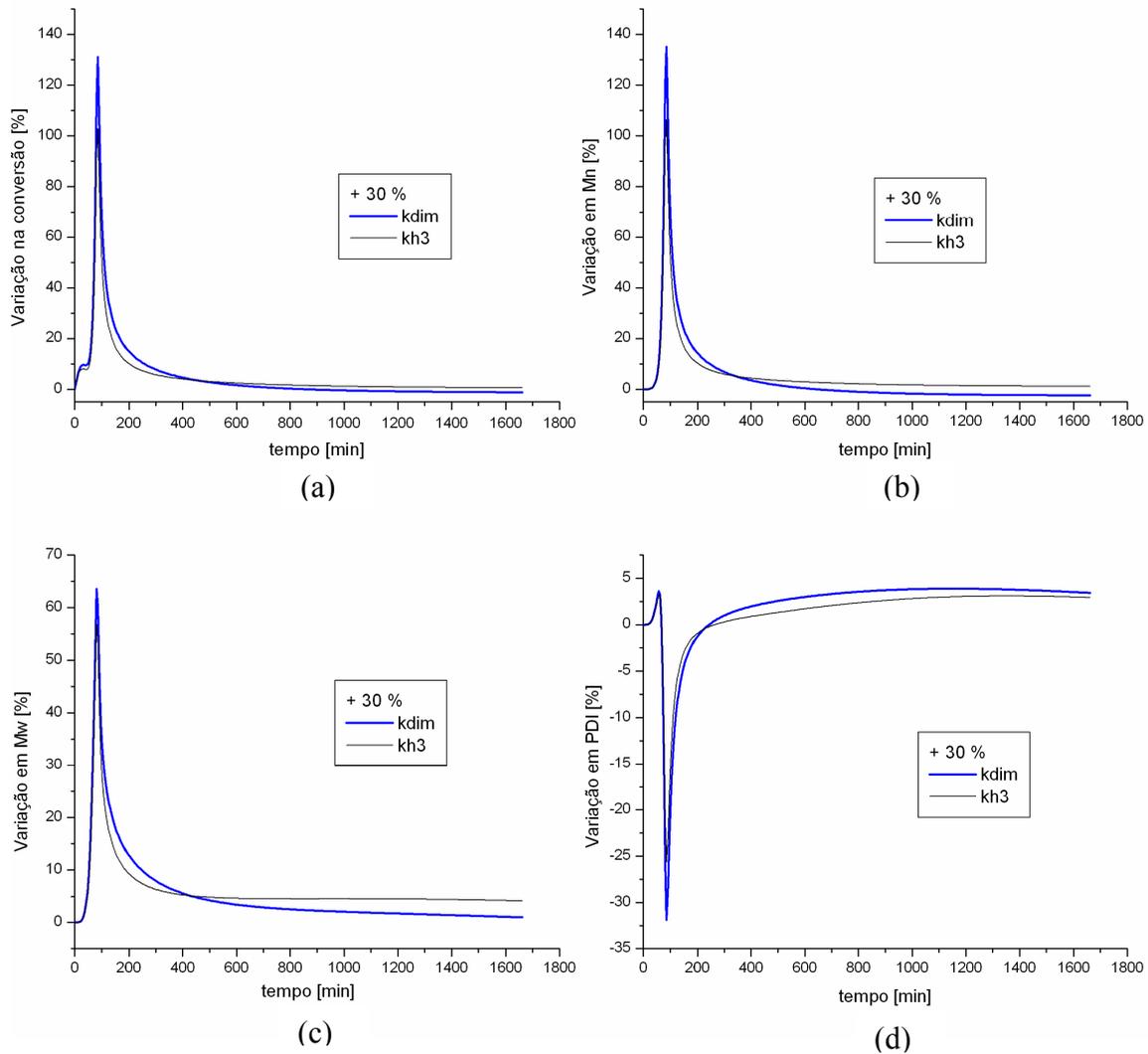


Figura 7.39: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de +30%,  $k_{dim}$  e  $k_{h3}$ .

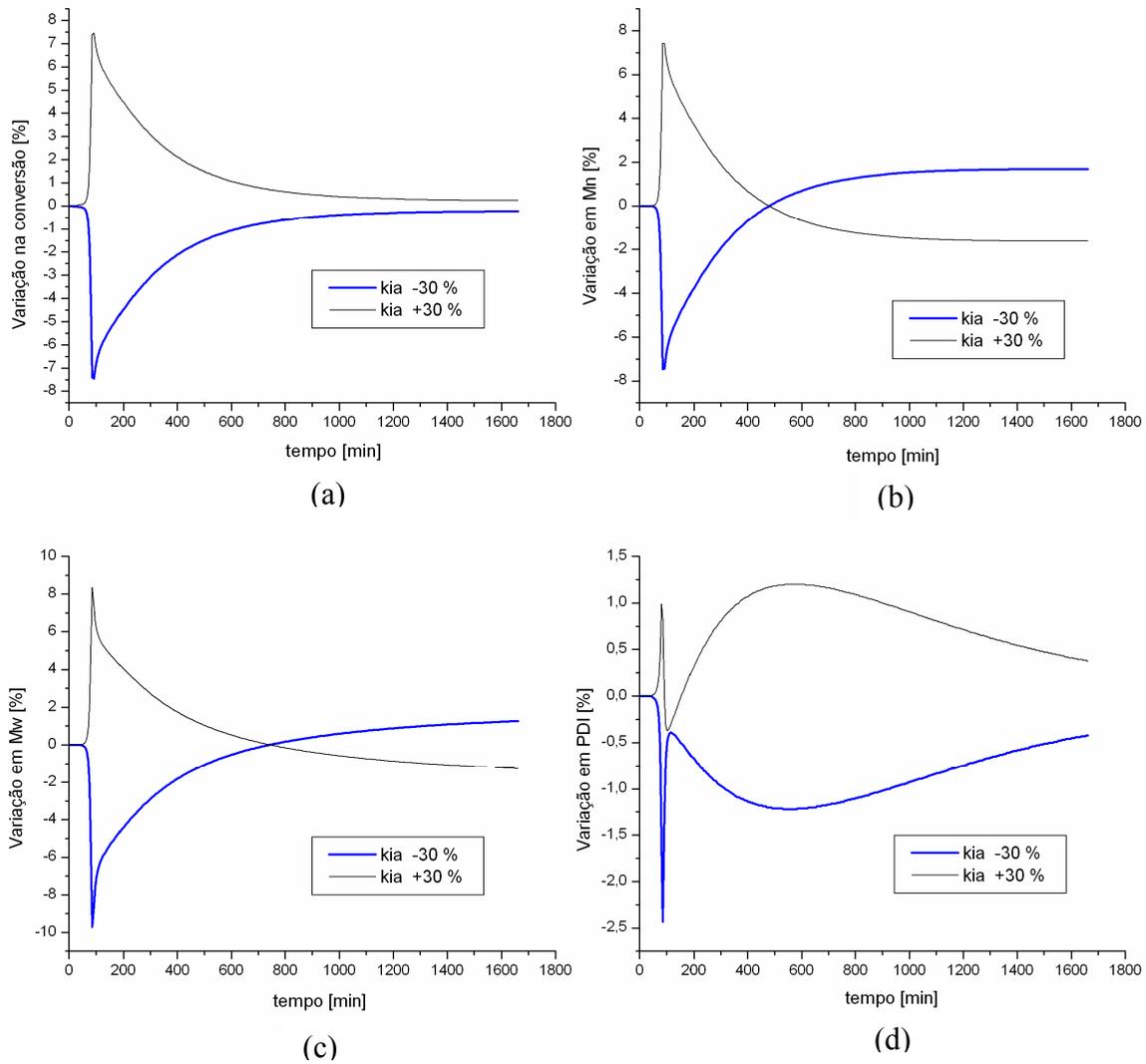


Figura 7.40: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de  $\pm 30\%$  em  $k_{ia}$ .

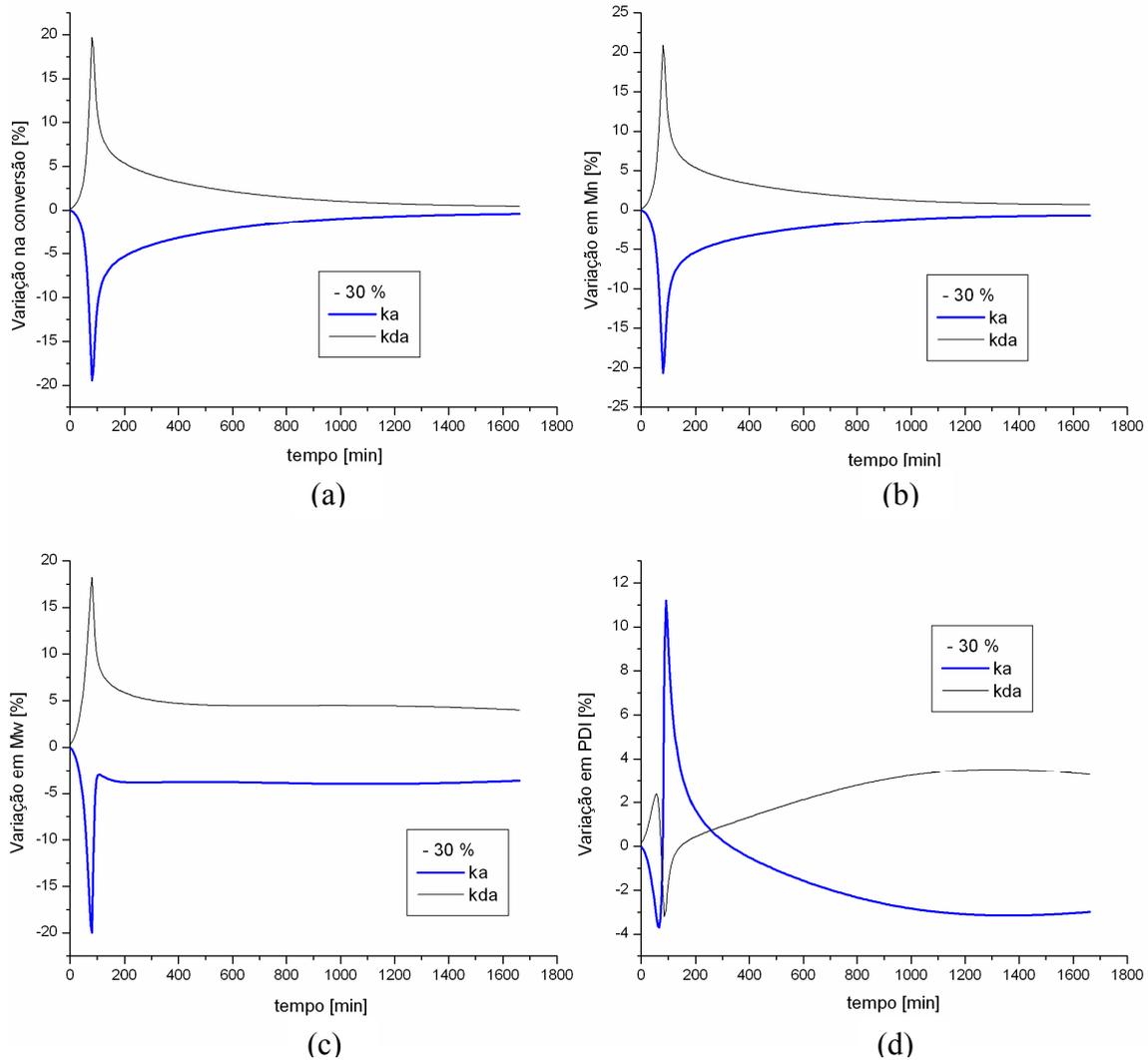


Figura 7.41: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a),  $M_n$  (b),  $M_w$  (c) e PDI (d): perturbação de -30%,  $k_a$  e  $k_{da}$

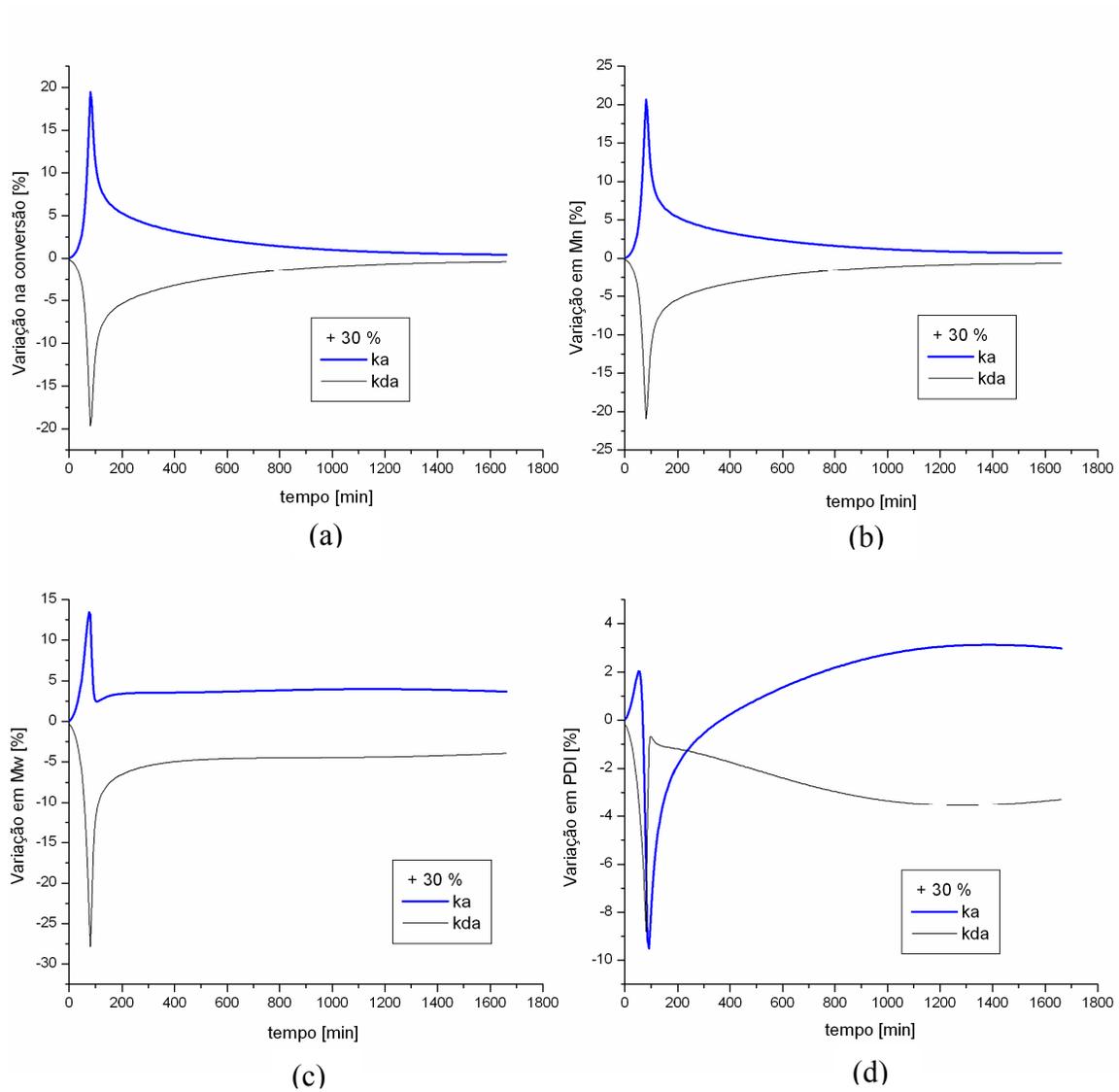


Figura 7.42: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de +30%,  $k_a$  e  $k_{da}$

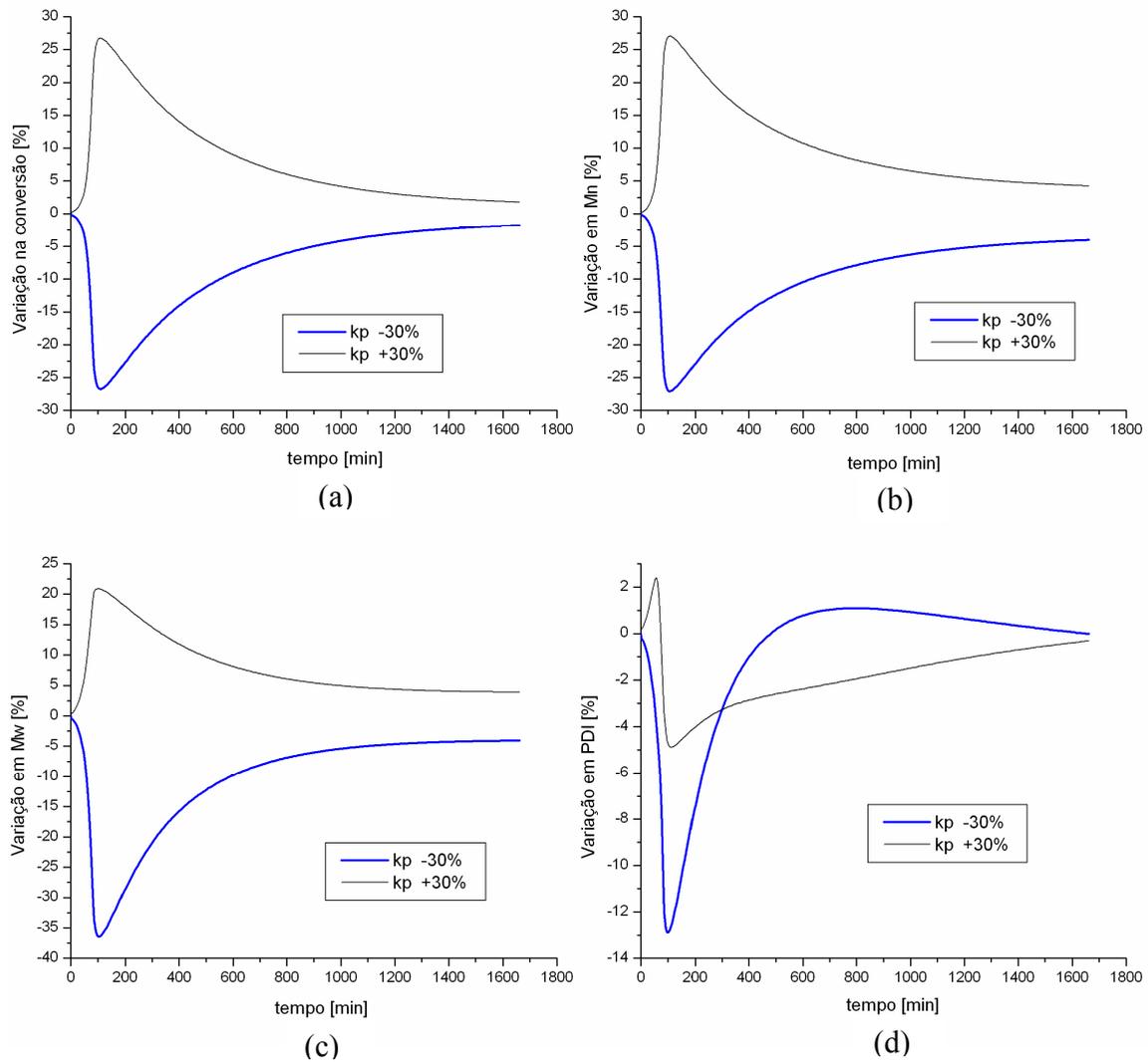


Figura 7.43: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a), Mn (b), Mw (c) e PDI (d): perturbação de  $\pm 30\%$  em  $k_p$

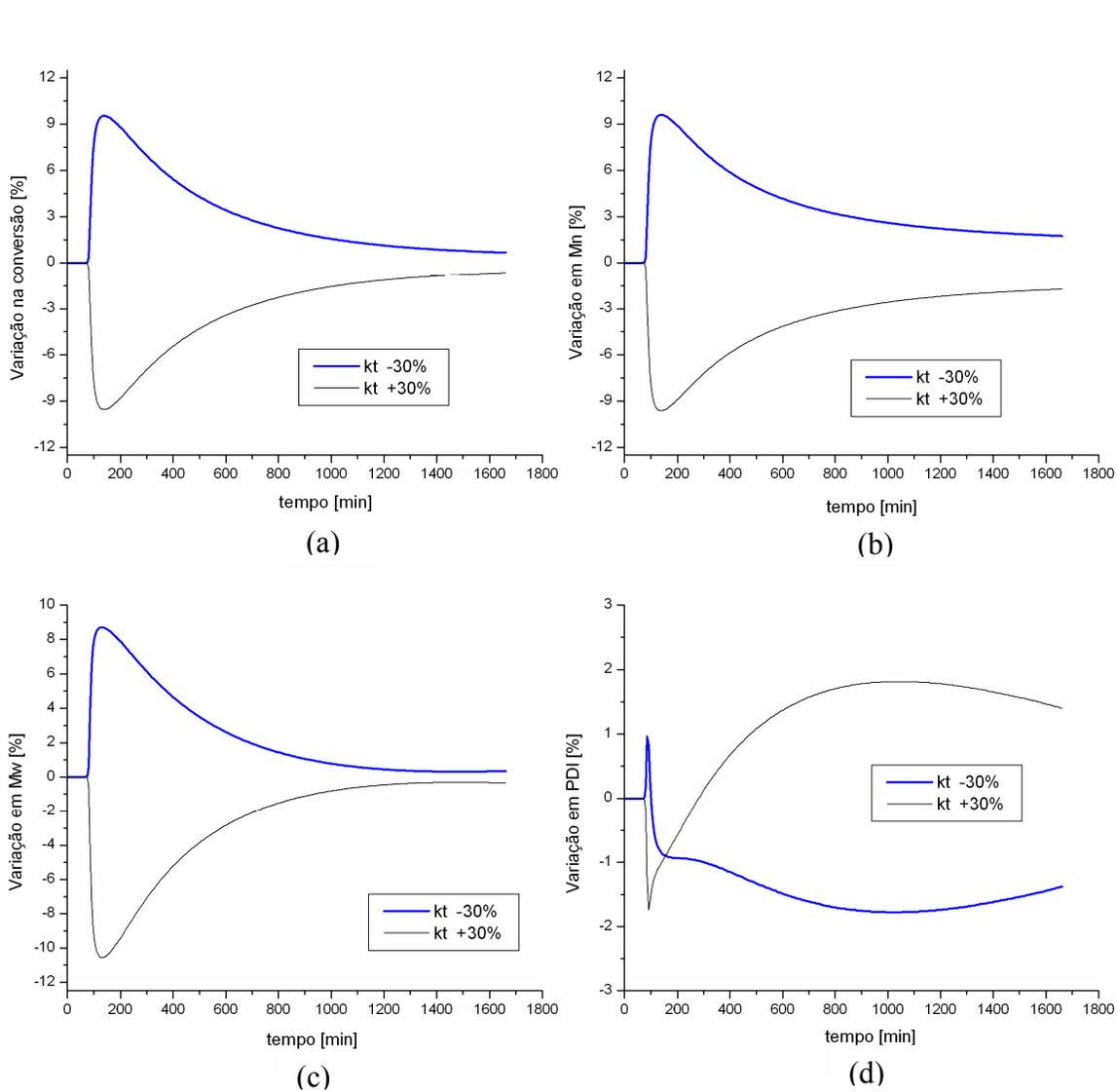


Figura 7.44: Análise de sensibilidade paramétrica na conversão (a),  $M_n$  (b),  $M_w$  (c) e PDI (d): perturbação de  $\pm 30\%$  em  $kt$

## 7.5) Conclusão dos resultados de simulação

Nesse capítulo, vimos que foi possível fazer uma validação satisfatória do modelo cinético proposto através dos dados experimentais obtidos nessa tese.

Uma comparação entre iniciadores mono e difuncionais mostrou que aumentaram-se a taxa de reação e os pesos moleculares usando as mesmas quantidades de controlador e menores quantidades de iniciador difuncional. Contudo, houve um pequeno aumento na polidispersidade, que mesmo assim se manteve a níveis aceitáveis para sistemas NMRP.

A comparação entre iniciadores difuncionais com diferentes constantes de decomposição evidenciou que a quebra das ligações peróxido O-O tem um efeito grande na conversão, pesos moleculares e polidispersidade. Assim, os estudos apontaram um desempenho ruim de iniciadores com lenta decomposição e com  $k_{d2}$  maior que  $k_{d1}$  tais como o L101, pois, apesar de promover uma reação mais rápida e síntese polímeros de alto peso molecular, ele proporciona um aumento indesejado e considerável na polidispersidade, para grandes tempos de batelada. Sugere-se ainda confirmar esta observação experimentalmente.

Os resultados da análise da mudança nas condições operacionais como temperatura, concentração de iniciador difuncional, e razão controlador-iniciador mostraram que as respostas analisadas foram fortemente afetadas e podem ser manipuladas no sentido de se alterar a velocidade de reação e obter polímeros com diferentes propriedades.

Em relação aos estudos de análise de sensibilidade paramétrica, ficou evidenciado que o sistema se comporta de maneira bem distinta ao longo do tempo de batelada, e que as respostas são mais instáveis nos períodos próximos ao tempo de indução. Foi possível determinar a quais parâmetros ( $f_1$  e  $f_2$ ;  $k_{d1}$  e  $k_{d2}$ ) a conversão, os pesos moleculares e a polidispersidade são mais sensíveis.

De uma forma geral, os resultados de simulação mostraram que qualquer tentativa em se aumentar a taxa de reação, seja mudando as condições operacionais, seja usando iniciadores com diferentes constantes de decomposição, a concentração dos radicais é alterada e, conseqüentemente, houve um aumento na polidispersidade. Com uso de iniciadores difuncionais, torna-se necessário uma atenção especial na escolha adequada das condições de reação, cuja inobservância pode levar à geração de macrorradicais e/ou de novas cadeias (pela quebra da segunda ligação peróxido) capazes de alargar a distribuição de pesos moleculares. Vale lembrar que esses resultados são para condições operacionais específicas e que podem variar de um caso para outro.

# Capítulo 8

## Conclusão e Considerações Finais

### 8.1) Conclusão geral (conclusões específicas constam no final de cada capítulo)

Foi feita uma revisão bibliográfica envolvendo conceitos sobre polímeros e técnicas de cromatografia por exclusão de tamanho. Além disso, fez-se uma revisão dos trabalhos acerca da polimerização via radical livre convencional com iniciadores difuncionais e da polimerização via radical livre controlada (NMRP) usando iniciadores monofuncionais.

Com os experimentos envolvendo o uso do iniciador difuncional L531 na polimerização controlada por TEMPO, conseguiu-se obter taxas de polimerização semelhantes, altos pesos moleculares e polidispersidades baixas mesmo quando usado a uma concentração 16 vezes menor do que a concentração do iniciador monofuncional BPO. Além disso, houve uma economia na quantidade de controlador, que foi apenas 12,1% daquela usada com o iniciador BPO.

Ao se comparar o iniciador difuncional com outro iniciador monofuncional bastante eficiente (TBEC), conseguiu-se sintetizar polímeros com conversões similares, pesos moleculares maiores e polidispersidades iguais empregando-se uma concentração 18% menor do que aquela do monofuncional.

A aplicação da técnica do planejamento experimental ao processo NMRP usando o iniciador L531 proporcionou a identificação das variáveis que afetam significativamente o processo, além da quantificação dos efeitos em três importantes respostas: tempo de polimerização,  $M_n$  e PDI. Foram apontadas condições operacionais como aquelas usadas para reduzir o tempo de polimerização sem levar a valores altos de polidispersidades, ou aquelas para produzir polímeros controlados e com altos pesos moleculares num tempo de batelada reduzido. Essas condições ótimas poderão servir para guiar ou facilitar experimentos futuros usando o iniciador L531 em sistemas NMRP, com o uso de técnicas de deslocamento na direção do ponto ótimo.

Portanto, com o uso das equações de modelos empíricos ficou evidenciado que as condições de reação podem ser manipuladas, dentro dos seus níveis experimentais, com o objetivo de prever duas propriedades do polímero (peso molecular e polidispersidade), bem como tempos de batelada. Além disso, essas equações são passíveis de serem utilizadas em problemas de otimização do tipo restritivo.

Propôs-se um modelo cinético determinístico e rigoroso para o processo NMRP com iniciadores difuncionais, capaz de ser simulado a diferentes temperaturas. A partir desse modelo, foi possível escrever os balanços de massa para cada espécie presente no reator e, posteriormente, foram derivadas as equações para a estimativa dos pesos moleculares (mássico e numérico) e da polidispersidade, baseando-se no método dos momentos. O modelo foi capaz de prever razoavelmente os resultados obtidos experimentalmente e que foram usados para ajuste e validação do mesmo.

Os resultados da análise de mudanças nas condições operacionais como temperatura, concentração de iniciador difuncional, e razão controlador/iniciador mostraram que as respostas analisadas foram fortemente afetadas e podem ser manipuladas no sentido de se alterar a velocidade de reação e as propriedades dos polímeros.

Em relação aos estudos de análise de sensibilidade paramétrica, ficou evidenciado que o sistema se comporta de maneira bem distinta ao longo do tempo de batelada, e que as respostas a mudanças nos parâmetros cinéticos são mais instáveis nos períodos próximos ao tempo de indução.

De uma forma geral, os resultados de simulação mostraram que qualquer tentativa em se aumentar a taxa de reação, seja mudando as condições operacionais ou usando iniciadores difuncionais com diferentes constantes de decomposição, a concentração dos radicais é alterada e, conseqüentemente, houve um aumento na polidispersidade. Com uso de iniciadores difuncionais, torna-se necessário uma atenção especial na escolha adequada do tipo de iniciador e das condições de reação, cuja inobservância pode levar à geração de macrorradicais e/ou de novas cadeias (pela quebra da segunda ligação peróxido) capazes de alargar a distribuição de pesos moleculares. Vale lembrar que esses resultados são para condições operacionais específicas e que podem variar de um caso para outro.

Portanto, pelo fato do modelo determinístico ser capaz de prever o comportamento das espécies químicas e das características do polímero, ele pode ser considerado uma eficiente ferramenta para a otimização do reator, permitindo a busca de condições operacionais ótimas e a avaliação simultânea de seu impacto nas propriedades do polímero a ser produzido.

## **8.2) Sugestões para trabalhos futuros**

Baseando-se nos estudos advindos do planejamento de experimentos, pode-se estender a faixa de investigação experimental na busca de um ponto de máximo ou mínimo, já que nas curvas apresentadas, o ponto ótimo se situa nas bordas.

Sugere-se analisar o efeito de outros tipos de iniciadores difuncionais e em outras condições operacionais tanto experimentalmente (L101) como através do simulador para verificar se os efeitos nas variáveis estudadas são similares bem como para testar a predição do modelo.

O uso de outro tipo de radical nitróxido em conjunto com iniciadores difuncionais (ou com funcionalidade superior a dois) poderá ser avaliado, uma vez que os resultados de simulação mostraram grande influência dessas constantes nas respostas estudadas.

Além disso, pode-se avaliar o desempenho desses iniciadores em reatores tanque agitados, por exemplo, com volume de 2 L, envolvendo estudos de polimerização em massa, solução ou emulsão. Com uma maior quantidade de polímero produzido, poder-se-ia fazer a caracterização completa do polímero (propriedades físicas e térmicas), avaliando o efeito de condições operacionais na produção de *grades* especiais de polímeros. Neste mesmo sistema, pode-se estudar experimentalmente e através do modelo determinístico a influência da injeção de iniciadores e/ou de controlador ao longo da reação (semi-batelada).

## Referências bibliográficas

ASTEASUAIN, M., BRANDOLIN, A., SARMORIA, C., Molecular weight distributions in styrene polymerization with asymmetric bifunctional initiators, *Polymer* 45, 321-335, 2004.

BABIARZ, J.E., CUNKLE, G.T., DEBELLIS, A.D., EVELAND, D., PASTOR, S.D., SHUM, S.P., The thermal reaction of sterically hindered nitroxyl radicals with allylic and benzylic substrates: experimental and computational evidence for divergent mechanisms, *Journal of Organic Chemistry*, 67, 19, 6831-4, 2002.

BAETHGE, H., BUTZ, S., HAN, C., SCHMIDT-NAAKE, G., Rate enhancement of the N-oxyl-controlled free radical copolymerization of styrene with N-vinylcarbazole, *Angew. Makromol. Chem.* 267, 52–56, 1999.

BARROS, B. N., SCARMINIO, I. E., BRUNS, R.E., Planejamento experimental e otimização de experimentos, 3ª ed., Editora UNICAMP, 1995.

BARROS, B. N., SCARMINIO, I. E., BRUNS, R.E., Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 2ª ed., Editora UNICAMP, 2003.

BELINCANTA, J., Homopolimerização e copolimerização via radical livre controlada por radicais nitróxidos. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2008.

BENBACHIR, M., BENJELLOUN, D., Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators, *Polymer* 42, 7727-7738, 2001.

BENOIT, D., GRIMALDI, S., ROBIN, S., FINET, J., TORDO, P., GNANOU, Y., Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic b-phosphonylated nitroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5929–5939, 2000.

BEVINGTON, J.C., HUNT, B.J., WARBURTON, J., Effects of stabilized radicals upon polymerizations initiated by benzoyl peroxide, *Polymer* 44, 3469–3475, 2003.

BONILLA, J., SALDIVAR, E., FLORES, A., VIVALDO L. E., PFAENDNER, R., TICARENO, L., Detailed modeling, simulation and parameter estimation of nitroxide mediated living free radical polymerization of styrene, *Polymer Reaction Engineering*, 10, 4, 227-263, 2002.

BOUTEVIN, J. A., BERTIN, D., Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals, *European Polymer Journal*, 35, 815-825, 1999.

BOX, G. E. P., WETZ, J., Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function, *University of Wisconsin Technical Report*, 9, 1973.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., *Polymer Handbook*, 3. New York: Wiley Interscience, 1989.

BROADBELT, L. J, KRUSE, T. M., SOULEIMONOVA, R., CHO, A., GRAY, M. K., TORKEKSON, J. M., Limitations in the synthesis of high molecular weight polymers via nitroxide-mediated controlled radical polymerization: modeling studies, *Macromolecules*, 36, 7812-7823, 2003.

BUTTÉ, A., STORTI, G., MORBIDELLI, M., Calculation of molecular weight distribution in free-radical polymerization with chain branching, *Macromol. Theory Simulation*, 8 (5), 498-512, 1999a.

BUTTÉ, A., STORTI, G., MORBIDELLI, M., Kinetics of living free radical polymerizations, *Chemical Engineering Science*, 54, 3225-3231, 1999b.

BUTTÉ, A., STORTI, G., MORBIDELLI, M., Miniemulsion living free radical polymerization by RAFT, *Macromolecules*, 34, 5885-5896, 2001.

CAVIN L., ROUGE A., MEYER T., RENKEN A. , Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl – 2,5-bis-(2-ethyl hexanoyl peroxy) hexane, *Polymer* 41, 3925-3935, 2000.

CHENG, K., CHEN, J., CHIU, W., WANG, L.Y., WANG, P., Rate enhancement for nitroxide stable free radical polymerization of n-butyl acrylate by dodecylbenzenesulfonic acid, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 43, 42–49, 2005.

CONTANT, S., Modelagem de reatores de polimerização: determinística e por redes neurais. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2007.

CUATEPOTZO-DÍAZ, R., ALBORES-VELASCO, M., SALDÍVAR-GUERRA, E., JIMÉNEZ, F. B., Nitroxide mediated polymerization using diphenyl azabutane n-oxides. A study of electronic effects and of the [nitroxide]/[initiator] ratio on the polymerization control, *Polymer* 45, 815-824, 2004.

CUNNINGHAM, M. F., Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems, *Progress in Polymer Science*, 33, 365–398, 2008.

DÍAZ-CAMACHO, F., LÓPEZ-MORALES, S., VIVALDO LIMA, E., SALDÍVAR-GUERRA, E., VERA-GRAZIANO, R., ALEXANDROVA, L., Effect of regime of addition of initiator on TEMPO-mediated polymerization of styrene, *Polymer Bulletin*, 52, 339-347, 2004.

DRUMRIGHT, R. E., ELLINGTON, E., KASTL, P. E., PRIDDY, D. B., Cycloalkane perketal initiators for styrene polymerization 1, *Macromolecules*, 26, 2246-2252, 1993a.

DRUMRIGHT, R. E., ELLINGTON, E., KASTL, P. E., PRIDDY, D. B., Cycloalkane perketal initiators for styrene polymerization 2, *Macromolecules*, 26, 2253-2258, 1993b.

EL-AASSER, M.S., DIMONIE, V.L., SUDOL, E.D., PAN, G., Thermal self-initiation of styrene in the presence of TEMPO radicals: bulk and miniemulsion, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 42, 4921-4932, 2004.

FALIKS, A., YETTER, R.A., FLOUDAS, C.A., WEI, Y., RABITZ, H., Optimization of living polymerization through distributed control of a nitroxide radical, *Polymer*, 42, 2061-2065, 2001.

FERNANDES, F. A. N., LONA L. M. F., Introdução à modelagem de sistemas de polimerização, 1<sup>a</sup> ed. Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2002.

FISCHER, H., KOTHE, T., Formation rate constants of the Mayo dimer in the autopolymerization of styrene, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 39, 4009-4013, 2001.

FRANCO, C. M., Pesquisa experimental sobre a polimerização via radical livre com iniciadores mono e difuncional. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2006.

FUKUDA, T., GOTO, A., Effects of radical initiator on polymerization rate and polydispersity in nitroxide-controlled free radical polymerization, *Macromolecules*, 30, 4272-4277, 1997a.

FUKUDA, T., GOTO, A., Mechanism and kinetics of activation processes in a nitroxyl-mediated polymerization of styrene, *Macromolecules*, 30, 5183-6, 1997b.

FUKUDA, T., GOTO, A., TERAUCHI, T., MIYAMOTO, T., Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization, 1. Direct analysis by peak resolution, *Macromolecules Rapid Communications*, 18, 673-681, 1997.

FUKUDA, T., TERAUCHI, T., Mechanism of "living" radical polymerization mediated by stable nitroxyl radicals, *Chemistry Letters*, 4, 293-294, 1996.

FUKUDA, T., TERAUCHI, T., GOTO, A., OHNO, K., TSUJII, Y., MIYAMOTO, T., Mechanisms and kinetics of nitroxide-controlled free radical polymerization, *Macromolecules*, 29, 6393-6398, 1996.

GAO J., PENLIDIS A., A comprehensive simulator/database package for reviewing free-radical homopolymerizations, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys.*, C36: 199-404, 1996.

GAO J., PENLIDIS A., A comprehensive simulator/database package for reviewing free-radical copolymerizations, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. Phys.*, C38: 651-780, 1998.

GENNES, P. G., Scaling concepts in polymer physics. Cornell University Press: Ithaca NY, 1979.

GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P., KASMAIER, P. M., HAMER, G. K. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, 26, 2987-2988, 1993.

GEORGES, M.K., VEREGIN, R.P.N., KAZMAIER, P.M., HAMER, G.K., SABAN, M., 1994. Narrow polydispersity polystyrene by a free-radical polymerization process-rate enhancement, *Macromolecules*, 27, 7228-7229, 1994.

GONÇALVES, M.C., LONA, L. M. F., Investigação experimental da polimerização via radical livre controlada de estireno na presença do radical nitróxido TEMPO (NMRP), Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, CD-ROM, Águas de Lindóia – SP, 2005.

GONÇALVES, M. C., Investigação em nível experimental da polimerização via radical livre controlada em presença de radicais nitróxido (NMRP), Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2006.

GOTO, A., FUKUDA, T., Kinetic study on nitroxide-mediated free radical polymerization of tert-butyl acrylate, *Macromolecules* 32, 618-623, 1999.

GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., Mechanism of controlled living radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals – kinetics and simulations, *Macromolecules*, 29, 7661-7670, 1996.

GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., TEMPO-mediated polymerization of styrene: rate enhancement with dicumyl peroxide, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 35, 1857–1861, 1997.

HAMIELEC, A. E., TOBIKA, H., Polymerization process. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A 21, 305-429, 1992.

HAN, C.H., DRACHE, M., BAETHGE, H., SCHMIDT-NAAKE, G., 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl (4-oxo-TEMPO)- and 4-acetamido-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl(4-acetamido-TEMPO)-controlled free radical polymerization of styrene, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1779–1783, 1999.

HAWKER, C.J., BARCLAY, G.G., ORELLANA, A., DAO, J., DEVONPORT, W., Initiating systems for nitroxide-mediated “living” free radical polymerizations: synthesis and evaluation, *Macromolecules*, 29, 5245–5254, 1996.

HAWKER, C.J., Nitroxide mediated living radical polymerization. In: Handbook of Radical Polymerization. Matyjaszewski, K., and Davis, T.P., Eds. John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 463-522, 2002.

HE, J. CHEN, J., LI, L., PAN, J., CAO, J., TAO, Y., HUA, F., YANG, Y., MCKEE, G.E., BRINKMANN, S., Rate enhancement of nitroxide-mediated living free-radical polymerization by continuous addition of initiator, *Polymer*, 41, 4573-4577, 2000.

KEOSHKERIAN, B., GEORGES, M., QUINLAN, M., VEREGIN, R., GOODBRAND, B., Polyacrylates and polydienes to high conversion by a stable free radical polymerization process: use of reducing agents, *Macromolecules*, 31, 7559–7561, 1998.

KIM, K.J., CHOI, K.Y., Modeling of free radical polymerization of styrene catalyzed by unsymmetrical bifunctional initiators, *Chemical Engineering Science*, 44, 2, 297-312, 1998.

LEMOINE-NAVA, R., FLORES-TLACUAHUAC, A., SALDÍVAR-GUERRA, E., Non-linear bifurcation analysis of the living nitroxide-mediated radical polymerization of styrene in a CSTR, *Chemical Engineering Science*, 61, 370-387, 2006

LI, S., PETZOLD, L.R., Design of new DASPK for sensitivity analysis. University of Santa Barbara – EUA, 1999.

LI, S., PETZOLD, L.R., ZHU, W., Sensitivity analysis of differential-algebraic equations: a comparison of methods on a special problem, *Applied Numerical Mathematics*, 32, 161-174, 2000.

LIN, M., CUNNINGHAM, M.F., KEOSHKERIAN, B., Achieving high conversions in nitroxide-mediated living styrene miniemulsion polymerization, *Macromol. Symp.*, 206, 263–274, 2004.

LONA, L.M.F., GONÇALVES, M.C., MCMANUS, N.T. , VIVALDO-LIMA, E., PENLIDIS, A., Investigation of using different initiators in the nitroxide mediated controlled radical polymerization (NMRP). Book of abstracts of the 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Potsdam, Germany, 437-438, 2006.

MACHADO, P.F.M.P.B., Polimerização via radical livre para polímeros lineares e ramificados usando iniciadores mono e difuncionais. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2004.

MALMSTROM, E., MILLER, R.D., HAWKER, C.J., Development of a new class of rate-accelerating additives for nitroxide-mediated 'living' free radical polymerization, *Tetrahedron*, 53, 15225–15236, 1997.

MATYJASZEWSKI, K., GRESZTA, D., TEMPO-mediated polymerization of styrene: rate enhancement with dicumyl peroxide, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 35, 1997.

MATYJASZEWSKI, K., SPANSWICK, J., Controlled/living radical polymerization, *Materials Today*, 8, Issue 3, 26-33, 2005.

MATYJASZEWSKI, K., BRAUNECKER W. A., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Progress in Polymer Science*, 32, Issue 1, 93-146, 2007.

MESA, P.V.R., Modelagem da homopolimerização via radical livre controlada em presença de radicais nítróxido. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2003.

MONTENEGRO, R.S.P., Poliestireno. Gerência do complexo químico. Disponível em [www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br), acessado em Set 2008, Publicação do BNDES, 1997.

MURARI, A. R., Desenvolvimento de um Modelo Matemático mais Rigoroso para Polimerização Radicalar Controlada Mediada por Radicais Nitróxido de Estireno. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química – Unicamp, 2008.

ODELL, P.G., VEREGIN, R.P.N., MICHALAK, L.M., BROUSMICHE, D., GEORGES, M.K., Rate enhancement of living free radical polymerizations by an organic acid salt, *Macromolecules*, 28, 8453–8455, 1995.

PENLIDIS, A., GAO, J., DHIB, R., Simulation of free radical bulk/solution homopolymerization using mono- and bi-functional initiators, *Polymer Reaction Engineering*, 8, 299-464, 2000.

PRISYAZHNYUK, A. I. E IVANCHEV, S.S., Diperoxides with differing thermal stabilities of the peroxide groups as initiators of radical polymerization and block copolymerization, *Polym. Sci. USSR*, 12(2), 514-524, 1970.

RUSSEL, G.T., NAPPER, D.H., GILBERT, R.G., Initiator efficiencies in high-conversion bulk polymerizations, *Macromolecules*, 21, 2141-2148, 1988.

SANCHEZ J., MYERS, T., Peroxides and peroxide compounds: organic peroxides, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> ed. Wiley, 18 (1996), Initiators: Free Radical Peroxides, *ibid*, 13, 1996.

SCAIANO, J.C., CONNOLLY, T.J., Reactions of the "stable" nitroxide radical TEMPO. Relevance to "living" free radical polymerizations and autopolymerization of styrene, *Tetrahedron Letters*, 38, (7), 1133-1136, 1997.

SCHMIDT-NAAKE, G, BOTHE, M., Nitroxide-mediated radical polymerization with bisaminoxy compounds as initiators – Controlled biradical polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 208-216, 2004.

SCHULTE, T., KNOOP, C. A., STUDER, A., Nitroxide-mediated living free-radical polymerization of styrene: a systematic study of the variation of the alkoxyamine concentration, *Journal of Polymer Science Part A*, 42, 3342-3351, 2004.

SOLOMON, D. H., RIZZARDO, E., CACIOLI, P., U. S. Pat. (1986). # 4,581,429.

SUYAMA, S., SUGIHARA, Y., WATANABE, Y., NAKAMURA, T., Initiation mechanism for polymerization of styrene and methacrylate with 1,1-bis(t-butylidioxy)cyclohexane, *Polymer Journal*, 24, 9, 971-977, 1992.

TORKELSON, J. M., GRAY, M. K., ZHOU, H., NGUYEN, S. T., Limitations in the synthesis of high molecular weight polymers via nitroxide-mediated controlled radical polymerization: experimental studies, *Macromolecules*, 36, 5792-5797, 2003.

VEREGIN, R. P. N., ODELL, P. G., MICHALAK, L. M., GEORGES, M. K., The pivotal role of excess nitroxide radical in living free radical polymerizations with narrow polydispersity, *Macromolecules*, 29, 2746-2754, 1996a.

VEREGIN, R. P. N., ODELL, P. G., MICHALAK, L. M., GEORGES, M. K., Molecular weight distributions in nitroxide-mediated living free radical polymerization: kinetics of the slow equilibria between growing and dormant chains, *Macromolecules*, 29, 3346-3352, 1996b.

VILLALOBOS, M. A., Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators. M. Sc. Thesis, MacMaster University, Canada, 225, 1989.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A.E., WOOD, P.E., Kinetic model for short-cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators, *Journal of Applied Polymer Science*, 42 (3), 629-641, 1991.

VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A.E., WOOD, P.E., Bulk and suspension polymerization of styrene in the presence of n-pentane. An evaluation of monofunctional and bifunctional Initiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (2), 327-343, 1991.

WIESBROCK, F., HOOGENBOOM, R., SCHUBERT, U.S., Microwave-assisted polymer synthesis: state-of-the-art and future perspectives, *Macromol. Rapid. Commun.*, 25, 1739-1764, 2004.

YASUKAWA, T., MURAKAMI, K., Chain length dependence of termination rate constant: computer experiment of effects on the kinetics of radical polymerization of styrene, *Polymer*, 21, 1423-6, 1980.

ZHANG, M., RAY, H., Modeling of living free-radical polymerization processes I. Batch, semibatch, and continuous tank reactors, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1630-1662, 2002.

# Apêndice A

## Ajuste do parâmetro $k_{h3}$

Na literatura, a maior parte dos autores que realizaram estudos experimentais detalhados envolvendo a polimerização controlada por TEMPO chegou à conclusão de que diversas espécies químicas são detectadas ao se trabalhar em diferentes níveis de concentração inicial de TEMPO e de iniciador, resultantes de reações paralelas entre subprodutos advindos do controlador e do iniciador com aqueles provenientes do monômero estireno (Fukuda e Goto, 1997b; Boutevin e Bertin, 1999; Fischer e Kothe, 2000; El-Aasser et al., 2004). Porém, nesses estudos os mecanismos envolvendo o parâmetro  $k_{h3}$  foram apenas apontados, nunca completamente elucidados, e eram dependentes dessas variáveis operacionais. Assim, diante dessa indefinição alguns autores que realizaram estudos de modelagem propuseram usar um valor fixo para o parâmetro  $k_{h3}$  a qualquer temperatura e outros ajustaram esse valor para diferentes processos, a uma mesma temperatura, não correlacionando alguma observação (Mesa, 2003; Contant, 2007; Belincanta, 2007; Bonilla et al., 2002; Lemoine-Nava et al., 2006).

Sabe-se que o parâmetro cinético é fortemente dependente da temperatura. Todavia, nesse trabalho, bem como em todos os trabalhos de simulação NMRP encontrados na literatura, a tentativa de se propor para o  $k_{h3}$  uma correlação (de Arrhenius) com dependência apenas da temperatura não obteve sucesso. Particularmente, essa constatação pode ser atribuída ao fato de se ter trabalhado com dois níveis de concentração inicial de TEMPO e dois níveis de concentração de iniciador L531 bastante diferentes entre si, além de duas temperaturas, possivelmente gerando reações paralelas específicas para cada caso e não consideradas no mecanismo. Dessa forma, devido à impossibilidade de se adicionar tais mecanismos por não terem sido ainda desvendados, o parâmetro  $k_{h3}$  foi considerado uma pseudo-constante cinética, cujo ajuste foi feito visualmente nas curvas de conversão versus tempo, algumas já mostradas no Capítulo 7. Os valores ajustados para o parâmetro  $k_{h3}$  em todas as condições operacionais estudadas se encontram na Tabela A.1.

Como pode ser observado na Tabela A.1, os valores ajustados de  $k_{h3}$  apresentaram ordens de grandeza de  $10^{-3}$  a  $10^0$ , dentro da faixa daquelas relatadas na literatura (Mesa, 2003; Contant, 2007; Belincanta, 2008; Bonilla et al., 2002; Lemoine-Nava et al., 2006). A reação que envolve a constante  $k_{h3}$  (Equação 4.28) é considerada como aceleradora da polimerização NMRP, uma vez que ao mesmo tempo ela é responsável pela produção de radicais diméricos ( $D\bullet$ ) e pelo

consumo do radical TEMPO ( $\text{NOx}\bullet$ ), causando ambos os fenômenos um aumento na conversão do monômero. Sendo assim, resolveu-se avaliar o valor da taxa média dessa reação ( $R_M$ ) dada pela Equação A.1.

$$-R_M = kh3_{aj}[D][\text{NOx}\bullet] \quad (\text{A.1})$$

onde o valor de  $kh3_{aj}$  corresponde àquele ajustado visualmente nas curvas experimentais, e as concentrações de dímero  $[D]$  e  $[\text{NOx}\bullet]$  foram obtidas pelos resultados de simulação para cada condição reacional.

Tabela A.1: Valores de  $kh3_{aj}$  ajustados e taxa de reação  $R_M$  para diferentes condições reacionais

Condições de reação	$kh3_{aj} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$-R_M (\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1})$
C+, R-, T+	$7,0 \times 10^0$	$3,16 \times 10^{-5}$
C+, R-, T-	$1,0 \times 10^0$	$1,00 \times 10^{-6}$
C-, R-, T+	$1,5 \times 10^0$	$2,89 \times 10^{-6}$
C0, R0, T0	$5,0 \times 10^{-1}$	$2,31 \times 10^{-6}$
C-, R+, T+	$2,5 \times 10^{-1}$	$2,29 \times 10^{-6}$
C-, R-, T-	$7,0 \times 10^{-1}$	$2,08 \times 10^{-6}$
C+, R+, T+	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-6}$
C-, R+, T-	$1,0 \times 10^{-1}$	$1,18 \times 10^{-6}$
C+, R+, T-	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-6}$

Ao se comparar os valores das taxas médias  $R_M$  obtidas na Tabela acima com os valores de conversão dos resultados experimentais (Figura A.1), nota-se que elas estão relacionadas, ou seja, quanto maior a conversão, maior foi a taxa  $R_M$  decorrente do ajuste do modelo. Dessa forma, garantiu-se que foi preservada a função de reação determinante da conversão, tida pela Equação 4.28, no ajuste do parâmetro  $kh3$ .

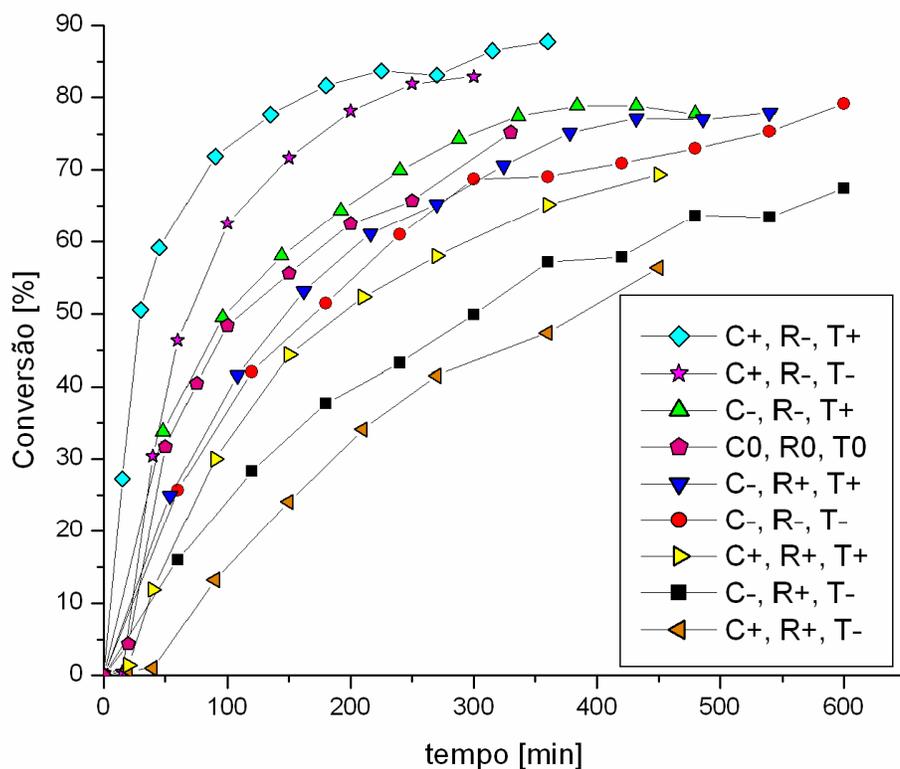


Figura A.1 Conversão vs. tempo para todas as condições experimentais usando o iniciador L531 (os pontos foram ligados apenas para evidenciar o perfil obtido experimentalmente)

Como foi constatado que os valores ajustados de  $kh_3$  são fortemente dependentes dos níveis das condições reacionais empregadas, propôs-se um modelo de interação entre essas variáveis, como mostra a Equação A.2, capaz de prever 100% dos valores de  $kh_3$  ajustados, exceto para o ponto central (C0, R0, T0). Vale salientar que o único propósito dessa equação é de ser utilizada somente no programa referente à simulação da polimerização controlada por TEMPO usando o iniciador difuncional L531, dentro das condições reacionais usadas, não sendo aconselhada a sua aplicação em outros casos.

$$\begin{aligned}
 kh_{3_{aj}} = & 1,3206 + 0,6831 C - 1,2293 R + 0,8694 T - 0,7669 C R \\
 & + 0,6318 C T - 0,8306 R T - 0,6681 C R T
 \end{aligned}
 \tag{A.2}$$

Onde C, R e T assumem valores de -1 ou +1.