



MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DE ORIGEM
RENOVÁVEL VIA CCTP E NMRP

Marília Caroline Cavalcante de Sá

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr

Rio de Janeiro
Setembro de 2022

MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DE ORIGEM
RENOVÁVEL VIA CCTP E NMRP

Marília Caroline Cavalcante de Sá

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr

Aprovada por: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto
Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior.
Prof. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Prof. Márcio Nele de Souza
Prof. Amanda Lemette Teixeira Brandão

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2022

Sá, Marília Caroline Cavalcante de

Modelagem da Polimerização de Monômeros de Origem Renovável via CCTP e NMRP/Marília Caroline Cavalcante de Sá. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

xxiii, 206 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 180 – 206.

1. Modelagem. 2. Polimerização. 3. Monômero renovável. 4. Estimação de parâmetros. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico este trabalho a minha mãe
Maura Cavalcante, a primeira
pessoa que me inspirou e me
incentivou a seguir na carreira
acadêmica, e ao Sr Ênio (in
memoriam), que foi como um pai
para mim aqui no Rio.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por cuidar sempre de mim e me manter firme no meu caminho. A fé que às vezes me falta foi preenchida pelas orações dos que me amam, e o Senhor conhece o meu coração.

Agradeço imensamente a minha família, pois sem ela não chegaria até aqui. Apesar da distância física que nos separa, o apoio e a torcida dos meus pais, dos meus irmãos, dos meus sobrinhos, dos meus tios, da minha avó, foram cruciais na minha jornada. Muitas vezes, foi muito difícil dividir a vida à distância, especialmente o crescimento dos sobrinhos, mas a minha família já sabia desde o início que eu seria cientista quando crescesse. Muito disso foi graças a minha mãe, que me levava com ela, ainda muito pequena, para a convivência no ambiente acadêmico, seja na sala de aula ou na sala dos professores. Eu adorava muito aquilo e essa experiência, sem dúvidas, foi fundamental para que eu me tornasse ávida por livros de literatura e revistas com matérias científicas ainda muito criança. Hoje minha mãe reclama porque estou longe dela, mas ela sabe que não tinha como ser diferente.

Agradeço também ao Sr. Ênio (*in memoriam*), que foi meu pai nas terras cariocas, sempre me dando suporte e apoio pra o que eu precisasse. Muitas vezes, saber que eu podia contar com o apoio de Sr. Ênio era o suficiente para me deixar tranquila, me dava a sensação de pertencimento que só a família pode nos oferecer.

Agradeço a meu esposo Pedro Carvalho pelo companheirismo e paciência durante esse tempo, especialmente no período da escrita da tese, quando, muitas vezes, não pude lhe dedicar tempo e atenção. Agradeço pelas vezes em que pude dividir as angústias e medos, e ouvir como resposta palavras sinceras de apoio. Mesmo assistindo espantado às muitas horas ininterruptas que passei sentada na frente do computador, estudando, Pedro decidiu também seguir a carreira acadêmica. Nunca vi ninguém ver o sofrimento alheio e pensar: eu quero isso pra mim também. De toda forma, fico muito feliz por ter servido de inspiração.

Agradeço a meus amigos, que são meus irmãos no Rio: Rafa, Neves, Sérgio e Léo. Sem vocês, essa jornada não teria graça nenhuma, e com certeza teria sido muito mais difícil chegar ao fim. Agradeço também aos amigos que fiz durante esses longos anos, seja durante as disciplinas, nos corredores da universidade, na G130, nos projetos com a Petrobras, ou no coral da Coppe. Um agradecimento especial a Afra, Letícia, Bruna,

Fellipe, Laura, Nayher, Reinaldo, Gomide, e tantos outros, que compartilharam comigo momentos memoráveis.

Agradeço aos parceiros que me ajudaram a desenvolver este trabalho, aos técnicos e colegas dos laboratórios I140 e Engepol, em especial a Laura e a José Roberto, pela parceria no desenvolvimento dos experimentos e pelas conversas nas longas horas de reação. Agradeço, ainda, aos parceiros do Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA, Saltillo, México), Térésa Córdova e Prof. Dr. Ramón León Díaz, pelo compartilhamento de suas experiências e conhecimento, ao longo dessa parceria que tem gerado grandes frutos.

Finalmente, meus mais sinceros agradecimentos aos mestres Zé Carlos e Príamo, pelos conselhos e orientações, e pelo compartilhamento do conhecimento, sem os quais eu não conseguiria chegar até aqui. Ao Zé, um agradecimento especial por ter acreditado no meu potencial, oferecendo oportunidades que me fizeram crescer muito, tanto no âmbito profissional como pessoal. Sem dúvidas, o maior ensinamento que levo dessa experiência de muitos anos de convivência com o Zé é a preocupação com os seus alunos e a sua dedicação para fazê-los se desenvolverem e crescerem, sem perder de vista a humanidade na sua tarefa de orientar.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS DE ORIGEM RENOVÁVEL VIA CCTP E NMRP

Marília Caroline Cavalcante de Sá

Setembro/2022

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr

Programa: Engenharia Química

A busca por uma sociedade mais sustentável, visando à preservação do meio ambiente, promoveu a procura por fontes alternativas aos materiais petroquímicos. Neste contexto, os monômeros de origem renovável β -mirceno e *trans*- β -farneceno merecem destaque, pois têm sido amplamente estudados e apresentam muitas aplicações, que vão desde a área biomédica até o setor automobilístico, incluindo a produção de homopolímeros e copolímeros. No entanto, o conhecimento sobre os mecanismos cinéticos envolvidos nas polimerizações desses monômeros é bastante escasso, de tal forma que é imperativa a necessidade de desenvolver estudos que esclareçam os fenômenos que ocorrem nessas reações. Neste sentido, o presente trabalho desenvolve uma pesquisa inovadora, propondo mecanismos cinéticos que descrevem as polimerizações de β -mirceno e *trans*- β -farneceno, bem como a copolimerização de β -mirceno e estireno, utilizando diferentes técnicas de polimerização, com foco nas polimerizações vivas/controladas. Além disso, são desenvolvidos modelos para as polimerizações de isopreno via Polimerização por Transferência de Cadeia Coordenativa (CCTP) e estireno via Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido (NMRP). Para tanto, são realizadas reações em diferentes condições experimentais, assim como a estimação dos parâmetros cinéticos das etapas mecanísticas envolvidas, a fim de validar os modelos propostos. Ainda, é feita a reconciliação da quantidade de alumínio utilizado como agente de transferência de cadeia nas reações por coordenação. Os modelos desenvolvidos descreveram os dados experimentais de conversão de monômero e massas molares médias de maneira satisfatória nos diferentes cenários analisados.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MODELLING OF RENEWABLE MONOMERS POLYMERIZATION BY CCTP AND NMRP

Marília Caroline Cavalcante de Sá

September/2022

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Jr

Department: Chemical Engineering

The search for a more sustainable society aiming at the preservation of environment promoted the search for alternative feedstocks, to replace the traditional petrochemical materials. In this context, the renewable monomers β -myrcene and *trans*- β -farnecene stand out as they have been widely studied and find many applications, ranging from the biomedical area to the automotive sector, including the production of homopolymers and copolymers. However, knowledge about the kinetic mechanisms involved in these polymerizations is quite scarce. So, it is imperative to develop studies that can clarify kinetic phenomena that occur in these reactions. In this sense, the present work develops innovative research, proposing kinetic mechanisms that describe the polymerizations of β -myrcene and *trans*- β -farnesene, as well as the copolymerization of β -myrcene and styrene, using different polymerization techniques based on live/controlled polymerizations. In addition, models are developed for isoprene polymerization via Coordinative Chain Transfer Polymerization (CCTP) and styrene polymerization via Nitroxide Mediated Radicalar Polymerization (NMRP). Therefore, reactions are carried out under different experimental conditions, and the kinetic parameters of the involved mechanistic steps are estimated in order to validate the proposed models. Besides, the amount of aluminum used as a chain transfer agent in the coordination reactions was reconciled. It is shown that the developed models can describe the experimental data of monomer conversion and average molar masses appropriately in the different analyzed scenarios.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xxi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 Polimerização Radicalar Controlada	7
2.1.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (ATRP) . .	9
2.1.2 Polimerização Radicalar por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT)	10
2.1.3 Polimerização Radicalar por Radical Livre Estável (SFRP)	12
2.1.3.1 Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido (NMRP) 12	
2.1.3.1.1 Nitróxidos	13
2.1.3.1.2 Aspectos cinéticos	15
2.1.3.1.3 Tipos de polimerização via NMRP	17
2.2 Polimerização por Coordenação	20
2.2.1 Sistemas Ziegler-Natta	21
2.2.2 Catalisadores de Neodímio	22
2.3 Polimerização por Transferência de Cadeia Coordenativa	23
2.4 Monômeros Renováveis	26
2.4.1 β -Mirceno	27
2.4.2 <i>trans</i> - β -Farneceno	34
2.5 Conclusões Finais	39
3 Metodologia	42
3.1 Procedimento Experimental	42
3.1.1 Polimerização por Coordenação	42
3.1.1.1 Materiais e Equipamentos	42
3.1.1.2 Sistema Catalítico	43
3.1.1.3 Procedimento de Polimerização	44

3.1.2	Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido	45
3.1.2.1	Materiais e Equipamentos	45
3.1.2.2	Procedimento de Polimerização	46
3.1.3	Caracterização	47
3.1.3.1	Gravimetria	47
3.1.3.2	Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	47
3.1.3.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	48
3.2	Modelagem	48
3.2.1	Mecanismo Cinético da Polimerização por Coordenação	49
3.2.1.1	Isopreno	51
3.2.1.2	β -mirceno	53
3.2.1.3	<i>Trans</i> - β -farneceno	55
3.2.2	Mecanismo Cinético da Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido	57
3.2.2.1	Polimerização de estireno via NMRP	58
3.2.3	Copolimerização de estireno e β -Mirceno	60
3.3	Método Numérico	63
3.4	Estimação de Parâmetros	63
3.4.1	Função Objetivo	64
3.4.2	Procedimento de Estimação	64
3.4.2.1	Polimerização de Isopreno via CCTP	66
3.4.2.2	Polimerização por Coordenação de β -Mirceno	66
3.4.2.3	Polimerização por Coordenação de <i>Trans</i> - β -Farneceno	67
3.4.2.4	Polimerização Radicalar de Estireno Mediada por Nitróxido	67
3.4.2.5	Copolimerização Radicalar de Estireno e β -Mirceno	68
3.4.3	Interpretação Estatística dos Resultados	68
3.4.3.1	Qualidade dos Parâmetros	68
3.4.3.2	Qualidade das Previsões do Modelo	70
4	Polimerização de Isopreno por Transferência de Cadeia Coordenativa	72
4.1	Introdução	72
4.2	Resultados e discussão	75
4.2.1	Análises da influência de variáveis na polimerização de isopreno via CCTP	75
4.2.1.1	Efeito da temperatura de polimerização	77
4.2.1.2	Efeito de n_{Nd} e da razão n_M/n_{Nd}	78
4.2.1.3	Efeito da razão n_{Al}/n_{Nd}	78

4.2.1.4	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	81
4.2.2	Estudo cinético da polimerização de isopreno via CCTP	84
4.2.2.1	Dependência de M_n com a conversão	85
4.2.2.2	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	86
4.2.3	Análise dos efeitos das variáveis na cinética da polimerização de isopreno via CCTP	88
4.2.3.1	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	90
4.2.4	Simulação dos efeitos das variáveis	96
4.3	Conclusões Finais	99
5	Polimerização por Coordenação de β-Mirceno	101
5.1	Introdução	101
5.2	Resultados e discussão	105
5.2.1	Polimerização de β -Mircene por Transferência de Cadeia Coordenativa	105
5.2.1.1	Efeito da temperatura de polimerização	106
5.2.1.2	Efeito das concentrações iniciais	107
5.2.1.3	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	111
5.2.2	Estudo cinético da polimerização por coordenação de β -mirceno .	113
5.2.2.1	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	115
5.2.3	Análise dos efeitos das variáveis na polimerização por coordenação de β -mirceno	118
5.2.3.1	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	121
5.3	Conclusões Finais	125
6	Polimerização por Coordenação de β-Farneceno	128
6.1	Introdução	128
6.2	Resultados e Discussões	129
6.2.1	Análise da influência de variáveis na polimerização por coordenação de β -farneceno	129
6.2.1.1	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	135
6.3	Conclusões Finais	140

7	Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido de Estireno	142
7.1	Introdução	142
7.2	Resultados e Discussão	144
7.2.1	Análise da influência das variáveis na polimerização de estireno via NMRP	144
7.2.1.1	Comparação entre resultados simulados e dados experimentais	148
7.3	Conclusões Finais	152
8	Polimerização Radicalar de β-mirceno e Copolimerização de β-mirceno e Estireno	156
8.1	Introdução	156
8.2	Resultados e Discussão	157
8.2.1	Homopolimerização Radicalar de β -Mirceno	157
8.2.2	Copolimerização Radicalar de β -mirceno e Estireno	160
8.2.2.1	Copolimerização em solução	161
8.2.2.2	Copolimerização em massa	162
8.2.3	Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido de β -mirceno	169
8.2.3.1	Copolimerização Radicalar Mediada por Nitróxido de β -mirceno e Estireno	171
8.3	Conclusões Finais	173
9	Considerações Finais	176
9.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	178

Lista de Figuras

2.1	Reações reversíveis de captura e descaptura dos sistemas CRP.	9
2.2	Mecanismo de reação da polimerização radicalar controlada via RAFT (adaptado de MOAD <i>et al.</i> (2012)).	11
2.3	Decomposição térmica da molécula de TEMPO (Adaptado de ODIAN (2004)).	13
2.4	Estruturas mesoméricas dos nitróxidos (adaptado de NICOLAS <i>et al.</i> (2013)).	13
2.5	Estruturas de algumas alcoxiaminas: (a) TEMPO e (b) Nitróxido de Di-tert-butila.	14
2.6	Equilíbrio de captura e descaptura em uma reação do tipo NMRP. Iniciação bimolecular (a) e iniciação monomolecular (b) (adaptado de LÓPEZ (2014)).	14
2.7	Mecanismos competitivos na polimerização por transferência de cadeia coordenativa: propagação e transferência de cadeia reversível.	25
2.8	Representação esquemática da produção de mirceno a partir de β -pineno.	27
2.9	Unidades repetidas em polimircenos (adaptado de ZHAO and SCHLAAD (2013)).	28
2.10	Unidades repetidas em polifarnecenos (adaptado de YOO and HENNING (2017)).	35
3.1	Componentes do sistema catalítico utilizado neste trabalho.	44
3.2	Representação esquemática do equipamento utilizado nas polimerizações por coordenação.	45
3.3	Sistemas reacionais adotados nas polimerizações via radicais livres e NMRP.	46
3.4	Mecanismo proposto para descrever a polimerização por transferência de cadeia coordenativa: (1) ativação de sítio; (2) iniciação de cadeia; (3) propagação de cadeia; (4) transferência de cadeia para CTA; (5) transferência de cadeia reversível.	50

4.1	Variação da conversão de monômero e do índice de polidispersão ao longo do tempo para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.	76
4.2	Variação das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.	77
4.3	Dependência de M_n da razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 500$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.	79
4.4	Dependência de p_{exp} de n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas, n_{Nd} e n_M/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.	80
4.5	Comparação entre a concentração experimental de DIBAH e os valores de CTA reconciliados, para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.	80
4.6	Dependência de CTA(%) da razão n_{Al}/n_{Nd} , para diferentes temperaturas, n_{Nd} e n_M/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.	81
4.7	Comparação entre valores experimentais e preditos: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero, para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL. (MP = predições do modelo, MCI = intervalo de confiança do modelo)	82
4.8	Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 4.1. Os pontos vermelhos representam os valores dos parâmetros estimados.	84
4.9	Dinâmica da polimerização de isopreno via CCTP: (a) conversão de monômero; (b) massa molar média mássica e (c) índice de polidispersão, ao longo do tempo de polimerização. $T = 70$ °C, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180$ mL. (ED = dado experimental)	85
4.10	Dinâmica da polimerização de isopreno via CCTP: (a) massa molar média numérica experimental e teórica, e (b) número de cadeias geradas por espécie Nd. $T = 70$ °C, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180$ mL. (ED = dado experimental)	85
4.11	Dependência de M_n com a conversão de isopreno. $T = 70$ °C, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180$ mL.	86

4.12 Dinâmica da polimerização de isopreno via CCTP: (a) massa molar média mássica, (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180\text{ mL}$. (PR = regressão polinomial, MP = predição do modelo, MCI = intervalo de confiança do modelo, ED = dado experimental)	86
4.13 Região de confiança dos parâmetros Θ_p e Θ_x . Reação: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180\text{ mL}$. O ponto vermelho representa os valores dos parâmetros estimados.	87
4.14 Evolução da conversão de monômero e das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a,d,g) $n_{Nd} = 9.60 \times 10^{-4}\text{ mol}$; (b,e,h) $n_{Nd} = 4.78 \times 10^{-4}\text{ mol}$ and (c,f,i) $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}\text{ mol}$. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	89
4.15 Evolução do índice de polidispersão ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a) $n_{Nd} = 9.60 \times 10^{-4}\text{ mol}$; (b) $n_{Nd} = 4.78 \times 10^{-4}\text{ mol}$ and (c) $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}\text{ mol}$. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	89
4.16 Evolução do número de cadeia formada por sítio ativo ao longo do tempo, para diferentes temperaturas: (a) $n_{Nd} = 9.60 \times 10^{-4}\text{ mol}$; (b) $n_{Nd} = 4.78 \times 10^{-4}\text{ mol}$ e (c) $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}\text{ mol}$. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	90
4.17 Dependência de p_{exp} com n_M/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	90
4.18 Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais apresentadas na Tabela 4.5. (MP = predições do modelo, MCI = intervalo de confiança do modelo, ED = dado experimental)	92
4.19 Comparação entre DIBAH experimental e CTA reconciliado para as diferentes condições reacionais apresentadas na Tabela 4.5. (ED - Dado experimental, RD - Dado reconciliado)	93
4.20 Dependência de $CTA(\%)$ com a razão n_M/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	93
4.21 Dependência de $-\ln(1 - x)$ com o tempo de polimerização: (a,b) dado experimental e (c,d) predição do modelo. $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	94
4.22 Comparação entre dado experimental e calculado: (a) distribuição de massa molar e (b) número de cadeias poliméricas. Reação: IP1.2 ₁ no instante final da polimerização (40 minutos).	95
4.23 Regiões de confiança para cada par de parâmetros do modelo estimados nas diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 4.5.	95

4.24	Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes temperaturas: (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_M/n_{Nd} = 146$ e $V = 143.10$ mL.	97
4.25	Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes razões n_{Al}/n_{Nd} : (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 146$, $T = 70^\circ C$ e $V = 143.10$ mL.	97
4.26	Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes razões n_M/n_{Nd} : (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $T = 70^\circ C$ e $V = 143.10$ mL.	98
4.27	Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes n_{Nd} : (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_M/n_{Nd} = 146$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $T = 70^\circ C$ e $V = 143.10$ mL.	99
5.1	Conversão de monômero e índice de polidispersão para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.	106
5.2	Massa molar média numérica e massa molar média mássica para as diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.	107
5.3	Dependência de M_n com a razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 150$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	108
5.4	Dependência de p_{exp} com a razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 150$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	109
5.5	Comparação entre concentração de DIBAH experimental e os valores reconciliados de CTA, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1. (ED = dado experimental, RE = reconciliado)	110
5.6	Dependência de $CTA(\%)$ da razão n_{Al}/n_{Nd} , para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.	110
5.7	Comparação entre valores experimentais e calculados: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero, para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1. (ED = dado experimental, MP = predição do modelo)	111
5.8	Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.	113

5.9	Dinâmica da polimerização por coordenação de mirceno: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica; (c) conversão de monômero e (c) índice de polidispersão, ao longo do tempo de polymerização. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$. (ED = dado experimental)	114
5.10	Estudo cinético da polimerização por coordenação de mirceno: (a) dependência de M_n da conversão de monômero e (b) perfis de número de cadeias geradas por sítio e de $\ln(1 - x)$ ao longo do tempo. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 1.15 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 150$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 25$. (ED = dado experimental, LR = regressão linear)	115
5.11	Dinâmica da polimerização por coordenação de mirceno: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$. (PR = regressão polinomial, MP = predição do model, ED = dado experimental)	115
5.12	Região de confiança dos parâmetros Θ_p , Θ_x e Θ_d . $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	117
5.13	Evolução da conversão de monômero e das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturass: (a,d,g) $n_{Nd} = 4.60 \times 10^{-4}\text{ mol}$; (b,e,h) $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}\text{ mol}$ e (c,f,i) $n_{Nd} = 9.17 \times 10^{-4}\text{ mol}$. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	119
5.14	Evolução do índice de polidispersão ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a) $n_{Nd} = 4.60 \times 10^{-4}\text{ mol}$; (b) $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}\text{ mol}$ e (c) $n_{Nd} = 9.17 \times 10^{-4}\text{ mol}$. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	120
5.15	Dependência de $-\ln(1 - x)$ do tempo de polimerização: (a) $n_M/n_{Nd} = 250$, (b) $n_M/n_{Nd} = 476$ e (c) $n_M/n_{Nd} = 137$. $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	120
5.16	Evolução da conversão de monômero e das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a,d,g) $n_{Nd} = 4.60 \times 10^{-4}\text{ mol}$; (b,e,h) $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}\text{ mol}$ e (c,f,i) $n_{Nd} = 9.17 \times 10^{-3}\text{ mol}$. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	122
5.17	Comparação entre valores de DIBAH experimental e reconciliado para as diferentes condições reacionais presentes na Tabela 5.5. (ED - dado experimental, RD - dato reconciliado)	123
5.18	Dependência de $CTA(\%)$ da razão n_M/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$	123
5.19	Regiões de confiança dos pares de parâmetros cinéticos estimados para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.5.	124

5.20	Comparação entre distribuição de massa molar experimental e calculada usando: (a) Modelo I, (b) Modelo II e (c) Modelo III.	125
6.1	Conversão de monômero e índice de polidispersão do polifarneceno obtido nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1.	131
6.2	Massa molar média numérica e massa molar média mássica do polifarneceno obtido nas diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1.	132
6.3	Dependência de M_n da razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 150$	132
6.4	Dinâmica da polimerização por coordenação de farneceno do experimento FA ₁ : (a) conversão de monômero; (b) índice de polidispersão; (c) massa molar média mássica e (d) massa molar média numérica. (PR = regressão polinomial, ED = dado experimental).	133
6.5	Distribuição de massa molar da polimerização por coordenação de farneceno FA ₁ , ao longo do tempo.	134
6.6	Estudo cinético da polimerização por coordenação de farneceno FA ₁ : (a) dependência de Mn da conversão de monômero e (b) perfil de $\ln(1 - x)$ ao longo do tempo. (LR = regressão linear, ED = dado experimental) . . .	134
6.7	Comparação entre valores experimentais e calculados: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero, para as condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1. (MP = predição do modelo)	136
6.8	Comparação entre concentração de DIBAH experimental e os valores reconciliados de CTA, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1. (ED = dado experimental, RE = reconciliado)	137
6.9	Região de confiança para o par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1.	138
6.10	Dependência de CTA(%) da razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} e n_M/n_{Nd}	138
6.11	Comparação entre distribuição de massa molar experimental e calculada nas condições experimentais: (a) F1(60°C) e (b) FA ₁ (45min).	139
7.1	Conversão de monômero obtida a partir das polimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições da Tabela 7.1: (a) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$	146
7.2	Dados medidos das polimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições da Tabela 7.1: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar numérica e (c) índice de polidispersão.	147

7.3	Perfil de $-\ln(1 - x)$ ao longo do tempo para as polimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições da Tabela 7.1: (a) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$	147
7.4	Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais apresentadas na Tabela 7.1. (MP = predições do modelo, ED = dado experimental).	150
7.5	Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.	152
7.6	Comparação entre valores preditos pelo modelo e dados experimentais da conversão de monômero e distribuição de massa molar, para os experimentos em que $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$	153
7.7	Comparação entre valores preditos pelo modelo e dados experimentais da conversão de monômero e distribuição de massa molar, para os experimentos em que $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$	154
7.8	Comparação entre valores preditos pelo modelo e dados experimentais da conversão de monômero e distribuição de massa molar, para os experimentos em que $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$	155
8.1	Perfis de conversão de monômero ao longo do tempo obtidos nas polimerizações de β -mirceno em massa, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 8.1.	158
8.2	Comparação entre os perfis de conversão de monômero obtidos nas polimerizações de β -mirceno via radicais livres, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 8.1. (MY = β -mirceno usado conforme recebido, MY _{destilado} = β -mirceno destilado)	159
8.3	Conversão de monômero e distribuição de massa molar das copolimerizações de estireno e β -mirceno em solução.	162
8.4	Perfis de conversão de monômero e distribuições de massa molar no tempo final das copolimerizações de estireno e β -mirceno em massa: (a,b) sem iniciador e (c,d) com iniciador.	163
8.5	Dados experimentais de massas molares médias e índice de polidispersão do copolímero de estireno e β -mirceno em massa.	164
8.6	^1H -RMN da reação ST/MY _{M-100}	165
8.7	Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais das copolimerizações radiculares de estireno e β -mirceno em massa. (MP = predições do modelo, ED = dado experimental).	167

8.8	Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas copolimerizações em massa de estireno e β -mirceno, sem Θ_{tc} e Θ_{tm}	168
8.9	Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais das copolimerizações radiculares de estireno e β -mirceno em massa, sem Θ_{tc} e Θ_{tm} . (MP = predições do modelo, ED = dado experimental).	168
8.10	Conversão de monômero das polimerizações de β -mirceno via NMRP nas condições experimentais apresentadas na Tabela 8.7: (a,d) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b,e) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c,f) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$	170
8.11	Conversão das copolimerizações de β -mirceno e estireno via NMRP: (a) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$	172

Lista de Tabelas

3.1	Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização de isopreno via CCTP.	52
3.2	Mecanismos cinéticos propostos para descrever as polimerizações por coordenação de β -mirceno.	54
3.3	Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização por coordenação de <i>trans</i> - β -farneceno.	56
3.4	Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização radicalar de estireno mediada por nitróxido.	58
3.5	Pseudo-homopolimerização proposta para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa (70/30 m/m).	61
3.6	Parâmetros estimados dos modelos de polimerização por coordenação de β -mirceno.	67
3.7	Parâmetros estimados dos modelos de polimerização de estireno via NMRP.	67
3.8	Parâmetros cinéticos da pseudo-homopolimerização de estireno e β -mirceno em massa.	68
4.1	Condições experimentais da polimerização de isopreno via CCTP ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL).	75
4.2	Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização de isopreno via CCTP.	81
4.3	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para as polimerizações de isopreno via CCTP realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 4.1.	83
4.4	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.87, estimados para a reação de isopreno via CCTP. $T = 70$ °C, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180$ mL.	87
4.5	Condições experimentais da polimerização de isopreno via CCTP ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$).	88
4.6	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para a polimerização de isopreno via CCTP em diferentes condições experimentais. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	96

5.1	Condições experimentais das polimerizações de mirceno por transferência de cadeia coordenativa ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$).	105
5.2	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para as reações de mirceno via CCTP, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.	112
5.3	Mecanismo cinético proposto para descrever as polimerizações por coordenação de β -mirceno.	116
5.4	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.87, estimados da reação de polimerização por coordenação de β -mirceno. $T = 70^{\circ}C$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$	116
5.5	Condições experimentais das polimerizações por coordenação de mirceno ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$).	118
5.6	Mecanismo cinético proposto para descrever as polimerizações por coordenação de β -mirceno.	121
5.7	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para a polimerização por coordenação de mirceno para as diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 5.5.	124
6.1	Condições experimentais das polimerizações por coordenação de β -farneceno ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$).	130
6.2	Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização por coordenação de <i>trans</i> - β -farneceno.	135
6.3	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.87, estimados das polimerizações por coordenação de β -farneceno realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1	137
7.1	Condições experimentais das homopolimerizações de estireno via NMRP em solução de tolueno (80/20 m/m). ($V = 24$ mL)	145
7.2	Parâmetros cinéticos de referência da homopolimerização de estireno via NMRP ($R = 1.987$ cal g mol ⁻¹ K ⁻¹).	148
7.3	Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização radicalar de estireno mediada por nitróxido.	149
7.4	Parâmetros cinéticos, conforme Equações 3.83 e 3.88, estimados para as homopolimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.	150
7.5	Matriz de correlação dos parâmetros cinéticos estimados para as homopolimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.	151

8.1	Condições experimentais das homopolimerização de β -mirceno em massa via radicais livres ($V = 18$ mL, BPO = 0.5 % m/m)	158
8.2	Condições experimentais das copolimerizações de estireno e β -mirceno em massa e em solução de tolueno (40/60 m/m). ($V = 18$ mL, $[ST]_0/[MY]_0 = 70/30$ m/m e $t = 4$ horas).	161
8.3	Massas molares médias e índice de polidispersão dos copolímeros de estireno e β -mirceno obtidos nas polimerizações em solução.	162
8.4	Pseudo-homopolimerização proposta para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa (70/30 m/m).	166
8.5	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.88, estimados para as copolimerizações de estireno e β -mirceno via radicais livres em massa.	166
8.6	Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.88, estimados para as copolimerizações de estireno e β -mirceno via radicais livres em massa, sem Θ_{tc} e Θ_{tm}	167
8.7	Condições experimentais das homopolimerizações de β -mirceno via NMRP em massa. ($V = 18$ mL, BPO = 0.5 % m/m)	169
8.8	Condições experimentais das comopolimerizações de estireno e β -mirceno em massa (70/30 m/m) via NMRP . ($V = 18$ mL)	172

Capítulo 1

Introdução

É evidente nos últimos anos a crescente preocupação da sociedade com a dependência dos materiais petroquímicos, devido à poluição associada à emissão de CO₂ provocada por esses materiais; por razões econômicas, em decorrência do esgotamento das reservas petrolíferas; e por questões geradas pela instabilidade política das áreas onde os recursos fósseis são mais abundantes. Por esses motivos e pelo iminente esgotamento de diversos outros recursos naturais, um dos problemas urgentes para gerações futuras é a criação de uma sociedade sustentável e que utilize materiais sustentáveis. Por definição, materiais sustentáveis são aqueles que exercem baixo impacto na sociedade, na economia e no meio ambiente, promovendo a harmonia entre os seres humanos e a natureza de forma acessível e preservando a Terra e seus recursos (HOLMBERG *et al.*, 2014). Neste contexto, podem ser citados os polímeros sustentáveis ou polímeros verdes, que são materiais derivados diretamente de recursos naturais, como microorganismos, plantas ou árvores, ou materiais sintéticos produzidos a partir de recursos renováveis, tais como óleos vegetais, açúcares, resinas, proteínas e ácidos graxos, dentre outros (HERNANDEZ *et al.*, 2014).

Desde antes de Cristo, a humanidade já utilizava polímeros de origem natural no seu dia-a-dia, incluindo peles de animais, fibras vegetais, seda, lã e algodão. Em 1220, utilizava-se uma resina secretada pelo besouro asiático, chamada goma-laca, como pigmento para pinturas (HERNANDEZ *et al.*, 2014). Alguns séculos depois, François Freneau investigou as propriedades da borracha natural produzida pelas árvores indígenas da África do Sul, cuja destilação, em 1860, levou à descoberta do isopreno pelo químico inglês Greville Williams. Dez anos depois, John Wesley Hyatt inventou a celulóide, o primeiro material termoplástico, originado a partir da combinação de cânfora e nitrato de celulose, amplamente utilizado para a produção de itens moldados, como substituinte do marfim e para a confecção de fotografias e filmes (ELLIOTT, 2005).

No início do século XX, ocorreram algumas descobertas importantes na área de polímeros, tais como a invenção do celofane derivado da celulose, feito pelo químico suíço Jacques E. Brandenberger, e a criação do rayon (HERNANDEZ *et al.*, 2014). No entanto, estes materiais eram caros para o consumo diário, de maneira que, somente com o ad-

vento das técnicas modernas de refino de petróleo, tornou-se possível produzir de forma econômica e eficaz diferentes moléculas capazes de gerar polímeros, o que fez com que a produção desses materiais aumentasse drasticamente e seu uso passasse a ser acessível e massivo. Essa mudança de cenário resultou no crescimento da produção de polímero e no aumento do número de tipos de polímeros disponíveis comercialmente. Por exemplo, materiais que tinham origem natural passaram também a ser sintetizados a partir de fontes petroquímicas, como feito até hoje.

Estima-se que aproximadamente 8 a 10 % da produção mundial de combustível fóssil são destinados à produção de polímero, chegando à impressionante marca de 359 milhões de toneladas de plásticos produzidos em 2018 (SHANMUGAM *et al.*, 2020). Em contrapartida, embora a demanda por polímero renovável esteja crescendo 19 % ao ano, com consumo previsto de 1 milhão de toneladas em 2017, este tipo de polímero representa menos de 1 % da produção mundial, devendo manter-se assim até 2022 (MOHAN, 2013). Isto ocorre porque, a despeito dos avanços tecnológicos alcançados na área de produção de polímeros renováveis, os processos requerem redução de custo e isolamento das moléculas com alto grau de pureza. Como exemplos, pode ser citada a deslignificação da celulose, que é um processo poluente e dispendioso (SINGH *et al.*, 2014), e a remoção de proteína da borracha natural, cujo produto invariavelmente contém resíduos de proteínas, lipídios, entre outros bioativos, que impossibilitam o uso dessa borracha em diversas aplicações médicas e alimentícias (JACOB *et al.*, 1993).

Uma alternativa eficiente para suplantiar esses problemas é o uso de monômeros de origem natural, que podem ser extraídos por processos de purificação muito mais simples do que os processos aos quais são submetidos os polímeros naturais (BAUER *et al.*, 2017). Além disso, diferentemente dos polímeros naturais, que apresentam limitações decorrentes das restrições de funcionalização do polímero, os polímeros sintetizados a partir de monômeros naturais oferecem possibilidade de funcionalização e geração de uma arquitetura molecular mais precisa, permitindo não somente que se exerça melhor controle sobre as distribuições de massas molares, mas também uma relação bem definida entre a microestrutura macromolecular e as propriedades físicas e químicas do material final (NADDEO *et al.*, 2017).

Contudo, com exceção do sucesso no processo de produção em larga escala de poli(ácido láctico) (PLA), desenvolvido pela NatureWorks a partir da fermentação de milho (VINK *et al.*, 2004), que deu maior visibilidade à causa dos polímeros renováveis, o atual *status* destes materiais no mundo ainda está muito aquém do almejado. Tendo em vista que os processos de obtenção de monômeros naturais requerem muitas etapas de purificação e de reação, a produção da maioria desses monômeros é ainda inviável em larga escala, além do fato de que esses polímeros apresentam desempenho inferior aos polímeros de origem petroquímica em muitas aplicações (LEI *et al.*, 2018). Um exemplo disso é o próprio PLA que, embora tenha permitido a redução do custo de produção (pas-

sou de 15 a 20 vezes o custo de produção de poli(tereftalato de etileno) (PET) para 15 a 25 % de sobretaxa sobre o seu valor), apresenta baixa temperatura de transição vítrea (55-60°C) e degradabilidade confiável limitada às condições rigorosas de compostagem industrial (MILLER, 2013). Outra importante desvantagem encontrada ao utilizar alguns monômeros de origem renovável, tais como ácidos graxos, ácidos láticos e carboidratos, é que essas matérias-primas competem com a indústria alimentícia, gerando um problema ético de sustentabilidade, de modo que são necessários avanços constantes na biotecnologia, na química e na engenharia para tornar o uso desses materiais qualitativamente e quantitativamente viável (BEHR and JOHNEN, 2009).

Por essas razões, muito esforço científico tem sido despendido nos últimos anos para resolver esses e outros desafios associados à produção de plásticos renováveis, como pode ser evidenciado pela grande quantidade de pesquisas premiadas pelo *President Green Chemistry Challenge*, que desde 1996 premiou cerca de 25 % dos seus trabalhos com temas associados a monômeros e polímeros sustentáveis (AGENCY, 2012). Grande parte dos trabalhos desenvolvidos nesta área tem foco no estudo de monômeros oriundos da família dos terpenos; isto é, moléculas que possuem unidades de isopreno (C₅) em sua estrutura (LEI *et al.*, 2018), especialmente o β -mirceno e o *trans*- β -farneceno.

O β -mirceno pode ser usado para funcionalizar a molécula de polímero (WINNACKER and RIEGER, 2015), promover reações de abertura e fechamento de anel (DELANCEY *et al.*, 2011; KOBAYASHI *et al.*, 2009), e produzir polimirceno e copolímeros, cujas aplicações incluem a área biomédica, embalagens biodegradáveis, artigos de vestuário, e o setor automobilístico. O β -mirceno é capaz de polimerizar via radicais livres (CAWSE *et al.*, 1986a,b; JOHANSON *et al.*, 1948; TRUMBO, 1993), por complexação com ciclodextrina (CHOI and RITTER, 2007), por emulsão (JOHANSON *et al.*, 1948; SARKAR and BHOWMICK, 2014, 2016a), por polimerização viva/controlada (BAUER *et al.*, 2017; BOLTON *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2017; MÉTAFIOT *et al.*, 2017, 2018, 2019) e por coordenação (BEHR and JOHNEN, 2009; GEORGES *et al.*, 2014,a; GÓMEZ *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2015a,b, 2016; LOUGHMARI *et al.*, 2012; MARVEL and HWA, 1960). O *trans*- β -farneceno, em seu lugar, é utilizado para produzir polifarneceno e copolímeros que encontram aplicações nas áreas de cosméticos, lubrificantes e surfactantes (BENJAMIN *et al.*, 2016). O *trans*- β -farneceno pode polimerizar via polimerização aniônica (NEWMARK and MAJUMDAR, 1988; WAHLEN *et al.*, 2020), polimerização em emulsão (SAHU and BHOWMICK, 2019), por polimerização viva/controlada (LUK and MARÍĆ, 2021a; LUK and MARÍĆ, 2019; LUK and MARIC, 2021b) e por coordenação (BAHENA *et al.*, 2020; DÍAZ DE LEÓN *et al.*, 2018; JING *et al.*, 2020; LAMPARELLI *et al.*, 2020; LAUR *et al.*, 2017; RAYNAUD *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2021), sendo estes dois últimos processos capazes de produzir polímeros com estrutura e massas molares médias bem definidas, com distribuições de massas molares estreitas e baixos índices de polidispersão. Porém, ainda que se tenha avançado consideravelmente sobre o entendi-

mento das polimerizações de monômeros renováveis da família dos terpenos, na literatura não existe até o presente momento qualquer trabalho que trate do mecanismo cinético da polimerização de *trans*- β -farneceno, e trabalho que desenvolva modelos cinéticos para descrever a polimerização de β -mirceno em ampla faixa experimental.

Neste sentido, o presente trabalho desenvolve uma pesquisa inovadora, apresentando modelos cinéticos que descrevem as polimerizações de β -mirceno e de *trans*- β -farneceno conduzidas por meio da técnica de polimerização viva/controlada do tipo “Polimerização por Transferência de Cadeia Coordenativa” (do inglês, *Coordinative Chain Transfer Polymerization*, CCTP). Além disso, o presente estudo propõe modelos para descrever as homopolimerizações de isopreno via CCTP e de estireno via “Polimerização Radicalar Controlada por Nitróxido” (do inglês, *Nitroxide Mediated Radical Polymerization*, NMRP), assim como a copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres. Os modelos propostos são resolvidos numericamente em ambiente de programação e comparados aos dados coletados experimentalmente. Os parâmetros cinéticos dos modelos propostos são estimados e posteriormente avaliados à luz do conhecimento estatístico. Nos casos das reações via CCTP, além das constantes cinéticas, a quantidade de reagente utilizado como agente de transferência de cadeia é também estimada, de forma inovadora, por meio de procedimento padrão de reconciliação.

O presente documento está organizado da forma descrita a seguir. No Capítulo 1 faz-se uma breve introdução e a contextualização da pesquisa, apontando os objetivos e as contribuições do presente trabalho. No Capítulo 2 faz-se uma revisão bibliográfica e apresenta-se o estado da arte sobre polimerização radicalar controlada; polimerização por coordenação, em especial, a polimerização por transferência de cadeia coordenativa; e sobre os monômeros renováveis β -mirceno e *trans*- β -farneceno. No Capítulo 3 mostram-se as metodologias experimentais adotadas para as reações radicalares e por coordenação; os modelos cinéticos propostos para descrever as reações radicalares e por coordenação; a abordagem numérica para resolução do problema; e a metodologia para estimação dos parâmetros cinéticos dos modelos. No Capítulo 4 discutem-se os resultados obtidos, tanto experimentalmente quanto numericamente, das reações de polimerização por transferência de cadeia coordenativa de isopreno. No Capítulo 5 discutem-se os resultados obtidos das reações de polimerização por coordenação de β -mirceno, comparando-se os resultados obtidos experimentalmente com os resultados calculados com os modelos propostos, utilizando os parâmetros estimados. No Capítulo 6 faz-se estudo semelhante, agora com os resultados obtidos das reações da polimerização por coordenação de *trans*- β -farneceno, comparando-se os dados experimentais com os resultados calculados pelo modelo proposto, utilizando os parâmetros cinéticos estimados. No Capítulo 7 discutem-se os resultados obtidos das reações de polimerização de estireno via NMRP, comparando-se os dados experimentais aos resultados obtidos, utilizando o modelo proposto e os parâmetros cinéticos estimados. No Capítulo 8 discutem-se os resultados obtidos das homopolimeri-

zações de β -mirceno via radicais livres e via NMRP, bem como os resultados das copolimerizações de β -mirceno e estireno via radicais livres e via NMRP. Ainda, no Capítulo 8 comparam-se os dados experimentais aos resultados calculados, utilizando o modelo proposto para a copolimerização de estireno e β -mirceno, a partir dos parâmetros cinéticos estimados para este modelo. Finalmente, no Capítulo 9 abordam-se os principais aspectos discutidos neste trabalho, destacando-se as contribuições mais relevantes do presente trabalho, além de algumas sugestões para trabalhos futuros.

Essa tese foi desenvolvida integralmente no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) e no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pesquisa e Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEQ/COPPE/UFRJ), com orientação dos professores José Carlos Costa da Silva Pinto e Príamo Albuquerque Melo Jr. Agradecemos sinceramente a colaboração do Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA, Saltillo, México). Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

PARTE I - Revisão Bibliográfica

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, são apresentados os conceitos fundamentais a respeito da Polimerização Radicalar Controlada (do inglês, *Controlled Radical Polymerization*, CRP) e da Polimerização por Transferência de Cadeia Coordenativa (CCTP), bem como os aspectos gerais que envolvem as polimerizações dos monômeros renováveis β -mirceno e *trans*- β -farneceno. Além disso, este capítulo apresenta o estado da arte no que se refere às polimerizações desses monômeros renováveis, com enfoque nas polimerizações vivas/controladas, além das polimerizações controladas via CRP de estireno.

2.1 Polimerização Radicalar Controlada

A polimerização “viva” foi descoberta por SZWARC (1956), quando estudava a polimerização aniônica de estireno em tetrahidrofurano. Ele observou que a polimerização continuava e que as cadeias cresciam quando mais monômero era adicionado ao meio, sendo necessário adicionar um reagente para matar o crescimento das cadeias propositalmente. Desta forma, descobriu-se uma maneira de controlar a morte das cadeias em crescimento, que usualmente acontecia de forma natural e aleatória. Para tanto, adiciona-se uma espécie química ao meio reacional, chamada de agente de captura, capaz de reagir de maneira reversível ou irreversível com o centro ativo da cadeia polimérica em crescimento e reduzir drasticamente, ou mesmo extinguir, as reações de terminação que podem ocorrer com esta cadeia. Geralmente, os mecanismos de polimerização controlada não apresentam extinção total das reações de terminação e, por este motivo, tem sido adotada a denominação de polimerização controlada no lugar de polimerização viva para aqueles sistemas em que não é possível eliminar completamente a etapa de terminação do mecanismo cinético (CUNNINGHAM, 2002). Apesar disso, é possível encontrar na literatura ambas as nomenclaturas para denominar mecanismos reacionais em que há redução expressiva das taxas associadas às etapas de terminação.

A polimerização radicalar controlada apresenta algumas características típicas, a saber (GIGMES, 2015):

- presença de um agente de captura, que controla o crescimento da cadeia polimérica e impede em todo ou em parte a ocorrência de etapa de terminação;
- a taxa de iniciação é rápida e maior que a taxa de propagação, a fim de que as cadeias cresçam de forma uniforme;
- a existência de uma constante de equilíbrio entre a espécie dormente e o radical ativo ($k_{eq} = k_{cap}/k_{uncap}$), maior do que a constante de propagação k_p , que permite o crescimento mais uniforme das cadeias;
- as conversões são mais baixas, em consequência da adição do agente de captura que controla a reação;
- a reação ocorre enquanto há monômero no meio reacional e pode ter continuidade com a adição de cargas adicionais de monômero;
- as massas molares médias numérica (M_n) e mássica (M_w) crescem linearmente com a conversão;
- os polímeros obtidos apresentam baixos índices de polidispersão (PDI);
- pode-se manipular a arquitetura final do polímero, a natureza do grupo funcional terminal, a composição e a disposição dos comonômeros na cadeia polimérica.

A partir da descoberta da técnica de polimerização viva por SZWARC (1956), ao longo dos anos surgiram muitas variantes deste tipo de polimerização, como a polimerização aniônica viva, a polimerização catiônica viva, a polimerização viva por metátese de abertura de anel e a polimerização radicalar controlada (CRP). Esta última, em particular, consiste na polimerização radicalar em cadeia e combina as principais vantagens da polimerização radicalar convencional e da polimerização viva, pois oferece robustez e flexibilidade, além da possibilidade de produzir estruturas controladas e versáteis (LÓPEZ, 2014), diferentemente das polimerizações aniônica e catiônica, que requerem um meio reacional com alto grau de pureza e ausência de inibidores, o que as tornam caras e pouco práticas do ponto de vista industrial (GALHARDO and LONA, 2009). Além disso, uma outra vantagem significativa da polimerização radicalar controlada é a possibilidade de ser aplicada em vários processos de polimerização, tais como em suspensão, em massa, em emulsão e em miniemulsão (CUNNINGHAM *et al.*, 2012).

O mecanismo cinético da CRP é similar ao mecanismo cinético da polimerização radicalar convencional, apresentando etapas de iniciação, propagação e terminação, mas diferenciando-se deste pela existência de uma nova etapa de equilíbrio entre as cadeias ativas (ou polímeros vivos) e as cadeias dormentes (ou polímeros dormentes) formados pelo agente de captura. Em outras palavras, na polimerização radicalar controlada, o

iniciador gera radicais livres que reagem com o monômero e formam centros ativos radiculares, os quais reagem com outras moléculas de monômero, transferindo o centro ativo para o mero adicionado, provocando o aumento da cadeia na etapa de propagação. As moléculas do agente de captura presentes no meio, por sua vez, são capazes de reagir com essa cadeia polimérica em crescimento de forma reversível, gerando cadeias dormentes, que reduzem a ocorrência das etapas de terminação e de transferência da cadeia, preservando os radicais para as reações de propagação. Finalmente, na etapa de terminação o centro ativo pode ser extinto por meio de uma reação bimolecular ou monomolecular das cadeias ativas, gerando uma cadeia inativa (polímero morto), caracterizando o fato da reação não ser verdadeiramente viva.

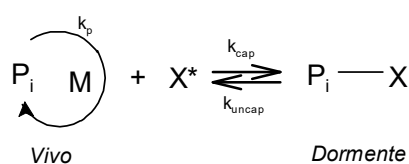


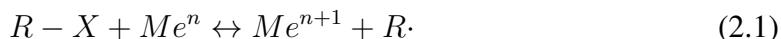
Figura 2.1: Reações reversíveis de captura e descaptura dos sistemas CRP.

Como pode ser observado na Figura 2.1, o radical em propagação adiciona novas moléculas de monômero em sua cadeia até que ocorra reação com o agente de captura, formando assim a espécie dormente, a qual pode, por ativação reversível, voltar a reagir com o monômero, completando o ciclo de captura e descaptura (GIGMES, 2015). Se este ciclo acontecer frequentemente ao longo do tempo de polimerização, evitando que ocorram as reações de terminação desses radicais, todas as cadeias vivas têm a mesma probabilidade de crescimento, aproximadamente, gerando distribuições de massas molares uniformes ou estreitas (GIGMES, 2015). A ativação reversível da espécie dormente pode se dar mais comumente por três formas distintas: transferência de átomo, transferência de cadeia degenerativa ou combinação dissociativa. Assim, a CRP pode ser normalmente classificada como: Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (do inglês, *Atom Transfer Radical Polymerization*, ATRP), Polimerização Radicalar por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (do inglês, *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*, RAFT) e Polimerização Radicalar Controlada por Radicais Livres Estáveis (do inglês, *Stable Free-Radical Polymerization*, SFRP), respectivamente.

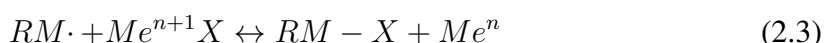
2.1.1 Polimerização Radicalar por Transferência de Átomos (ATRP)

Na ATRP são quase sempre usados compostos de coordenação de metais de transição como agentes controladores (KWARK and NOVAK, 2004). A iniciação é um processo redox, em que o haleto orgânico (iniciador) cede o átomo de halogênio ao complexo de

metal de transição, gerando uma troca de estado de oxidação de Me^n a Me^{n+1} , formando o radical primário, segundo o mecanismo (LÓPEZ, 2014):



em que X pode ser cloro ou bromo. O radical formado reage com o monômero para dar origem ao radical $RM\cdot$. Na etapa de captura, o radical remove o átomo de halogênio do metal oxidado para dar lugar à espécie dormente $RM - X$ e à redução do metal, de Me^{n+1} a Me^n . A espécie dormente pode ativar-se de novo, regenerando o radical $RM\cdot$ e a forma metálica Me^{n+1} , como mostrado abaixo (LÓPEZ, 2014):



Em comparação às demais técnicas de CRP, a ATRP requer mais cuidados, por envolver múltiplos componentes: um iniciador halogenado, um monômero solúvel e principalmente um catalisador de metal de transição, que determina a formação das espécies ativas e dormentes e determina a condição de equilíbrio da etapa de transferência de átomos (LÓPEZ, 2014).

Na literatura, existem inúmeros trabalhos que estudam a polimerização de estireno via ATRP, utilizando iniciadores mono e bifuncionais (AL-HARTHI *et al.*, 2007; REINING *et al.*, 1999), processos em emulsão (RUSEN and MOCANU, 2013) e que abordam aspectos da modelagem, descrevendo o mecanismo cinético desta reação (FU *et al.*, 2007; MATYJASZEWSKI *et al.*, 1997, 2001; TANG *et al.*, 2006; VIEIRA and LONA, 2016) e propondo controle automático da estrutura do copolímero (ZHAO *et al.*, 2009). Embora esta técnica tenha se mostrado eficiente para o controle da polimerização radicalar de muitos monômeros vinílicos, produzindo polímeros com diferentes estruturas e composições, sob temperatura moderada, ela apresenta importantes desvantagens. Por exemplo, há necessidade de purificação do produto final, devido à contaminação do meio reacional com metais de transição, que precisam ser removidos ao final da reação. Há também a necessidade de utilizar um solvente orgânico (FLORENZANO, 2008).

2.1.2 Polimerização Radicalar por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT)

Esta técnica, que teve origem na polimerização de monômeros metacrílicos (KRS-TINA *et al.*, 1995), baseia-se na transferência degenerativa e não no efeito de estabilização do radical persistente, como nas polimerizações via NMRP e ATRP. Isto é, não são formados radicais intermediários estáveis, mas ocorre uma transferência radicalar das cadeias vivas para o agente controlador, gerando um novo radical que continua se propagando.

Na etapa de iniciação, os radicais livres ($I\cdot$) que iniciam o crescimento das cadeias macromoleculares ($R_m\cdot$) são gerados, segundo a etapa (I) do mecanismo mostrado na Figura 2.2. Nos primeiros instantes da reação, os macro radicais livres propagantes adicionam-se à ligação dupla C=S do agente RAFT, formando um radical intermediário centrado no carbono, conforme mostra a etapa II. O radical $R\cdot$ formado pela ruptura da espécie original reage e forma um polímero funcionalizado (etapa III). Em seguida, ocorre uma reação similar à de inicialização, com a diferença de que, neste caso, o macro radical reage com a cadeia inativa (RAFT polimérico), estabelecendo equilíbrio entre as cadeias vivas e dormentes, como esquematizado na etapa IV. Este equilíbrio dinâmico é importante para manter o crescimento das cadeias uniforme, conforme a quantidade de agente controlador adicionado seja proporcional à quantidade de radicais livres primários gerados pelo iniciador. Por fim, como nas demais técnicas de CRP, pode ocorrer terminação do macro radical, como mostra a etapa V (MOAD *et al.*, 2012).

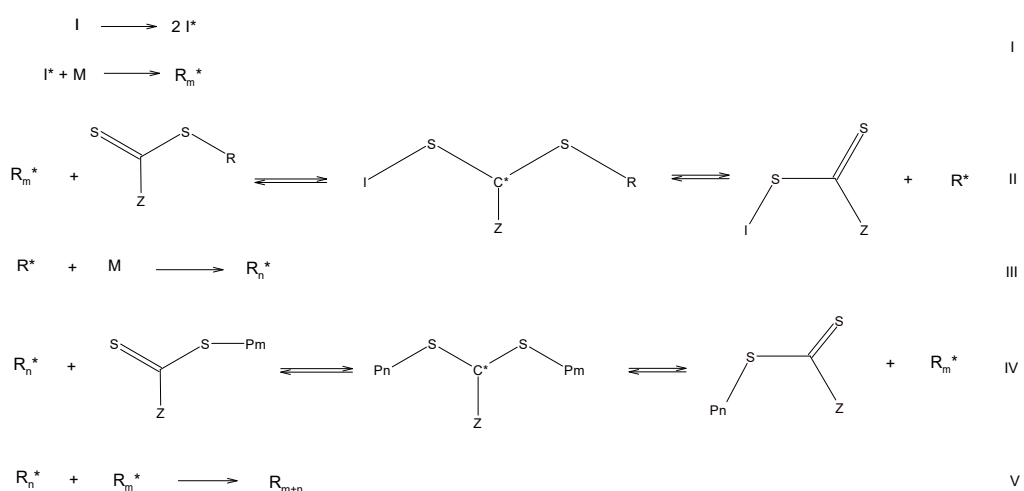


Figura 2.2: Mecanismo de reação da polimerização radicalar controlada via RAFT (adaptado de MOAD *et al.* (2012)).

A técnica de RAFT tem como principal desvantagem o uso de compostos caros e com grau elevado de toxicidade que, assim como na técnica ATRP, precisam ser removidos do produto ao final da reação (LEME, 2015). Ainda assim, esta técnica CRP pode ser considerada como a mais robusta, pois, apesar de ser sensível ao oxigênio e introduzir como grupo funcional terminal das cadeias o agente controlador, pode ser feita com praticamente todos os monômeros capazes de reagir por meio de polimerização radicalar, nos mais diversos solventes, inclusive na presença de água (FLORENZANO, 2008).

Por estes motivos, existem diversos estudos sobre a polimerização de estireno promovida pela técnica RAFT, incluindo a síntese de copolímeros com estruturas moleculares

determinadas, a modelagem cinética do sistema (LI *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2008; YE and SCHORK, 2009), aspectos experimentais do processo (DE BROUWER *et al.*, 2000; KIRCI *et al.*, 2002), e até mesmo modelos sofisticados que descrevem as distribuições de massas molares do polímero final (FORTUNATTI *et al.*, 2014; ZAPATA-GONZÁLEZ *et al.*, 2011, 2012).

2.1.3 Polimerização Radicalar por Radical Livre Estável (SFRP)

Como o próprio nome sugere, na SFRP o agente de controle é um composto capaz de gerar um radical livre estável, graças à conformação eletrônica e estereoquímica, já que a presença de um átomo com orbital livre torna-o apto para estabilizar o elétron livre (ODIAN, 2004). Desta forma, o agente de captura reage reversivelmente com o centro ativo da cadeia polimérica em crescimento.

Diferentes radicais estáveis podem ser gerados para este fim, tais como os radicais triazolinila, tritila, ditiocarbamato e nitróxido, sendo este último o mais utilizado por ser mais eficiente (ODIAN, 2004). A este tipo de reação com o grupo funcional nitróxido dá-se o nome de Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido (NMRP), merecendo atenção especial dentro desta família de técnicas CRP.

2.1.3.1 Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido (NMRP)

A técnica NMRP foi descoberta na Austrália, em 1982, por MOAD *et al.* (1982), que investigaram a polimerização de estireno a 100 °C utilizando compostos de alcoxiâminas como iniciadores, obtendo polímero com estrutura regular. Baseadas neste trabalho, em 1984 e 1985 foram publicadas duas patentes que consolidaram a utilização de alcoxiâminas como iniciadores de polimerizações radicalares livres controladas (SOLOMON *et al.*, 1984). Observou-se que este tipo de reação pode ser feita por dois métodos: pela decomposição térmica de uma alcoxiâmina, tal como 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO), em um radical reativo e um radical estável (vide Figura 2.3); e pela mistura de iniciadores radicalares convencionais, tais como AIBN e peróxido de benzoíla (BPO), na presença do radical de nitróxido. Em ambos os casos, o radical reativo inicia a polimerização, enquanto o radical estável controla o crescimento da cadeia, reagindo com os radicais propagantes, diminuindo a concentração no meio reacional (e, conseqüentemente, a taxa de crescimento). Além disso, ao diminuir a concentração de radicais vivos no meio, as reações de terminação bimoleculares e de transferência de cadeia diminuem drasticamente, tornando-se negligenciáveis nessas reações, conferindo o caráter vivo ao sistema (ODIAN, 2004).

Os primeiros resultados associados ao uso de nitróxidos no meio reacional foram obtidos em experimentos que utilizavam monômeros estirênicos e acrílicos, segundo os quais mostrou-se que, a baixas temperaturas (40-60 °C), o nitróxido atua como inibidor da

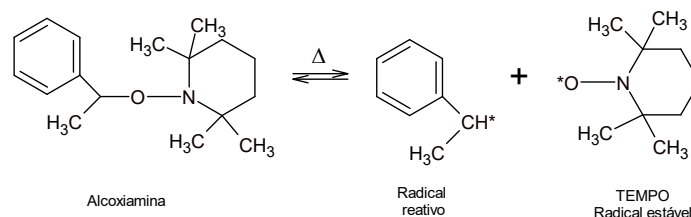


Figura 2.3: Decomposição térmica da molécula de TEMPO (Adaptado de ODIAN (2004)).

polimerização, devido à grande estabilidade da cadeia em crescimento que é capturada. Contudo, em altas temperaturas (80-100 °C) ocorria a formação de oligômeros, que interagiam com as espécies em crescimento (SOLOMON *et al.*, 1984). Alguns anos depois, GEORGES *et al.* (1993) comprovaram a necessidade de aplicar altas temperaturas (acima de 120 °C) em reações que empregam nitróxido como agente de captura, a fim de obter polímero com alta massa molar média e baixo índice de polidispersão. Esta é uma das desvantagens de utilizar este tipo de técnica, uma vez que as altas temperaturas estão relacionadas a maiores gastos energéticos, bem como à degradação mais acelerada dos materiais poliméricos. Apesar disso, esta técnica desperta bastante interesse por permitir o uso de condições operacionais mais simples do que as demais polimerizações controladas (NICOLAS *et al.*, 2013).

2.1.3.1.1 Nitróxidos

Nitróxidos são compostos orgânicos que apresentam um grupo funcional NO, que possui um elétron desemparelhado, deslocalizado entre os átomos de nitrogênio e oxigênio (como pode ser visto na Figura 2.4), o que confere a este composto o caráter de agente de captura na polimerização radicalar controlada (NICOLAS *et al.*, 2013).

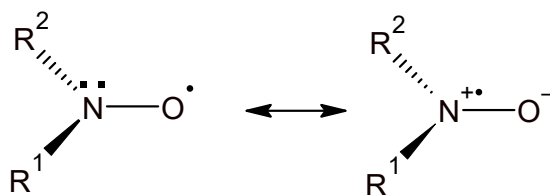


Figura 2.4: Estruturas mesoméricas dos nitróxidos (adaptado de NICOLAS *et al.* (2013)).

O grupo nitróxido pode apresentar duas conformações básicas diferentes: uma forma cíclica e uma forma acíclica, como pode ser visto na Figura 2.5. Quando se apresenta na forma cíclica, o nitróxido é estável em condições normais de temperatura e pressão; ao passo que, quando se apresenta na forma acíclica, o composto é instável e não pode ser isolado (ROZANTSEV, 1970). Cada tipo de nitróxido, a depender da estrutura química,

pode ser aplicado a monômeros diferentes para produzir diferentes estruturas de cadeias poliméricas, a depender do interesse da aplicação. Por este motivo, é cada vez maior o interesse pela síntese de novos tipos de nitróxidos (LI *et al.*, 2010) e respectivas combinações de monômeros empregados, como abordado nos trabalhos de NICOLAS *et al.* (2013) e HAWKER *et al.* (2001). Por exemplo, BENOIT *et al.* (2000) combinaram TEMPO e derivados com compostos à base de α -hidroxicarbonilos como aditivos e obtiveram polimerizações controladas de vários tipos de monômeros na forma 1,3-dienos, tais como 1,3-butadieno e isopreno.

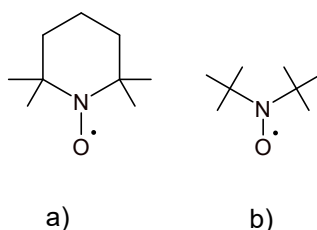


Figura 2.5: Estruturas de algumas alcoxiaminas: (a) TEMPO e (b) Nitróxido de Di-tert-butila.

As polimerizações mediadas por nitróxido podem ser classificadas como processos monomoleculares, quando ocorrem na presença apenas do nitróxido, que sofre quebra homolítica, gerando um radical estável e um radical reativo, ou como processos bimoleculares, quando utilizam um iniciador radicalar convencional, além do nitróxido (HAWKER *et al.*, 2001). Os nitróxidos combinam-se facilmente com os radicais vivos de polímero, formando a ligação C-O, na qual o nitróxido atua como terminador, capturando reversivelmente os macro radicais livres do polímero, gerando um polímero dormente; isto é, um polímero com o grupo terminal alcoxiamina, como pode ser visto na Figura 2.6.

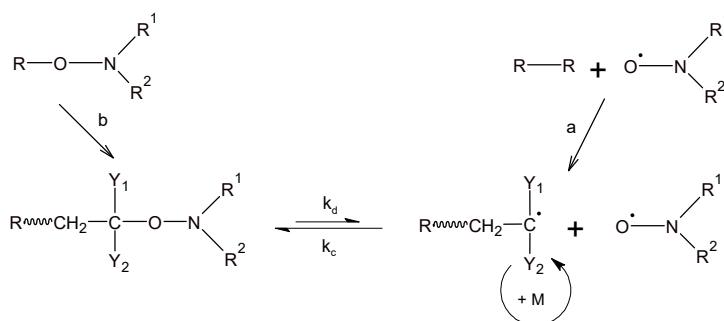


Figura 2.6: Equilíbrio de captura e descaptura em uma reação do tipo NMRP. Iniciação bimolecular (a) e iniciação monomolecular (b) (adaptado de LÓPEZ (2014)).

A espécie dormente, predominante no meio reacional, é capaz de regenerar o radical propagante e o nitróxido de forma reversível, mecanismo que permite que o composto nitróxido seja capaz de controlar o crescimento da cadeia polimérica. Logo, o fenômeno

de captura e descaptura do radical vivo polimérico impõe um equilíbrio dinâmico entre as espécies vivas e dormentes, cujo deslocamento depende da quantidade de espécies presentes no meio e da temperatura (LEME, 2015).

2.1.3.1.2 Aspectos cinéticos

O mecanismo cinético ideal monomolecular da reação NMRP começa com a decomposição do composto de nitróxido RX em um radical instável R^* e um radical persistente (estável) X^* na etapa de iniciação, cujas concentrações iniciais são iguais a zero e crescem ao longo do tempo até que a concentração de radicais livres seja grande suficiente para que estas espécies reajam entre si, por interação bimolecular, seja pela autoterminação de R^* ou pela combinação de R^* e X^* (NICOLAS *et al.*, 2013). A autoterminação irreversível gera a diminuição da concentração dos radicais R^* e, conseqüentemente, provoca o acúmulo lento das espécies persistentes X^* , que não sofrem autoterminação, de acordo com o fenômeno chamado de “efeito do radical persistente” (FISCHER, 1997). Além disso, os radicais poliméricos ativos R^* podem sofrer crescimento da cadeia pela adição de monômero presente no meio, na etapa de propagação. Desta forma, a combinação dos radicais ativos e persistentes, correspondente à etapa de captura e descaptura do radical polimérico, se torna cada vez mais favorecida em relação à autoterminação de R^* , que é inibida à medida que avança a reação, mas não cessa completamente. Na etapa de interação entre os radicais ativos e persistentes, que gera espécies dormentes, forma-se uma ligação C-O instável, que pode sofrer quebra homolítica para regenerar o nitróxido estável e o polímero vivo (NICOLAS *et al.*, 2013). Depois de um tempo, a concentração de radicais ativos se aproxima de zero e a concentração do radical persistente chega ao valor mais alto, correspondente à concentração inicial RY. Este processo se repete enquanto houver monômero no meio.

A fim de que a reação NMRP seja conduzida de maneira eficiente, alguns aspectos cinéticos devem ser considerados, tais como: (i) as altas temperaturas; (ii) a etapa de iniciação; (iii) o efeito do radical persistente; (iv) a mais baixa reatividade e queda de reatividade na presença de um comonômero; (v) e a relação [TEMPO]/[INICIADOR] (FISCHER, 1997; NICOLAS *et al.*, 2013; VEREGIN *et al.*, 1996; ZHANG and RAY, 2002a).

Na reação NMRP, é essencial manter as temperaturas altas, na faixa adequada para a atuação do nitróxido, uma vez que este resulta do equilíbrio entre as etapas de captura e descaptura do radical de polímero vivo, as quais são influenciadas diretamente pela temperatura (VEREGIN *et al.*, 1996). Abaixo da temperatura adequada, o nitróxido atua como um inibidor da reação, fazendo com que o equilíbrio seja deslocado no sentido de formação de polímero dormente. O contrário acontece se a temperatura é muito alta; ou seja, o equilíbrio é deslocado para a formação de radical vivo e a polimerização ocorre de maneira semelhante à polimerização radicalar convencional. Além disso, embora VE-

REGIN *et al.* (1996) tenham afirmado que a iniciação térmica e a terminação bimolecular podem ser negligenciadas em temperaturas abaixo de 115 °C, MATYJASZEWSKI *et al.* (1997) e FUKUDA *et al.* (1996) afirmaram que, diante da mais alta temperatura, a iniciação térmica do monômero deve ser levada em conta, especialmente devido ao efeito persistente de geração de radicais e de crescimento das taxas de propagação e terminação do sistema. ZHANG and RAY (2001) observaram a influência da temperatura neste tipo de polimerização em reatores operando com diferentes regimes (batelada, semi-batelada e contínuo). Os autores observaram em particular que a formação de polímero nas paredes do reator pode atuar como isolante térmico, gerando um perfil de temperatura indesejado, que afeta as propriedades finais do polímero produzido. MONTEZUMA *et al.* (2012) desenvolveram uma técnica de polimerização de estireno via NMRP utilizando TEMPO como agente de controle, a temperaturas inferiores a 100 °C, obtendo conversões superiores a 60 % e utilizando NaHCO₃ na polimerização em emulsão.

A etapa de iniciação é uma das etapas de reação principais para garantir que o índice de polidispersão do polímero formado seja baixo, pois é importante que todos os radicais sejam iniciados mais ou menos no mesmo tempo, em um espaço curto de tempo, para que todas as cadeias cresçam simultaneamente e assim seja possível obter cadeias com tamanhos similares. Por este motivo, utilizam-se iniciadores com pequenos tempos de meia-vida, os quais favorecem o baixo PDI (LEME, 2015). O contrário acontece quando se utilizam iniciadores com altos tempos de meia-vida, obtendo-se altos PDIs e conversões um pouco maiores. Além disso, como as reações de NMRP são conduzidas a mais altas temperaturas, é necessário considerar o efeito da iniciação térmica do monômero (ZHANG and RAY, 2001), que gera radicais em tempos característicos diferentes do iniciador.

O efeito do radical persistente, por sua vez, tem importância semelhante ao da etapa de iniciação, pois este processo torna o crescimento das cadeias poliméricas desigual, o que resulta em aumento no PDI e redução nas taxas de reação, efeito também observado se a iniciação não ocorre nas condições ideais. Tal efeito de radical persistente não pode ser eliminado, pois, embora neste tipo de polimerização controlada as etapas de terminação sejam reprimidas, a presença de nitróxido não é capaz de suprimir completamente estas etapas. FISCHER (1997, 2001) propôs um mecanismo que descreve o efeito do radical persistente, considerando apenas reações de terminação bimolecular. O consumo preferencial dos radicais promove o aumento relativo da concentração do agente de captura e o deslocamento do equilíbrio para a forma dormente.

Uma outra importante característica deste tipo de sistema, já mencionada anteriormente, é a queda da taxa de reação quando se adiciona nitróxido no meio. Isto ocorre porque a presença deste composto induz a formação de longos períodos de estagnação do crescimento da cadeia (devido ao efeito de captura), diminuindo a reatividade de monômeros, como o metacrilato de metila (MMA) e o alfa-metil-estireno (AMS). Se a incor-

poração de monômeros à cadeia polimérica torna-se mais difícil e desigual, isso pode favorecer a síntese de copolímeros em blocos (HAWKER *et al.*, 2001). Algumas formas eficientes de sintetizar polímeros com estruturas diferenciadas com incorporação inicial do monômero mais reativo é a utilização de sucessivos estágios de polimerização e a síntese de macroiniciadores de estireno, a partir dos quais é possível introduzir um número específico de cadeias poliméricas no sistema e assim controlar melhor a arquitetura da cadeia *in situ* (CUNNINGHAM, 2002).

Finalmente, alguns trabalhos destacam o efeito da relação $[\text{TEMPO}]/[\text{INICIADOR}]$ nos valores de conversão e massas molares médias dos produtos de polimerização NMRP com iniciação bimolecular, principalmente em sistemas heterogêneos. ZHANG and RAY (2001, 2002a,b) observaram que o aumento desta razão desloca o equilíbrio para a etapa de captura, gerando mais espécies dormentes e reduzindo a conversão. Por outro lado, ao diminuir esta razão, a etapa de descaptura é favorecida, gerando mais radicais ativos e, conseqüentemente, maiores conversões. Portanto, é importante definir a relação $[\text{TEMPO}]/[\text{INICIADOR}]$ ideal para cada sistema, de maneira que a conversão não seja prejudicada e que se garanta o controle do crescimento da cadeia.

2.1.3.1.3 Tipos de polimerização via NMRP

As reações de polimerização de estireno mediadas por nitróxido têm sido estudadas extensivamente ao longo dos anos, de maneira que é possível encontrar trabalhos que tratam desta polimerização conduzida por diferentes técnicas, a saber: polimerização em massa, em solução e em emulsão. Nesta seção é feita uma breve explanação sobre estes tipos de polimerização, bem como são apontados alguns exemplos de trabalhos de polimerização de estireno via NMRP em diferentes processos, que podem ser encontrados na literatura.

Polimerização em Massa

A polimerização em massa consiste, basicamente, em aquecer uma mistura de monômero, catalisador ou iniciador e, em alguns casos, aditivos utilizados para controlar o andamento da reação ou a qualidade do produto, os quais devem ser solúveis no monômero, dispensando a necessidade de utilização de solvente. Este é o método mais simples de polimerização, apresentando como principal vantagem a produção de polímero de alto grau de pureza, tendo em vista que são adicionados poucos componentes ao processo (ODIAN, 2004). Porém, devido ao fato do polímero estar dissolvido no meio reacional, a viscosidade do sistema alcança altos valores; por consequência, alguns problemas associados a esta alta viscosidade podem ocorrer, tais como limitação da capacidade de agitação e da capacidade de troca de calor do reator (ODIAN, 2004). A redução drástica da capacidade de transferência de calor, associada à elevada exotermicidade da reação,

dificulta o controle da temperatura e, conseqüentemente, das taxas de reação, levando ao fenômeno do *runaway*, que pode provocar a perda da produção ou até mesmo do reator, como resultado de explosões e acidentes graves. Além disso, esse processo ainda apresenta a desvantagem de ter a remoção do polímero dificultada pela alta viscosidade do meio. É importante destacar que o fenômeno do *runaway* pode ocorrer também em outros sistemas de polimerização, como solução, coordenação, entre outros.

Na literatura, existem diversos estudos que avaliam a polimerização de estireno via NMRP em massa. Por exemplo, FUKUDA *et al.* (1996) realizaram a polimerização de estireno via NMRP usando TEMPO como agente controlador e estimaram, pela primeira vez, a constante de equilíbrio da etapa de captura/descaptação, a partir da qual foi possível entender fatores que afetam o controle da taxa de polimerização e do índice de polidispersão, tais como o uso de iniciador e a taxa de iniciação térmica do monômero. DEVONPORT *et al.* (1997) estudaram a polimerização de estireno, derivados estirênicos e a copolimerização de estireno e metacrilato via NMRP, utilizando TEMPO como agente controlador e sem iniciador, apenas com a iniciação térmica do monômero. Neste trabalho, obteve-se polímero com baixo PDI e composição controlada por meio da variação da razão de alimentação de monômero vinílico e TEMPO. Além disso, os autores observaram um período de estagnação do crescimento da cadeia polimérica, ao qual eles deram o nome de incubação, e observaram que este período é tanto maior quanto maior for a quantidade de TEMPO no meio. Tendo sido provada a influência da iniciação térmica neste tipo de polimerização, NABIFAR *et al.* (2009) estudaram os efeitos desta etapa na polimerização de estireno via NMRP, especialmente sobre a conversão, o índice de polidispersão e a distribuição de massas molares observando que o sistema é melhor controlado se é utilizado o iniciador BPO (iniciação bimolecular), em relação ao caso sem iniciador, embora este último caso também possa ser controlado na presença de excesso de TEMPO. Diante da comprovada importância do iniciador nas reações de polimerização via NMRP, GALHARDO and LONA (2009) realizaram a polimerização controlada de estireno utilizando um iniciador cíclico trifuncional, o Trigonox 301 (3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-1,4,7-triperoxonona), e TEMPO como agente controlador, obtendo poliestireno com estreita distribuição de massas molares e PDI próximo a um, mesmo adicionando altas concentrações de iniciador, corroborando a afirmação de que a utilização de iniciador ajuda no controle da reação.

Polimerização em Solução

A polimerização em solução utiliza um solvente, cuja aplicação supera as desvantagens da polimerização em massa, no sentido de que este composto inerte capaz de dissolver o monômero e o polímero auxilia na troca de calor, além de diminuir a viscosidade do sistema, conseqüentemente, diminuir os problemas associados à alta viscosidade (ODIAN, 2004). Apesar dessas vantagens, a presença de solvente acarreta algumas des-

vantagens, como o possível uso de solvente tóxico ou inflamável, que demanda segurança e atenção durante o manuseio, além da necessária recuperação, reciclagem e remoção do polímero. Por consequência, há mais etapas de separação e recuperação, aumentando os custos de operação. Além disso, algumas vezes os solventes podem participar da reação, atuando como agentes de transferência de cadeia, provocando a diminuição da massa molar média do polímero. Por fim, vale destacar que, quando comparada à polimerização em massa, a produtividade de polímero por volume de reator é menor devido à adição do material inerte, o que também aumenta os custos da produção.

Os estudos sobre polimerização de estireno via NMRP em solução são extensos, incluindo o trabalho inovador de LEFAY *et al.* (2006), que propuseram uma nova rota de síntese do copolímero dibloco poli(estireno-co-ácido acrílico) anfifílico em uma única etapa, por meio da reação via NMRP. O método proposto se mostrou promissor, embora tenha produzido copolímero com desempenho inferior ao dos copolímeros diblocos produzidos pela rota tradicional. ROSENFELD *et al.* (2007) realizaram a polimerização via NMRP de estireno e acrilato de butila, utilizando o TIPNO (2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azahexano-3-nitróxido) e o 2,2,5-trimetil-3-(1-feniletóxi)-4-fenil-3-azahexano (PhEt-TIPNO) como agentes controladores, em um reator de microtubo, que permitiu excelente controle, especialmente o controle da temperatura e da homogeneidade do sistema. Isto ocorreu porque, devido à alta razão entre área superficial e volume, as trocas térmicas são favorecidas, de maneira que é mais fácil neste sistema controlar polimerizações fortemente exotérmicas e *runaway*. Além disso, a pequena dimensão favorece o transporte mássico difusivo, o que facilita a homogeneização do meio. Adicionalmente, os autores estudaram a influência da adição de um agente de aceleração da taxa de reação e fizeram um estudo comparativo com o desempenho do reator agitado em batelada para operação do mesmo sistema reacional, observando que o comportamento cinético foi o mesmo em ambas escalas para a polimerização do estireno. Já para o acrilato de butila, a conversão foi menor no reator de microtubo e o PDI foi maior, devido ao caráter mais exotérmico deste monômero. Ao adicionar o agente acelerador anidrido acético, observou-se maior conversão, sem perda de controle da reação.

Polimerização em Emulsão

A mistura estável (do ponto de vista cinético) de dois líquidos imiscíveis, em que um deles se encontra disperso no seio do outro líquido (fase contínua), é chamada emulsão. Para que a emulsão seja estável, é necessária a adição de agentes surfactantes na mistura, visando à prevenção da coalescência e da floculação das gotas (CALDERON *et al.*, 2007).

Na polimerização em emulsão, o sistema é constituído geralmente por água (fase contínua), surfactante (1 a 3 % m/m) e monômero. Nesta concentração, o surfactante tende a formar micelas organizadas, cuja parte hidrofílica é voltada para o meio aquoso e a parte hidrofóbica (orgânica) é voltada para dentro da mistura micelar (ODIAN, 2004). A

partir do momento em que o monômero é adicionado ao reator, difunde-se para as micelas, inchando-as. Os radicais livres gerados pelo iniciador na fase aquosa nucleiam as micelas, dando início à polimerização, que ocorre principalmente nas micelas (partículas de polímero) e não nas gotas de monômero dispersas. As gotas dispersas de monômero, em contrapartida, mantêm a concentração de monômero da partícula constante, tornando possível o crescimento constante da partícula polimérica, que pode atingir diâmetros da ordem de 2-10 nm (ODIAN, 2004). As principais vantagens desse processo são a formação de polímeros com elevados tamanhos de cadeia e com altas taxas de produção, com a desvantagem de requerer frequentemente que o agente emulsificante seja removido do meio, além da purificação do polímero, o que pode acarretar em custos operacionais elevados (ODIAN, 2004).

Muitos trabalhos que estudam a polimerização de estireno via NMRP em emulsão podem ser encontrados na literatura. Citando alguns exemplos, GONZÁLEZ-BLANCO *et al.* (2016) desenvolveram um estudo das condições ótimas para síntese de poliestireno em emulsão, utilizando dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) como surfactante, variando as concentrações do surfactante, de estireno e de acrilato de metila. Com isso, foi possível obter uma borracha com alta conversão de monômero (> 95 %), alto percentual de sólidos no látex final (40 %), boa estabilidade e com excelente eficiência do nitróxido ($N_{Ef} \approx 1.0$). CANO-VALDEZ *et al.* (2017) fizeram a modelagem da polimerização de estireno e acrilato de butila via NMRP em emulsão, considerando fatores que até então ainda não haviam sido considerados, como a representação do sistema reacional em duas fases (fase aquosa e partícula), a iniciação na fase aquosa com entrada e saída de radicais monoméricos primários das partículas, bem como os efeitos de nucleação e crescimento das partículas. Os autores observaram que a saída do radical para o meio aquoso exerce influência significativa sobre a cinética do sistema, o que sugere que tal efeito deve ser levado em conta durante a modelagem deste sistema.

2.2 Polimerização por Coordenação

A descoberta da polimerização por coordenação foi um dos principais avanços no domínio sobre a síntese polimérica, pois, a partir desse marco histórico, foi possível produzir polímeros com propriedades bem estabelecidas e estruturas controladas, apresentando melhor estereoregularidade. Isto porque, por meio da síntese do catalisador, é possível determinar como o monômero irá interagir com o sítio ativo para formar a cadeia crescente (SOARES *et al.*, 2007).

Antes da década de 50, as polimerizações de olefinas como propileno, etileno e alguns dienos, eram conduzidas comercialmente via radicais livres ou por meio de polimerizações catiônicas, as quais produziam materiais com aplicações limitadas e baixa qualidade. Além disso, não era possível produzir polímeros de α -olefinas com elevada

massa molar através de radicais ou outros iniciadores iônicos (ODIAN, 2004). Foi em meados dos anos 50, com o trabalho de Ziegler e Natta, que surgiu o conceito de polimerização por coordenação. A partir desta técnica, é possível produzir polímeros de elevada massa molar e regioseletividade, sob condições brandas de temperatura e pressão.

2.2.1 Sistemas Ziegler-Natta

Os catalisadores Ziegler-Natta recebem esse nome em homenagem aos seus descobridores, Karl Ziegler e Giulio Natta, os quais conseguiram, em meados dos anos 50, polimerizar olefinas em condições brandas e com alto rendimento, obtendo polímeros cujas estruturas apresentaram elevada estereosseletividade (ODIAN, 2004). O trabalho de Ziegler e Natta revolucionou os processos de produção de polímeros e contribuiu enormemente para que a produção mundial de polímero atingisse hoje a surpreendente marca de 400 milhões de toneladas, dos quais estima-se que 1/3 da produção é conduzida utilizando catalisadores Ziegler-Natta (BRITO, 2020; ODIAN, 2004).

O trabalho de Ziegler e Natta levou ao desenvolvimento de um número muito grande de sistemas de iniciadores, consistindo em complexo de um composto organometálico ou hidreto de grupo metálico (grupos I-III da tabela periódica) com um haleto ou derivado de metal de transição (grupos IV-VIII da tabela periódica). O componente mais importante do sistema catalítico é o haleto de metal de transição, nomeado catalisador; ao passo que o composto do grupo metálico, também conhecido como cocatalisador, tem como função modificar e ativar o metal de transição para iniciação da polimerização (ODIAN, 2004). Dessa forma, a alta reatividade do sistema depende da presença de ambos os componentes catalisador e cocatalisador, os quais interagem quimicamente levando à polimerização estereoespecífica de α -olefinas e dienos (ODIAN, 2004). A evolução histórica dos processos que utilizam esse sistema catalítico levou à classificação dos catalisadores Ziegler-Natta em diferentes gerações.

Os catalisadores de primeira geração, também conhecidos como catalisadores convencionais, foram desenvolvidos por Ziegler em 1955, sendo os primeiros utilizados na polimerização estereoespecífica de olefinas. Este tipo de catalisador é composto por tricloreto de titânio ($TiCl_3$) sólido cocrystalizado com haleto de alumínio ($AlCl_3$), gerados a partir da redução do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) com um composto organometálico como, por exemplo, o cloreto de dietil-alumínio ($AlClEt_2$, DEAC) e o cloreto de trietil-alumínio ($AlClEt_3$, TEAC) (ODIAN, 2004). Esse catalisador, no entanto, apresenta baixa estereosseletividade, com índice de isotaticidade entre 20-40 % para polipropileno, além de apresentar baixa atividade catalítica, o que faz com que seja necessária etapa posterior de purificação do polímero formado, a fim de remover os resíduos catalíticos (ODIAN, 2004).

A segunda geração dos catalisadores Ziegler-Natta surgiu na década de 70, por meio

da modificação morfológica da espécie $TiCl_3$, que resultou em grande aumento da atividade catalítica e da estereoespecificidade, evitando, com isso, a remoção da fração atática do produto final (CERRUTI, 1999). Devido à nova morfologia da partícula catalítica, menor do que os catalisadores de primeira geração, a área de contato aumentou e, conseqüentemente, também foi maior o número de sítios disponíveis (CERRUTI, 1999). Os catalisadores de terceira geração diferenciam-se dos anteriores pela introdução de um doador de elétrons interno e um doador externo, além do uso de cloreto de magnésio ($MgCl_2$) como suporte catalítico (CERRUTI, 1999). Com isso, a atividade catalítica aumentou 50 vezes, fazendo com que a remoção de resíduo de catalisador não fosse mais necessária (CERRUTI, 1999).

Depois da terceira geração de catalisadores, a diferenciação entre as gerações se deu pelo uso de diferentes doadores de elétron. A quarta geração dos catalisadores surgiu da combinação de doadores de elétrons internos (diésteres) e externos (silanos), cujo desempenho apresentou melhor rendimento e isoespecificidade (>98 %), além de produzir polímeros com morfologia mais controlada (KAMINSKY, 2013). A quinta geração dos catalisadores, por outro lado, utiliza diéteres como doadores de elétron internos. Esse tipo de catalisador apresenta alta atividade catalítica e isoespecificidade, sem a necessidade de adição de um doador externo de elétron. Além disso, produz polímero com distribuição de massa molar mais estreita, quando comparado aos catalisadores das demais gerações (KAMINSKY, 2013). Os catalisadores de sexta geração, em seu lugar, utilizam succinato como doador de elétrons interno.

Os catalisadores metallocenos são uma classe especial de catalisadores Ziegler-Natta, constituída de complexos organometálicos de um metal de transição (geralmente háfnio, zircônio ou titânio) com um anel aromático como, por exemplo, o ciclopentadienil (Cp). Esses complexos atuam como catalisadores na presença de um cocatalisador, normalmente o metilaluminoxano (MAO), e se diferenciam dos catalisadores Ziegler-Natta tradicionais porque apresentam um único sítio ativo (ODIAN, 2004).

2.2.2 Catalisadores de Neodímio

A partir dos anos 60, os catalisadores baseados em lantanídeos passaram a ser foco de estudos para polimerização de dienos. A primeira patente sobre uso de lantanídeos na polimerização de dienos foi submetida pela Union Carbide Corporation, no ano de 1964, em que se utilizava sistema catalítico binário. Pouco tempo depois, a empresa Goodyear mostrou a superioridade dos sistemas catalíticos ternários, em que se utilizava um composto lantanídeo, um cocatalisador alquil alumínio e um doador de haleto (NUYKEN, 2006). Nas décadas de 70 e 80, provou-se que, dentre a série de lantanídeos, os catalisadores baseados em neodímio (Nd) apresentaram maior atividade catalítica, além de menores preços e maior produção de espécies 1,4-*cis*, quando comparado a catalisadores

baseados em titânio e cobalto, na polimerização de dienos (NUYKEN, 2006). Por esses motivos, os sistemas catalíticos ternários baseados em neodímio são os mais utilizados para polimerização de dienos. Na literatura, a maioria dos estudos trata da polimerização em solução de dieno mediada por neodímio. Isto porque, estima-se que os sistemas catalíticos de Nd heterogêneos resultam na formação de gel. Logo, o uso de solventes de hidrocarbonetos e de catalisadores solúveis é importante para evitar problemas associados ao efeito gel (NUYKEN, 2006).

Os sistemas catalíticos ternários baseados em neodímio, como mencionado anteriormente, são compostos por um precursor Nd, um alquil alumínio ou alquil magnésio, e um doador de haleto. Cada um desses componentes possui funções importantes no sistema catalítico. Os cocatalisadores alquil alumínio (AlR_3) atuam como ácidos de Lewis, subtraindo haletos ou grupos alquil do Nd, deixando sítios de coordenação livres (ODIAN, 2004). A quantidade de alquil alumínio empregada pode variar de 4 a 20 quantidades equivalentes a um equivalente de Nd (NUYKEN, 2006), e o tipo de cocatalisador empregado pode alterar a quantidade de espécies 1,4-*cis* formadas, sendo a ordem de cocatalisadores testados por HSIEH and YEH (1985): TIBAH > DIBAH > TEA > DEAH, em que TIBAH é hidreto de tiisobutilalumínio, DIBAH é hidreto de diisobutilalumínio, TEA é trietilalumínio e DEAH é hidreto de dietilalumínio. Além de atuarem como cocatalisadores, os compostos alquil alumínio podem atuar como agentes de transferência de cadeia, e no caso particular do DIBAH, pode atuar como limpador de impurezas como umidade, ácidos carboxílicos, etc (FRIEBE *et al.*, 2002, 2004). Os doadores de haleto são úteis para aumentar a atividade catalítica e a quantidade de espécies 1,4-*cis*, pois tornam o centro metálico do Nd mais reativo, ao sofrer coordenação com o catalisador (NUYKEN, 2006). Os doadores de haleto mais utilizados são haletos de alquil alumínio, pois apresentam boa atividade e solubilidade em solventes de hidrocarbonetos. Os haletos de alquil alumínio mais comuns são o dicloro de etilalumínio (EADC), cloreto de dietilalumínio (DEAC) e sesquicloreto de etilalumínio (EASC) (NUYKEN, 2006). Nos sistemas catalíticos ternários baseados em Nd, a ordem de adição dos componentes ao meio reacional, a pré-formação do catalisador e o processo de envelhecimento catalítico influenciam nas propriedades do polímero formado (NUYKEN, 2006).

2.3 Polimerização por Transferência de Cadeia Coordenativa

Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta baseados em neodímio constituem uma classe relevante de catalisadores que têm sido utilizados industrialmente em polimerizações de dienos conjugados, devido à sua excelente estereosseletividade e elevada atividade (QUIRK and KELLS, 2000; RAO *et al.*, 1997; SKURATOV *et al.*, 1992). No entanto, esses ca-

talismos ainda fornecem baixa controlabilidade sobre as massas molares médias e as distribuições de massa molar do material polimérico obtido, devido à presença de múltiplas espécies ativas e à heterogeneidade do sistema catalítico (DONG and MASUDA, 2003).

A polimerização coordenativa viva constitui uma alternativa confiável para realizar polimerizações controladas de dienos conjugados (GONG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2008). Porém, em condições ideais de reação, este tipo de polimerização produz apenas uma cadeia polimérica por centro metálico ativo. Por esse motivo, para se obter uma alta taxa de produção nesse tipo de reação, é necessário utilizar concentrações relativamente altas de catalisador, o que pode encarecer o processo, que também prevê altos custos com o catalisador (WANG *et al.*, 2008). Logo, ainda existem muitas razões para investigar a polimerização controlada de dienos com sistemas catalíticos mais econômicos e eficientes.

Neste contexto, a polimerização por transferência de cadeia coordenativa (CCTP) se destaca, pois trata-se de uma nova técnica de polimerização, que surgiu nos últimos anos, capaz de superar alguns dos problemas discutidos anteriormente, devido à capacidade de produzir cadeias poliméricas com baixo índice de polidispersão (BRITOVSEK *et al.*, 2002; MOHAMMADI *et al.*, 2014; VALENTE *et al.*, 2011, 2013) através da transferência de cadeia rápida e reversível entre o agente de transferência de cadeia e os centros ativos propagantes. Além de apresentar algumas características semelhantes com outros sistemas vivos de polimerização, a técnica CCTP também apresenta vantagens competitivas, como a alta economia de catalisadores, pois pode produzir diversas cadeias por sítio ativo de catalisador (FRIEBE *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2010), uma vez que o número de espécies ativas é determinado pela quantidade de agente de transferência de cadeia (componente mais barato), e não pelo catalisador (ZINCK, 2012). Além disso, a técnica CCTP pode ser utilizada para controlar a composição do copolímero (ANNUNZIATA *et al.*, 2011; SITA, 2009; VALENTE *et al.*, 2009, 2011), para fornecer novos materiais poliméricos através da polimerização por transporte em cadeia (do inglês, *Chain Shuttling Polymerization*, CSP) (ARRIOLA *et al.*, 2006; GIBSON, 2006; XIAO *et al.*, 2009) e para produzir polímeros com cadeias finais funcionalizadas (AMIN and MARKS, 2008; BHRIAIN *et al.*, 2005; BYUN and KIM, 2000; BYUN *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2008).

Em seu trabalho de revisão, VALENTE *et al.* (2013) destacam que a principal diferença entre a polimerização por transferência de cadeia coordenativa e a polimerização coordenativa viva clássica é a etapa de transferência de cadeia da espécie macromolecular viva para o agente de transferência de cadeia, formando espécies dormentes, por meio de uma transalquilação, como mostra a Figura 2.7. Essa etapa de equilíbrio dinâmico entre as espécies propagantes e dormentes permite a geração de várias cadeias poliméricas por molécula de catalisador. Para tanto, a etapa de transferência de cadeia deve ser rápida em relação à etapa de propagação e reversível, de tal forma que as etapas de termina-

ção de cadeia devem ser nulas, ou desprezíveis (VALENTE *et al.*, 2013). Dessa forma, a polimerização via CCTP produz polímeros com distribuição de massa molar estreita e cadeias com terminação funcionalizada (FRIEBE *et al.*, 2006; VALENTE *et al.*, 2013). Logo, pode-se concluir que a polimerização via CCTP apresenta características típicas de polimerizações vivas.

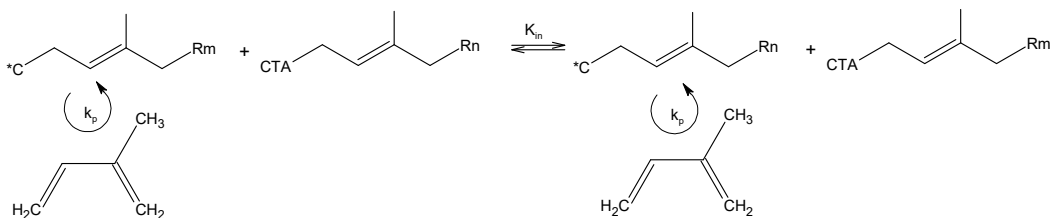


Figura 2.7: Mecanismos competitivos na polimerização por transferência de cadeia coordenativa: propagação e transferência de cadeia reversível.

NUYKEN (2006) destaca que os conceitos de polimerização “viva”, “semi-viva”, “pseudo-viva” e “viva/controlada” ainda não são muito bem estabelecidos, pois existem diversas características, adotadas na literatura, para definir a polimerização viva, como a formação de copolímeros em bloco, a terminação de cadeia funcionalizada, o controle sobre as massas molares médias e sobre a distribuição de massa molar, entre outros. Ademais, até o presente momento, não é possível encontrar trabalhos na literatura que analisem, ao mesmo tempo, todos os critérios apontados. Logo, a definição de polimerização viva passa por diferentes interpretações. Porém, em geral, utiliza-se os seguintes critérios para definir a polimerização por coordenação viva (NUYKEN, 2006):

- Cinética de primeira ordem com relação à conversão de monômero;
- Crescimento linear da massa molar média numérica com a conversão de monômero;
- Dependência linear da massa molar média numérica em relação à razão monômero/catalisador para conversão de monômero constante;
- Crescimento da massa molar na adição sequencial de monômero;
- Viabilidade de formação de copolímero em bloco;
- Viabilidade de funcionalização do grupo final.

Nas polimerizações vivas, a cinética de primeira ordem da conversão de monômero em relação ao tempo ocorre em decorrência da ausência de terminações de cadeia irreversíveis nessas reações. O crescimento linear da massa molar média com a conversão de monômero, em seu lugar, representa a ausência de transferências de cadeia irreversíveis (NUYKEN, 2006).

2.4 Monômeros Renováveis

O problema da dependência da indústria de plásticos dos recursos fósseis poderia ser resolvido com a exploração de polímeros naturais, tais como celulose e borracha natural, se as moléculas naturais não fossem difíceis de serem isoladas e funcionalizadas, além de exigirem processos de tratamento caros e poluentes (BAUER *et al.*, 2017). Por essas razões, a exploração dos monômeros de origem natural se tornou mais atrativa do que a utilização do próprio polímero natural. Dentre as opções de monômeros naturais, merecem ênfase os terpenos, que formam uma classe ampla e variada de hidrocarbonetos que podem ser encontrados nas formas derivadas acíclica e policíclicas e funcionalizados com grupamentos do tipo álcool, éster, éter, aldeído ou cetona (chamados terpenóides) em diversos organismos (BEHR and JOHNNEN, 2009), em particular nas plantas superiores, especialmente as coníferas. Conquanto essas moléculas apresentem diferentes propriedades estruturais, elas possuem uma característica em comum: unidades de isopreno (C_5), que fazem com que elas sejam classificadas, segundo a “regra do isopreno”, em monoterpenos (C_{10}), sesquiterpenos (C_{15}), diterpenos (C_{20}), sesterterpenos (C_{25}) e borracha ($(C_5)_n$) (BEHR and JOHNNEN, 2009). Os terpenos são moléculas orgânicas que possuem cheiro forte e atividade biológica, sendo muitas vezes utilizados como fragrâncias para perfumaria, produtos farmacêuticos, aditivos de alimentos e como pesticidas para agricultura (HILSCHMANN and KALI, 2015).

Na indústria de polímeros, os terpenos, especialmente os monoterpenos, se destacam por apresentarem hidrocarbonetos insaturados semelhantes àqueles já conhecidos, provenientes do óleo e do gás petroquímico, o que sugere que a química de olefinas, bem estabelecida, pode ser aplicada também a esses materiais. Se a operação industrial for feita de forma otimizada, é possível também evitar a competição com a indústria alimentícia (GANDINI, 2008).

Desde meados do século XX, alguns polímeros baseados em terpenos têm sido sintetizados, seja como constituinte principal ou como entidade funcional em polímeros conjugados, conferindo propriedades interessantes aos materiais obtidos, como biodegradabilidade, bioatividade, liofilicidade e cristalinidade líquida (ZHAO and SCHLAAD, 2013). Embora existam diversos monoterpenos na natureza, apenas uma pequena parte deles pode participar de forma bem sucedida de reações de polimerização comprovadamente, como o limoneno, o pineno, o alocimeno, o β -mirceno e o *trans*- β -farneceno (ZHAO and SCHLAAD, 2013). Dentre esses, o β -mirceno se destaca por ser facilmente encontrado em diferentes espécies de plantas (tomilho selvagem, *ylang-ylang*, louro, salsa, *cannabis*, lúpulo, entre outros), por poder ser sintetizado pela pirólise de β -pineno, por já constituir um mercado industrial e comercial, por ser usado em diferentes aplicações (SARKAR and BHOWMICK, 2014) e, principalmente, por ter baixo custo, ser facilmente isolado e ser potencial substituto de 1,3-dienos, como isopreno e butadieno (MÉTAFIOT *et al.*,

2017). Da mesma forma, o *trans*- β -farneceno se destaca, pois hoje é produzido em larga escala a partir do processo de fermentação do açúcar e possui diferentes aplicações, como em lubrificantes, surfactantes, combustíveis e polímeros (BENJAMIN *et al.*, 2016).

2.4.1 β -Mirceno

Mirceno (7-Metil-3-metileno-1,6-octadieno) é um composto que possui duas formas isômeras denominadas de α -mirceno e β -mirceno, sendo a primeira muito pouco estudada devido à instabilidade na natureza (YANG *et al.*, 2015a), enquanto a segunda forma é a mais presente na natureza e a mais visada na prática. Por esse motivo, utiliza-se β -mirceno, ou apenas mirceno, para se referir a este composto. Apesar de ser encontrado facilmente em muitos óleos naturais, comercialmente a principal forma de obtenção do mirceno é a partir da pirólise de β -pineno a 550-600 °C, que gera 75-77 % de mirceno, 9 % de limoneno, aproximadamente 2 % de p-metadieno e uma pequena quantidade de outros produtos de *cracking* (ZEIGER, 1977), como pode ser observado na Figura 2.8. Acredita-se que a reação prossiga por meio da interação entre os dirradicais alílicos formados, os quais se rearranjam intramolecularmente devido à proximidade entre eles. Como resultado, ocorre também um pouco de polimerização durante a pirólise. Este processo pode ser evitado com o uso da destilação fracionada para produzir mirceno de alta pureza (GRAYSON, 1983). Assim pode ser sintetizado o mirceno, cuja aparência oleosa, incolor, com odor de gerânio e baixa toxicidade oral e dérmica deram a ele o status de “*Generally Recognized as Safe*” (GRAS), conferido pela *Flavor Extract Manufacturers* (FEMA), em 1965, e a aprovação como aditivo alimentar pela *American Food and Drug Administration* (FDA) (BEHR and JOHNNEN, 2009). Graças a isso, o mirceno é muito utilizado em aromas sintéticos (citrinal, citronelal, hidroxicitronelal, mentol, iononas e mircenol) e em alcoóis terpênicos (geraniol, nerol e linalool) (KOLICHESKI *et al.*, 2007), como aditivo na produção de cosméticos, alimentos e bebidas, além de ser reconhecido, na medicina popular brasileira, como sedativo, antipirético e remédio para tratar distúrbios gastrointestinais (ZEIGER, 1977).

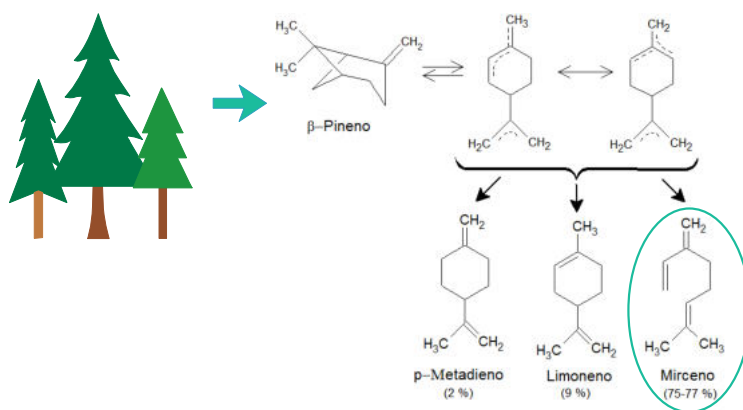


Figura 2.8: Representação esquemática da produção de mirceno a partir de β -pineno.

No âmbito da polimerização, o mirceno é um monômero bastante atrativo, pois na molécula existem três ligações duplas altamente reativas, incluindo uma ligação dupla conjugada e uma simples, que agem como sítios ativos de alta reatividade em polimerizações aniônica, catiônica, via radicais livres e via iniciação térmica (CAWSE *et al.*, 1986a,b; ZHOU *et al.*, 2016). A reatividade do mirceno é tão significativa, que ele é capaz de polimerizar espontaneamente à temperatura ambiente, com ou sem a presença de ar (RUNCKEL and GOLDBLATT, 1946), o que torna a estocagem e o transporte inviáveis, se não forem utilizados inibidores, tais como hidroxitolueno butilado ou tenox galato de propila (ZEIGER, 1977). Ao sofrer polimerização, o mirceno gera o polimirceno, um politerpeno que pode apresentar diferentes conformações estruturais, tais como 1,2-adição, 3,4-adição, 1,4-*cis*, 1,4-*trans* (vide Figura 2.9), e até mesmo estruturas cíclicas resultantes de reações de propagação intramoleculares e intermoleculares, variando de acordo com as condições de polimerização (MARVEL and HWA, 1960). Porém, este polímero se apresenta predominantemente nas formas 1,4-*cis* e -*trans* (77-85 %) e 3,4-adição (15-23 %) (ZHAO and SCHLAAD, 2013), podendo ser sintetizado via polimerização estereoespecífica para produzir polímero rico em estruturas 3,4-adição (LIU *et al.*, 2015a), 1,4-*cis* e 1,4-*trans*, com muitas diferenças nas propriedades vivas (GÓMEZ *et al.*, 2016; HILSCHMANN and KALI, 2015; HUANG *et al.*, 2017; KULARATNE *et al.*, 2017; NADDEO *et al.*, 2017). O polimirceno é um polímero amorfo, com temperatura de transição vítrea (T_g) de -70 a -60°C (próxima da borracha natural), líquido a temperatura ambiente e com aspecto borrachoso, características semelhantes às do polibutadieno e propícias para a utilização como fonte de maciez e maleabilidade para elastômeros termoplásticos (ZHOU *et al.*, 2016), com a vantagem de serem produzidos sob pressão atmosférica, em comparação com o butadieno gasoso, que requer o uso de vasos pressurizados (CAWSE *et al.*, 1986a).

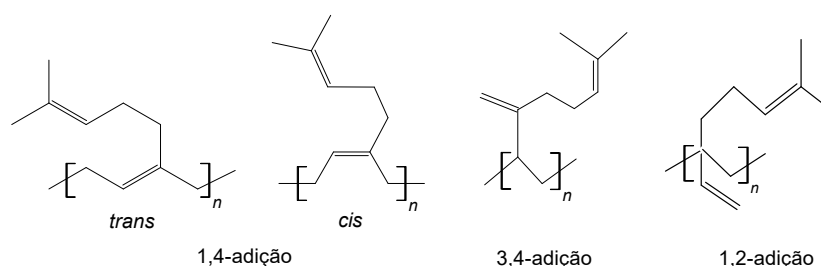


Figura 2.9: Unidades repetidas em polimircenos (adaptado de ZHAO and SCHLAAD (2013)).

Na literatura, um dos primeiros registros sobre a polimerização de mirceno, foi a da polimerização via radicais livres, por JOHANSON *et al.* (1948). Os autores conduziram a homopolimerização de mirceno e a co- e terpolimerização com estireno e butadieno, em emulsão com persulfato de potássio, cujos produtos foram vulcanizados e testados

segundo sua força elástica e seu alongamento. Observou-se que o mirceno, com ou sem copolímero, forma uma borracha macia, sendo o terpolímero o produto com melhores características, por apresentar maior rendimento e maior tendência ao alongamento. Depois de um longo período sem contribuições significativas na área, CAWSE *et al.* (1986a) publicaram uma série de trabalhos sobre polimerizações de mirceno em solução, a partir dos quais foi possível sintetizar borracha líquida terminada em hidroxila com alta taxa de reação e massa molar moderada. Foi possível ainda sintetizar polióis capazes de gerar poliuretanos elastoméricos com propriedades similares às dos polióis derivados do butadieno (CAWSE *et al.*, 1986b) e poliuretanos endurecidos com melhores propriedades graças ao polimirceno incorporado na cadeia (CAWSE *et al.*, 1987). Alguns anos depois, TRUMBO (1993) produziu copolímeros binários de mirceno com estireno, metacrilato de metila e p-fluoroestireno, via radicais livres, em massa, e mediram a composição e as razões de reatividade, sendo o mirceno mais reativo em todos os casos.

Diante da preocupação crescente com questões ambientais e econômicas, CHOI and RITTER (2007), motivados pelo desenvolvimento de rotas alternativas para a polimerização de mirceno e livre de poluente, fizeram a homopolimerização de mirceno e a copolimerização com fumarato de dietila e estireno, em meio aquoso contendo ciclodextrina, cuja reação, além de ser menos poluente, foi mais rápida e formou polímeros com altas massas molares. SARKAR and BHOWMICK (2014), motivados pelo desenvolvimento de potenciais substitutos para a borracha comercial, realizaram a polimerização de mirceno em emulsão com persulfato e obtiveram polímero com alta massa molar, comportamento pseudoplástico e estabilidade térmica semelhante à de outras borrachas. Tendo alcançado essa conquista, SARKAR and BHOWMICK (2016a) continuaram os estudos sintetizando copolímero de mirceno e itaconato de dibutila sob condições semelhantes à anterior, obtendo polímero com boa estabilidade térmica e comportamento pseudoplástico, mais uma vez tipificando o produto como potencial substituto para a borracha. Dando continuidade ao trabalho, SARKAR and BHOWMICK (2016b) produziram copolímero de mirceno e estireno, seguindo a mesma rota de reação, produzindo copolímero vulcanizado estireno/mirceno 70/30 (m/m), o qual apresentou melhor tração e menor perda de rolagem quando comparado a um pneu comum, o que demonstra a potencialidade desse material como substituto do pneu padrão. Além disso, observou-se que a microestrutura do copolímero varia muito de acordo com a quantidade de estireno na cadeia, o que demonstra uma característica típica importante das reações radiculares, que é a falta de controle sobre a microestrutura do polímero.

Portanto, a fim de obter polimirceno com microestrutura controlada, MARVEL and HWA (1960) fizeram a polimerização de mirceno com diferentes tipos de catalisadores Ziegler-Natta e compararam a estrutura dos polímeros obtidos, evidenciando traços de estruturas vinílicas e estruturas 1,4-*cis* e *trans*, em alguns casos. Depois de muitos anos, BEHR and JOHNEN (2009) realizaram a primeira telomerização de mirceno com di-

etilamina, gerando aminas C₂₀ insaturadas e ramificadas. Além disso, o grupo propôs uma técnica de reciclagem do catalisador chamada *Thermomorphic Multicomponent Solvent* (TMS), que é baseada nas diferentes relações entre miscibilidade e temperatura de diferentes solventes. Anos depois, pela primeira vez, LOUGHMARI *et al.* (2012) sintetizaram polimirceno com alta seletividade utilizando catalisador Ziegler-Natta, baseado em neodímio, com estereosseletividade de estruturas 1,4-*cis* acima de 98.5 %, em um processo caracteristicamente vivo (CCTP). GEORGES *et al.* (2014a) também estudaram a polimerização via CCTP, mas do co- e terpolímero de mirceno, isopreno e estireno, utilizando diferentes agentes de transferência de cadeia (CTA), em que observaram aumento na taxa de reatividade dos comonômeros e na estereoespecificidade, reportando a produção de polímeros com vasta gama de composições e regioregularidade sem a necessidade de usar catalisadores diferentes. A estrutura do polimirceno obtido neste processo foi descrita por GEORGES *et al.* (2014). RAYNAUD *et al.* (2012) estudaram catalisadores à base de ferro para polimerização estereosseletiva de isopreno, mirceno e farneceno e observaram que, a depender do tipo de ligante, é possível obter polímeros ricos em espécies 1,4-*cis* ou 1,4-*trans*. Não demorou muito para que LIU *et al.* (2015a) conseguissem sintetizar 3,4-polimirceno isotático, com regio e isoespecificidade e estereosseletividade muito próximos do ideal (3,4-seletividade > 99 %), utilizando catalisadores à base de lutécio. LIU *et al.* (2015b) sintetizaram ainda polimirceno com diferentes sistemas catalíticos, gerando pela primeira vez, polimirceno com sindiotaticidade moderada (≈ 66 %), alta 3,4-regioseletividade e, a depender do sistema catalítico, 3,4-polimirceno com alta isotaticidade. LIU *et al.* (2016) testaram outros sistemas catalíticos para a copolimerização de mirceno e isopreno, formando copolímero elastomérico aleatório e alternado, com alta seletividade 1,4-*trans*. GÓMEZ *et al.* (2016) polimerizaram mirceno utilizando catalisadores Ziegler-Natta baseados em isopropóxido de neodímio (III) (Nd(Oi-Pr)₃) e versatato de neodímio (NdV₃), obtendo rendimento próximo a 100 %, polímero de alta massa molar, com distribuição de massas molares estreita e alta seletividade 1,4-*cis* (> 92 %). Observou-se em particular que ao variar as relações [Al]/[Nd] e [Cl]/[Nd], foi possível fazer mudanças nas massas molares. LI *et al.* (2017) realizaram a copolimerização com catalisador organometálico de monômero de butadieno funcionalizado com isopreno e mirceno, cujos grupos vinílicos pendentes podem ser convertidos em diferentes grupos funcionais por meio de reações de *click* tiol-eno, produzindo materiais à base de polibutadieno, com propriedades térmicas e superficiais versáteis. KULARATNE *et al.* (2017) utilizaram o sistema catalítico NdCl₃.3TEP/TIBA (TEP é trietil fosfato e TIBA é triisobutilalumínio), que é capaz de polimerizar monômeros polares vinílicos, e mirceno, isopreno, metacrilato de metila e seus copolímeros de maneira quase-viva. Os copolímeros formados se apresentaram na forma de blocos e com alta *cis*-estereoregularidade. NADDEO *et al.* (2017) reportaram a primeira homopolimerização e copolimerização por coordenação de β-mirceno e β-ocimeno com estireno, utilizando três diferentes com-

plexos catalíticos, observando diferenças significativas na microestrutura, a depender do catalisador aplicado.

Apesar de ser capaz de produzir polímero e copolímero de mirceno com alta esteosseletividade, a polimerização por coordenação, que utiliza catalisadores metálicos e solventes orgânicos, gera produtos tóxicos que vão de encontro ao princípio da sustentabilidade, que é a motivação principal para o desenvolvimento do mirceno como monômero renovável. Em contrapartida, nas reações via radicais livres não se tem controle adequado sobre a estrutura do polimirceno formado. Neste contexto, surgem as polimerizações vivas/controladas, que agregam os benefícios das reações radicalares livres com a capacidade de controlar a estrutura do polímero. O primeiro trabalho desenvolvido para este tipo de polimerização controlada de mirceno é datado de 1988, quando NEWMARK and MAJUMDAR (1988) fizeram a polimerização aniônica de mirceno e farneceno e estudaram suas microestruturas, que são compostas de, pelo menos, 85 % de 1,4-*cis*, 10 % de 3,4-adição e menos que 3 % de 1,4-*trans*. Depois de um longo hiato na produção científica sobre este tema, SIBAJA *et al.* (2014) fizeram a copolimerização catiônica de óleo de tungue com limoneno, mirceno e estireno, utilizando trifluoreto de boro como iniciador, e obtiveram polímeros termofixos, cujas propriedades termomecânicas foram capazes de ser preditas por modelos matemáticos simples. BOLTON *et al.* (2014) sintetizaram copolímero tribloco (ABA) de mirceno e α -metilestireno a partir de polimerização aniônica em THF, o que resultou em elastômeros termoplásticos com separação de microfases, que apresentam características interessantes, tais como a baixa perda de energia, alongamento de até 1300 %, boa resistência à tração e resistência térmica até 70 °C maior do que a de termoplásticos estirênicos provenientes do petróleo, o que torna este novo produto uma atraente alternativa para usos em altas temperaturas. HUANG *et al.* (2017) sugeriram uma nova rota de polimerização carbocatiônica de isopreno e mirceno, produzindo copolímero cíclico com boa seletividade 1,4-*cis*. Além disso, o sistema de iniciadores sugerido nesse trabalho exerce bom controle sobre a distribuição das sequências de comonômeros, além de influenciar o rendimento, a esteosseletividade e a ciclização de forma positiva, sendo capaz de produzir copolímeros com diferentes microestruturas.

Ainda sobre polimerização viva/controlada, alguns trabalhos relacionados à polimerizações via metátese por abertura de anel (do inglês, *Ring-opening Metathesis Polymerizations*, ROMP) de mirceno foram desenvolvidos. KOBAYASHI *et al.* (2009), por meio da reação de metátese do anel do mirceno, sintetizaram 3-metil-ciclopentano, que foi submetido a polimerizações aniônica e catiônica, produzindo 1,4-poli(3-metil-ciclopentano) com massa molar controlada, distribuição de massa molar estreita e estrutura estereoregular. DELANCEY *et al.* (2011) compararam o desempenho de β -pineno com diferentes monoterpenos, tais como óxido de limoneno, d-limoneno, carvoneno e mirceno, como agentes controladores do grau de reticulação durante a polimerização, a fim de obter polímeros termofixos com propriedades físicas e estabilidade térmica ajustadas. Os autores

concluíram que o β -pineno apresenta maior suscetibilidade a reações de transferência de cadeia, seguido do d-limoneno, mirceno, óxido de limoneno e, por último, carvoneno. YANG *et al.* (2015a) sintetizaram dois novos monômeros úteis para produzir resina de vinil éster (VER) curável em ultra-violeta (UV) derivados de mirceno e de óleo de tungue via reação de Diels-Alder, reação de glicilidação e esterificação por abertura de anel. Em seguida, os dois monômeros foram misturados em diferentes proporções e curados sob a luz UV, permitindo que os autores concluíssem que o aumento da quantidade de mirceno aumentava o módulo de armazenamento e as Tg's das resinas, além da densidade de reticulação dos copolímeros. YANG *et al.* (2015b) realizaram a copolimerização desses monômero com outro monômero éster vinílico produzido a partir de mirceno e óleo de soja epoxidado e fizeram a cura desses copolímeros sob luz UV, observando que o aumento do teor de éster vinílico de mirceno aumentava o módulo de armazenamento e a Tg das resinas curadas, tendo em vista que este novo comonômero era mais rígido do que o de óleo de soja. ZHOU *et al.* (2016) sintetizaram copolímeros tribloco de poli(L-lactida-b-mirceno-b-L-lactida) por meio da abertura de anel de L-Lactida, na presença do precursor polimirceno terminado em hidroxila e do organocatalisador. Os autores obtiveram polímero com características termoplásticas interessantes, oriundo de fontes biológicas. Dando continuidade ao trabalho anterior, ZHOU *et al.* (2018) utilizaram o polimirceno hidroxilado como macroiniciador para a polimerização por abertura de anel de L-lactida, formando copolímero cuja estrutura molecular apresentou características de blocos de borracha e blocos semicristalinos.

Por fim, mas não menos importante, é possível encontrar na literatura estudos sobre a polimerização de mirceno via polimerização reversível de cadeia por adição-fragmentação (RAFT) e via polimerização radicalar mediada por nitróxido (NMRP). HILSCHMANN and KALI (2015) desenvolveram o primeiro trabalho que estudou a polimerização via RAFT de mirceno em massa, em que se produziu um polímero cuja massa molar crescia linearmente com a conversão e que possuía índice de polidispersão baixo (1.1 a 1.4), evidenciando a polimerização viva alcançada. Além disso, foi feito um estudo sobre extensão da cadeia, utilizando o polimirceno como um macroCTA, o qual reagiu com estireno formando um copolímero em bloco com baixo índice de polidispersão e com predominância da presença de estruturas 1,4-*cis* e 1,4-*trans*, as quais corresponderam a 96 % das estruturas totais. Isso deixou clara a natureza controlada do processo. BAUER *et al.* (2017) sintetizaram polimirceno via RAFT, usando dois CTAs diferentes, dois iniciadores diferentes (BPO e AIBN) e variando a temperatura (65, 90 e 135 °C). Os autores perceberam que os dois CTAs apresentaram desempenhos semelhantes em relação ao rendimento, massas molares médias e índices de polidispersão, mas apresentaram trajetórias dinâmicas diferentes, a depender dos pares de iniciador e temperatura, que exerceram enorme efeito sobre as trajetórias de conversão e de massa molar e a microestrutura final do polímero. Obsevou-se que em todos os sistemas houve aumento

linear da massa molar com a conversão e baixo índice de polidispersão (1.3-1.6), demonstrando o caráter vivo e controlado da reação, especialmente nas altas temperaturas, quando a constante de propagação foi inferior à constante de decomposição dos iniciadores. Embora a 130 °C tenham surgido ramificações e, portanto, tenha sido obtida menor regiorregularidade, geralmente os sistemas apresentaram alta regiorregularidade (até 94 %), além de alcançarem aumento significativo da conversão e do tamanho da cadeia, em relação aos trabalhos anteriores. Por outro lado, visando ao desuso de agentes de transferência de cadeia baseados em enxofre (poluente), tal como se utiliza em reações do tipo RAFT e ATRP, MÉTAFIOT *et al.* (2017) foram os primeiros a fazerem polimerização de mirceno via NMRP em massa, a 120 °C, utilizando SG1 (nitroxido N-tert-butil-N-[1-dietilfosfono- (2,2-dimetilpropil)]) como a alcoxiamina controladora da reação e um iniciador modificado. Os autores obtiveram polimirceno rico em estruturas 1,4-*cis*, além de estruturas 1,2- e 3,4-, com baixa dispersidade, cuja massa molar crescia linearmente com a conversão, caracterizando o caráter vivo da reação. Uma vez que o polimirceno foi sintetizado, terminado em SG1, pôde ser usado como macroiniciador para a copolimerização com estireno, formando um copolímero dibloco, com baixa dispersidade, com separação em microfases e fragilidade diante de tensões. No ano seguinte, dando continuidade ao trabalho, MÉTAFIOT *et al.* (2018) sintetizaram o copolímero de mirceno e metacrilato de glicidila (MGA) via NMRP, nas mesmas condições de temperatura e iniciador anteriores, formando copolímero de baixa dispersidade (< 1.56), cuja Tg aumentou à medida que aumentou a fração de MGA passou de 0.1 para 0.9. Múltiplas Tg's foram identificadas evidenciando que houve formação de microfases. Como feito anteriormente, o polimirceno terminado em SG1 foi usado como macroiniciador para a copolimerização com estireno, gerando terpolímero com distribuição de massa molar estreita. Além disso, fez-se a copolimerização de mirceno com MMA, anidrido maléico (AM) e acrilato de tert-butila (t-BuA). No primeiro caso, obteve-se polimerização viva, com relação linear entre massa molar e conversão e índice de polidispersão baixo (1.15-1.32). No segundo caso, observaram desvios no cálculo das massas molares com relação às massas molares teóricas, sugerindo que reações paralelas ocorreram. A fim de ver qual era a influência do AM sobre o controle da polimerização, aumentou-se a quantidade de AM e já não se observou mais polimerização, caracterizando o efeito inibitório desse monômero. Por fim, no terceiro caso, observou-se a alta reatividade de t-BuA, chegando a altas conversões ($> 60\%$) e baixa dispersão. Finalmente, MÉTAFIOT *et al.* (2019) realizaram a copolimerização de mirceno (MY) e metacrilato de isobornil (IBOMA) via NMRP em massa e em solução, utilizando como alcoxiamina controladora também o SG1 funcionalizada. As copolimerizações, realizadas em diferentes condições de temperatura e concentração, apresentaram características de reação viva, como baixo índice de polidispersão (≤ 1.75) e crescimento linear da massa molar média numérica em relação à conversão de monômero. Em seguida, os autores utilizaram os copolímeros MY-IBOMA como macroinici-

adores em reações de extensão de cadeia do copolímero utilizando mirceno, IBOMA e estireno, produzindo copolímeros tribloco com separação nas microfases contínua (rica em PMY) e dispersa (agregados ricos em IBOMA).

2.4.2 *trans*- β -Farneceno

Farneceno (3,7,11-trimetildodeca-1,3,6,10-tetraeno) é um sesquiterpeno natural ($C_{15}H_{24}$), composto por uma mistura de isômeros α e β -farneceno, que pode ser encontrado em árvores e óleos essenciais derivados de terpenóides (LUK and MARIC, 2021b) e pode ser produzido por microorganismos (BRIEGER, 1967; BRIEGER *et al.*, 1969; EISENACHER *et al.*, 2012). Porém, nos últimos anos, novas rotas de produção de β -farneceno a partir da fermentação de xarope de açúcar tem sido desenvolvidas. Isto porque o isômero *trans*- β -farneceno pode sofrer polimerização, sendo, portanto, um monômero renovável, cuja estrutura química torna-o um potencial substituinte de monômeros dienos, como butadieno e isopreno. Ao sofrer polimerização, o *trans*- β -farneceno, aqui também referido apenas como farneceno, pode gerar polifarneceno com diferentes conformações estruturais, tais como 1,2-adição, 3,4-adição, 1,4-*cis*, 1,4-*trans* (vide Figura 2.10), variando de acordo com as condições de polimerização (YOO and HENNING, 2017). Assim como o mirceno, o farneceno possui menor volatilidade do que o isopreno e o butadieno, podendo polimerizar sob condição ambiente, o que torna o seu processo mais simples e mais barato, pois evita o uso de vasos pressurizados (LUK and MARIC, 2021a). Além disso, o polifarneceno possui baixa temperatura de transição vítrea ($T_g = -85$ °C), assim como o polimirceno ($T_g = -73$ °C), semelhante à $T_g = -70$ °C do polisopreno e $T_g = -100$ °C do polibutadieno. Tal característica leva esses monômeros naturais a possuírem potencial para melhorar as propriedades viscoelásticas dos polímeros, sendo elastômeros termoplásticos (LUK and MARIC, 2021b). No entanto, devido às longas cadeias laterais do mirceno e farneceno, as quais aumentam o volume hidrodinâmico do componente, são necessárias massas molares mais altas desses polímeros para que as cadeias se ramifiquem e forneçam propriedades elastoméricas suficientes (LUK and MARIC, 2021a).

Tendo em vista as potenciais aplicações desses monômeros renováveis, observando a necessidade global de desenvolver novas tecnologias de síntese e utilização de materiais naturais em detrimento às matérias-primas oriundas do petróleo, muitas empresas têm investido massivamente em projetos que visam à aceleração da produção e comercialização de produtos naturais, em especial, polímeros renováveis. Recentemente, a empresa Amyris anunciou o *Pathways Program*, um programa parcialmente financiado pela Agência de Projetos do Departamento de Pesquisa Avançada do governo dos Estados Unidos, cujo objetivo é incentivar parceiros industriais a usarem a sua plataforma de biologia sintética, a fim de propagar a comercialização de moléculas naturais (DENARDO, 2016). Este projeto foi um aceno do governo dos EUA aos investidores e às indústrias no que diz respeito

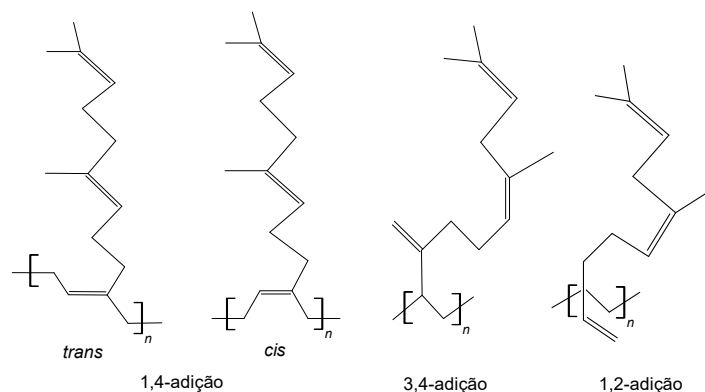


Figura 2.10: Unidades repetidas em polifarnecenos (adaptado de YOO and HENNING (2017)).

à importância das tecnologias químicas de base biológica no futuro da economia do país, até mesmo do mundo.

Na corrida pelo desenvolvimento de monômeros de dieno bio-derivados, várias empresas têm se voltado para implementação de novas rotas de produção de biobutadieno. A empresa Global Energies, em parceria com a Synthos, desenvolveu uma rota de produção de butadieno por meio da fermentação usando *Escherichia coli* modificada (BUHL, 2014). Depois de um estudo de sucesso sobre essa nova rota de produção de butadieno natural, fruto da parceria entre a Lummus Techonoly e a Synthos, as empresas parceiras anunciaram, em 2022, a implementação de uma planta com capacidade de produção de 40 mil metros cúbicos por ano de biobutadieno (PROCESSING, 2022). A empresa Genomatica, apoiada pelos parceiros Versalis, Braskem, BASF, entre outros, também tem desenvolvido biobutadieno via fermentação de açúcares de biomassa (ADLER, 2016). A Michelin, associada com a Axens/IFPEN e a Agência Francesa de Meio Ambiente e Gestão de Energia, criou o projeto intitulado BioButterfly, que visa produzir biobutadieno a partir de etanol de primeira e segunda geração. A empresa promete uma produção anual de 20 a 30 toneladas de butadieno natural até 2050, período em que pretende produzir pneus com 80 % de sua matéria-prima sustentável, dos quais 20 % corresponde a butadieno de origem biológica (MICHELIN, 2019). A Michelin também tem trabalho, em parceria com Amyris e Braskem, na produção de bio-isopreno por meio do processo de fermentação do xapone de açúcar utilizando levedura (AMYRIS, 2014; MEHTA, 2016).

Finalmente, no que diz respeito à produção de β -farneceno, pode-se dizer que a empresa que tem dominado o processo de produção deste composto natural é a Amyris, uma empresa de produtos renováveis com sede na Califórnia, EUA, com laboratórios e produção comercial na cidade de Brotas, São Paulo, Brasil. Não à toa, a empresa decidiu construir a planta de fermentação para produção de β -farneceno no Brasil, os responsáveis apostam na disponibilidade e no custo do açúcar produzido no país, para que o custo da produção não seja tão alto e, conseqüentemente, o preço final do produto seja praticável

(BENJAMIN *et al.*, 2016). Assim sendo, a Amyris construiu a primeira planta de fermentação, no Brasil, com capacidade para produção de 1200 metros cúbicos. Hoje a empresa vive em expansão pelo país, com unidades de produção também em Campinas e Barra Bonita, São Paulo (RAMOS, 2022). No Brasil, a Amyris tem parceria com grandes produtores de açúcar, como Raízen, São Martinho, ETH Bioenergia (BATISTA, 2012), além de parcerias com a produtora de diesel e combustível para aviação, a petroleira francesa Total, e a produtora de polímeros Kuraray (ESTADO, 2012).

A presença de farneceno em diferentes áreas industriais é reflexo das inúmeras aplicações deste composto em diferentes produtos finais, como em cosméticos, lubrificantes, surfactantes, combustíveis e polímeros (BENJAMIN *et al.*, 2016). Em 2015, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), na Resolução nº19, aprovou o uso do diesel e do combustível para aviação produzidos a partir do farnesano (2,6,10-trimetil-dodecano), um derivado totalmente hidrogenado do β -farneceno, fornecido pela empresa Amyris. Esse diesel renovável apresenta como principais vantagens a redução de 80 % das emissões de gases de efeito estufa, em relação ao diesel à base de petróleo, teor nulo de enxofre, e menores emissões de material particulado e monóxido de carbono (BENJAMIN *et al.*, 2016). Com relação ao uso desse composto como monômero renovável em processos de polimerização, como já foi mencionado, são inúmeras as vantagens ao utilizar esse material no lugar de monômeros derivados do petróleo, como isopreno e butadieno. Por isso, a comunidade científica tem buscado estudar esse monômero e os processos de polimerização que o envolvem, a fim de compreender os fenômenos envolvidos nas suas reações. Embora esse interesse tenha surgido muito recentemente e, portanto, o conteúdo sobre farneceno disponível na literatura seja escasso, é possível encontrar trabalhos que trazem importantes contribuições para o entendimento da polimerização desse monômero renovável.

O primeiro estudo que se tem conhecimento sobre a polimerização de β -farneceno foi desenvolvido por NEWMARK and MAJUMDAR (1988), em que os autores avaliaram as microestruturas dos polímeros de mirceno e farneceno obtidos por meio de polimerização aniônica, tendo observado presença predominante de estruturas 1,4-*cis* (pelo menos 85 %), seguida de adição-3,4 (10 %) e 1,4-*trans* (< 3 %). Depois de longos anos, RAYNAUD *et al.* (2012) foram os primeiros a retomarem os estudos sobre farneceno, avaliando o uso de catalisadores à base de ferro para polimerização esterosseletiva de isopreno, mirceno e farneceno. Os autores observaram que, a depender do tipo de ligante, é possível obter polímeros ricos em espécies 1,4-*cis* ou 1,4-*trans*.

LAUR *et al.* (2017) realizaram homopolimerizações de β -mirceno e β -farneceno, copolimerização de estireno com β -mirceno e β -farneceno, e terpolimerização estireno/etileno/mirceno, usando catalisadores ansa-metalocenos de neodímio. Os autores observaram baixas produtividades nas homopolimerizações de mirceno e farneceno, nas quais produziu-se polímeros com massas molares relativamente baixas e estrutura com-

posta por mistura de adições 1,4 e 3,4. No que diz respeito às copolimerizações, notou-se que foram produzidos copolímeros com distribuições de massa molar relativamente estreitas ($PDI = 1.3-2.7$) e com taxa de incorporação de farneceno duas a três vezes menor do que de mirceno, o que foi atribuído à presença do isômero α - além do β -farneceno na mistura. Ao aumentar a razão $[\text{terpeno}]_0/[\text{estireno}]_0$, a quantidade de terpeno no copolímero resultante aumentou; porém, a atividade catalítica diminuiu. O aumento da temperatura, em seu lugar, melhorou a produtividade e promoveu a incorporação de terpeno na cadeia polimérica. Finalmente, ao proceder a terpolimerização estireno/etileno/mirceno, os autores observaram maior produtividade nesta reação do que na copolimerização estireno/mirceno. Tal comportamento ocorre devido ao fato do etileno ser um material menor, conseqüentemente, com maior facilidade para ser inserido no catalisador, funcionando como um “espaçador” para os demais monômeros a serem inseridos em sequência.

DÍAZ DE LEÓN *et al.* (2018) realizaram polimerizações por coordenação dos terpenos ocimeno, β -mirceno e β -farneceno, usando dois diferentes sistemas catalíticos baseados em versatato de neodímio. Além de avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores, os autores também avaliaram a influência das razões molares $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ e $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$ no desempenho da reação. De acordo com este estudo, concluiu-se que o aumento na razão $[\text{Al}]/[\text{Nd}]$ promove aumento na taxa de produção dos polímeros ao mesmo tempo em que as massas molares médias diminuem. O aumento na razão $[\text{Cl}]/[\text{Nd}]$, por outro lado, além de melhorar a atividade catalítica, promoveu a formação de estruturas 1,4-*cis*. A curva de distribuição de massa molar do farneceno foi monomodal, enquanto de mirceno e ocimeno apresentaram multimodalidades, decorrentes de transferência de cadeia irreversível com os cocatalisadores DIBAH e metilaluminoxano modificado (MMAO) utilizados. Os três politerpenos obtidos apresentaram características de borracha natural, conforme suas temperaturas vítreas de transição medidas.

BAHENA *et al.* (2020) sintetizaram nanocompósitos baseados em polimirceno e polifarneceno, reforçadas com superfícies modificadas de óxido de grafeno, por meio de polimerizações por coordenação *in situ*. Para tanto, os autores utilizaram o sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{diclorodimetilsilano}(\text{Me}_2\text{SiCl}_2)$ e três diferentes alquilaluminas, que interage quimicamente e fisicamente com os grupos epóxi e carboxil do óxido de grafeno, modificando sua superfície a fim de promover a compatibilidade entre ela e os politerpenos. O método proposto de síntese mostrou ser eficiente, pois possibilitou a reação, sem afetar significativamente a atividade catalítica e o controle sobre a microestrutura dos polímeros, que apresentou alto conteúdo 1,4-*cis* ($> 95\%$). Além disso, a superfície modificada melhorou a capacidade do elastômero produzido de suportar estresse e deformação aplicados sobre ele.

LUK and MARIĆ (2019) realizaram polimerização controlada via NMRP de farneceno, com sucessiva incorporação de metacrilato de glicidila, usando como iniciadores o BlocBuilder modificado NHS-BB e o Dispolreg 007 (D7). Os autores observaram que

o aumento da fração de MGA no meio reacional provocou desvios no controle da copolimerização, a qual se manteve controlada quando maior fração de farneceno foi utilizada. Em geral, observou-se correlações lineares entre massas molares médias e conversão, enquanto o índice de polidispersão se manteve baixo, para reações utilizando NHS-BB; com exceção de alguns experimentos, cujos desvios da idealidade também foram atribuídos ao aumento da viscosidade do meio, a qual contribui para que haja terminações irreversíveis na polimerização. Com relação ao iniciador D7, os resultados obtidos mostraram que este iniciador apresentou bom desempenho quando aplicado na homopolimerização do metacrilato, mas falhou no controle da copolimerização com farneceno, pois os copolímeros sintetizados apresentaram curvas de distribuição de massa molar bimodais e altos índices de polidispersão. Este comportamento se deu pela decomposição lenta do iniciador combinada com a assimetria entre as cinéticas de propagação dos monômeros envolvidos. Finalmente, o estudo mostrou que o farneceno pode atuar como comonômero controlador da polimerização de MGA. Utilizando os mesmos iniciadores, LUK and MARÍC (2021a) analisaram, pela primeira vez, a polimerização em miniemulsão de farneceno via NMRP, avaliando o efeito do surfactante, a distribuição de tamanho das partículas e a compartimentação do sistema reacional. Além disso, os polifarnecenos produzidos passaram por um processo de extensão de cadeia ao reagir com outro monômero natural, o IBOMA, gerando um copolímero com potencial aplicação como substituinte mais sustentável da borracha SBS. Os resultados mostraram ocorrência de homopolimerização de farneceno e copolimerização de farneceno e estireno controladas, com distribuições de massa molar estreitas e relações lineares entre conversão e massas molares, apesar do índice de polidispersão relativamente alto. LUK and MARIC (2021b) realizaram a polimerização via NMRP de etileno-glicol dicitopentenil (EGDEMA) e posterior copolimerização do macroiniciador formado com farneceno, utilizando como iniciador o D7. Adicionalmente, os copolímeros em bloco formados passaram por reações de clique com o composto inorgânico POSS, gerando cadeias funcionalizadas com melhor estabilidade térmica e maior resistência mecânica. As reações foram controladas, apresentando cinética de primeira ordem para a conversão de monômero, bem como relação linear entre a massa molar média e a conversão.

SAHU and BHOWMICK (2019) realizaram a polimerização por emulsão dos terpenos acíclicos β -ocimeno, β -mirceno e β -farneceno utilizando diferentes iniciadores redox e agentes surfactantes, a fim de avaliar o efeito desses compostos na cinética de polimerização e nas propriedades dos polímeros obtidos. A partir deste estudo concluiu-se que os surfactantes aniônicos apresentaram maior influência na taxa de reação, em relação aos demais surfactantes, e o mirceno foi o monômero com maior reatividade, produzindo polímeros com características de borracha natural e estrutura predominantemente 1,4.

LAMPARELLI *et al.* (2020) realizaram a homopolimerização de farneceno e a copolimerização de ocimeno, mirceno e farneceno com butadieno, utilizando complexo cata-

lítico de titânio do tipo [OSSO] ativado por MAO, em condições brandas de reação. Os copolímeros produzidos apresentaram alta estereosseletividade para estruturas 1,4-*trans*, com boa incorporação de terpenos na cadeia. Além disso, o copolímero de butadieno e ocimeno apresentou melhores propriedades para aplicação na banda de rodagem do que o homopolímero de butadieno, sendo, portanto, um potencial substituto da borracha *cis*-BR.

WAHLEN *et al.* (2020) estudaram a copolimerização aniônica de β -farneceno e estireno em ciclohexano, e o gradiente de monômero resultante nas cadeias poliméricas formadas, analisando as consequências da composição gradiente da cadeia na morfologia e nas propriedades mecânicas do elastômero obtido. Os perfis de composição molar e volumétrica dos copolímeros foram resolvidos analiticamente, por meio de equações algébricas, no Excel. Os copolímeros em bloco formados foram empregados para gerar copolímeros de tribloco (ABA) e pentabloco (ABABA) de farneceno e estireno, a fim de avaliar a influência da estrutura do polidieno nas propriedades térmicas e mecânicas do termoplástico gerado.

JING *et al.* (2020) desenvolveram diferentes complexos catalíticos baseados em ferro (Fe-Me, Fe-Et, Fe ⁻ⁱ Pr), que foram utilizados como iniciadores para a polimerização de isopreno e dos monômeros renováveis ocimeno, β -mirceno e β -farneceno. Os autores observaram aumento na atividade catalítica quanto maior foi o impedimento histérico do sistema, sendo o complexo Fe ⁻ⁱ Pr o mais reativo, além de ser termicamente estável e pouco sensível às variações no tipo de cocatalisador e à razão Al/Fe usados. Dentre os monômeros estudados, o complexo Fe ⁻ⁱ Pr não foi capaz de polimerizar apenas o ocimeno apresentando, portanto, apresentou excelente quimiosseletividade para polímeros β -isômeros.

ZHU *et al.* (2021) desenvolveram uma série de complexos de iminopiridina-ferro confinados que, combinados com o cocatalisador MAO, formaram sistemas catalíticos que apresentaram alta atividade catalítica e estabilidade térmica, quando utilizados na polimerização de isopreno, β -mirceno e β -farneceno. Além disso, os sistemas catalíticos apresentaram também moderada regioseletividade e elevado controle da estereosseletividade.

2.5 Conclusões Finais

Com base no que foi exposto, pode-se dizer que os estudos sobre as polimerizações de mirceno e farneceno têm gerado grandes avanços no desenvolvimento de novas rotas de produção do polimirceno e polifarneceno, bem como dos copolímeros desses monômeros naturais com outros monômeros, produzindo polímeros com diferentes características e aplicações. No entanto, até o presente momento não existe na literatura qualquer trabalho que desenvolva modelos cinéticos para as polimerizações de farneceno e polimerizações de mirceno abrangendo ampla faixa experimental, especialmente das polimerizações vi-

vas/controladas, que mostraram grande potencial em relação às demais reações, por incorporar em um só mecanismo as vantagens das reações radicalares e das reações por coordenação. Por essa razão, o presente trabalho desenvolve, pela primeira vez, mecanismos cinéticos que descrevem a polimerização de farneceno por coordenação e a polimerização de mirceno por coordenação abrangendo ampla faixa experimental. Além disso, neste trabalho são desenvolvidos modelos para descrever a copolimerização de micerno e estireno via radicais livres, em massa, e as polimerizações de isopreno via CCTP e de estireno via NMRP.

PARTE II - Metodologia

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais adotados para a realização das polimerizações por coordenação, polimerizações via radicais livres e via NMRP. Além disso, são apresentados os mecanismos cinéticos das polimerizações por coordenação de isopreno, mirceno e farneceno, bem como da polimerização de estireno via NMRP e da copolimerização de estireno e mirceno via radicais livres. Por conseguinte, são desenvolvidas as equações de taxa a serem utilizadas nos balanços de massa do reator, representando a geração e/ou consumo das espécies químicas nos processos de polimerização. Ainda são abordados os aspectos numéricos do integrador utilizado para solucionar o sistema de equações diferenciais, e o procedimento de estimação de parâmetros utilizado para estimar as constantes cinéticas dos modelos fenomenológicos, abordando também a análise da qualidade do ajuste do modelo e dos parâmetros estimados.

3.1 Procedimento Experimental

3.1.1 Polimerização por Coordenação

3.1.1.1 Materiais e Equipamentos

Os reagentes empregados nas polimerizações por coordenação desenvolvidas neste trabalho estão listados abaixo. As manipulações dos reagentes químicos foram realizadas em um porta-luvas MBraun (Labmaster 130, MBraun, Saltillo, México) sob atmosfera inerte, usando linha dupla de vácuo e nitrogênio e técnicas padrão de Schlenk.

- Ciclohexano: adquirido da Sigma-Aldrich (Rio de Janeiro, Brasil), usado conforme recebido como solvente da reação;
- Isopreno: adquirido da Sigma-Aldrich (pureza de 99% em massa, Rio de Janeiro, Brasil), destilado na presença de sódio sob atmosfera de argônio e usado como

monômero;

- β -mirceno: adquirido da Ventós (pureza mínima de 90 % em massa, Saltillo, México) e da Sigma-Aldrich (≥ 95 % em massa, Rio de Janeiro, Brasil), destilado na presença de sódio sob atmosfera de nitrogênio e usado como monômero.
- *trans*- β -Farneceno: adquirido da Amyris (pureza mínima de 98 % em massa, Saltillo, México), destilado na presença de sódio sob atmosfera de nitrogênio e usado como monômero.
- Versatato de Neodímio (NdV_3): fornecido pela Rhodia (Solvay, 40ppm H_2O , 0.54 M em n-hexano, Rio de Janeiro, Brasil), usado conforme recebido como catalisador das polimerizações por coordenação;
- Hidreto de diisobutilalumínio ($\text{Al}(\text{iBu})_2\text{H}$ ou DIBAH): adquirido da Sigma-Aldrich (1 M, em n-hexano, Rio de Janeiro, Brasil), usado conforme recebido como cocatalisador e agente de transferência de cadeia;
- Dimetildiclorossilano (Me_2SiCl_2): adquirido da Sigma-Aldrich (0.6 M, em ciclohexano, Rio de Janeiro, Brasil), usado conforme recebido como ativador do sistema catalítico;
- Irganox 1076 (octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato): adquirido da BASF (Saltillo, México), usado conforme recebido como estabilizante do polímero obtido;
- Metanol P.A.: adquirido da Sigma Aldrich (Rio de Janeiro, Brasil), usado conforme recebido no preparo da solução com Irganox 1076 para inibir a reação de polimerização.

3.1.1.2 Sistema Catalítico

O sistema catalítico foi preparado em um frasco purgado com nitrogênio seco e equipado com uma membrana de borracha e um agitador magnético. Os componentes do catalisador foram adicionados ao frasco com auxílio de seringas, na ordem: (i) DIBAH, (ii) versatato de neodímio e (iii) dimetildiclorossilano. Os componentes catalíticos DIBAH e dimetildiclorossilano foram adicionados segundo uma razão molar $n_{\text{Al}}/n_{\text{Nd}}$ e $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Nd}}$, respectivamente. Antes do início da reação, esse sistema catalítico foi envelhecido por 30 minutos, sob agitação contínua e temperatura ambiente (GÓMEZ *et al.*, 2016). O sistema catalítico ternário é formado pela interação entre os compostos apresentados na Figura 3.1

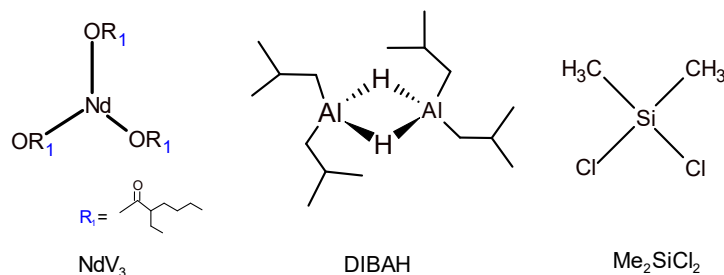


Figura 3.1: Componentes do sistema catalítico utilizado neste trabalho.

3.1.1.3 Procedimento de Polimerização

Os ensaios de polimerização por coordenação foram realizados sob atmosfera inerte de nitrogênio, em um reator Parr de aço inoxidável de 1 L (PARR, série 4520, Rio de Janeiro, Brasil) equipado com um controlador de temperatura e um agitador mecânico tipo turbina, como pode ser visto na Figura 3.2. O reator foi inicialmente pressurizado com nitrogênio à temperatura ambiente para, em sequência, serem adicionados no reator o ciclohexano e o monômero (isopreno, β -mirceno ou β -farneceno), por meio de seringas. Os monômeros foram incorporados segundo uma razão molar n_M/n_{Nd} . Em seguida, o sistema foi aquecido até a temperatura estabelecida (60 °C ou 70 °C), sob agitação contínua (150 rpm). Após atingir a temperatura estabelecida, o sistema catalítico foi injetado no reator. Várias amostras foram retiradas do reator durante o curso da reação para avaliar a evolução da conversão de monômero e da massa molar média das amostras de polímero. Finalmente, as reações de polimerização foram interrompidas pela adição da solução de metanol acidificado com o antioxidante fenólico Irganox 1076 (0.5 % molar). Os polímeros obtidos foram precipitados em metanol e secos sob vácuo a 25 °C. As polimerizações foram realizadas de acordo com desenhos fatoriais e os pontos centrais foram replicados para permitir a avaliação dos experimentos.

As reações de polimerização por coordenação foram realizadas variando-se a temperatura (60 °C e 70 °C), a quantidade inicial de sítio catalítico (n_{Nd}) e as razões molares n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . Nas polimerizações de isopreno via CCTP, as razões n_M/n_{Nd} tiveram valores iguais a 146, 250, 460 e 500, e a quantidade inicial de n_{Nd} variou de 4.78×10^{-4} mol a 1.92×10^{-3} mol. Nas polimerizações por coordenação de mirceno, as razões n_M/n_{Nd} adotadas foram iguais a 137, 150, 250 e 476, e a quantidade inicial de n_{Nd} adotada variou de 2.29×10^{-4} mol a 1.92×10^{-3} mol. Nas polimerizações por coordenação de farneceno, as razões n_M/n_{Nd} adotadas foram iguais a 150, 250 e 350, e a quantidade inicial de n_{Nd} variou de 3.98×10^{-4} mol a 6.89×10^{-4} mol. Em todos os casos, a razão n_{Al}/n_{Nd} variou entre 15, 20, 25 e 30, e a razão n_{Cl}/n_{Nd} foi igual a 0.5.

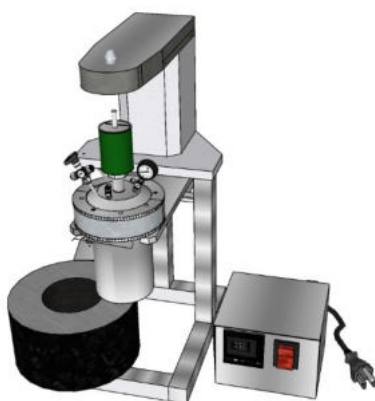


Figura 3.2: Representação esquemática do equipamento utilizado nas polimerizações por coordenação.

3.1.2 Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido

3.1.2.1 Materiais e Equipamentos

Os reagentes empregados nas polimerizações via radicais livres e via NMRP desenvolvidas neste trabalho estão listados abaixo:

- Estireno: fornecido por doação pela empresa Petrobras S/A (Rio de Janeiro, Brasil) com grau de pureza de 99.5 %, destilado, usado como monômero nas polimerizações;
- β -Mirceno: fornecido pela Sigma Aldrich (Rio de Janeiro, Brasil), estabilizado com α -tocoferol sintético, com pureza mínima de 95 %, usado como monômero nas reações de homopolimerização e de copolimerização com estireno;
- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila (TEMPO); fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 97 %, usado como agente controlador da polimerização;
- Peróxido de benzofla (BPO): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 97 %, usado como iniciador na polimerização;
- Hidroquinona: fornecida pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com pureza mínima de 99 %, usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionada às alíquotas retiradas durante reação;
- Tolueno: fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com de pureza mínima de 99.5 %, usado como solvente em algumas reações;

- Etanol P.A.: fornecido pela Vetec Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil) com 99.8 % de pureza, usado no preparo da solução de hidroquinona;
- Clorofórmio deuterado (CDCl_3): fornecido por Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Londres, Inglaterra) com pureza mínima de 99.80%, empregado na solubilização de amostras para as análises de RMN;
- Tetrahidrofurano (THF): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) com grau cromatográfico e pureza mínima de 99.9 %, usado como solvente nas análises de GPC.

A unidade experimental utilizada neste trabalho consiste em tubos de ensaio imersos em banho de etilenoglicol, o qual é submetido ao aquecimento e à agitação impostos por uma placa de aquecimento (IKA, modelo C-MAG HS7, Rio de Janeiro, Brasil), como mostra a Figura 3.3.

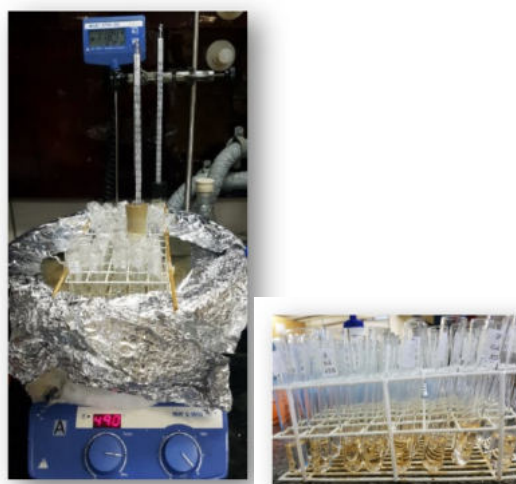


Figura 3.3: Sistemas reacionais adotados nas polimerizações via radicais livres e NMRP.

3.1.2.2 Procedimento de Polimerização

O procedimento experimental adotado neste trabalho para as polimerizações via radicais livres e NMRP começa com a pesagem dos reagentes que compõem o meio reacional. Pesam-se os monômeros, o iniciador, o agente controlador e o solvente e faz-se a homogeneização do sistema. Em seguida, transferem-se 3 mL de solução para cada tubo do ensaio, onde o sistema é submetido à purga de nitrogênio, a fim de retirar as impurezas que podem prejudicar o andamento da reação. Em um dos tubos de ensaio é colocado um termômetro, visando ao monitoramento da temperatura do meio reacional, que não é igual à temperatura do termopar da placa elétrica que está localizado no banho de aquecimento. Os tubos são adicionados todos ao mesmo tempo no banho, e demora um certo tempo até

atingir a temperatura desejada. Quando isso acontece, considera-se esse como o instante inicial da reação e retira-se a primeira alíquota. Outras alíquotas, referentes a tempos de reação pré-definidos, são retiradas até o tempo final, para fins de estudo da cinética da reação. Cada tubo de ensaio retirado é submetido a um banho de gelo e alíquotas de 2 mL da mistura são pesadas, misturadas com 7 gotas de solução de hidroquinona em etanol 1% m/m, para terminar a reação, e levadas para secagem e análise gravimétrica. Com as amostras secas, é possível caracterizá-las. Nos casos das reações de polimerização em massa, o procedimento experimental é o mesmo, diferenciando-se pela ausência de pesagem e adição de solvente ao sistema. As reações de polimerização via radicais livres foram realizadas variando-se a temperatura (100 °C, 120 °C, 125 °C e 135 °C) e a presença de iniciador, enquanto nas polimerizações via NMRP, além da variação na temperatura (100 °C, 120 °C e 135 °C), variou-se também a razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ (1.6, 1.8 e 2.0).

3.1.3 Caracterização

3.1.3.1 Gravimetria

A análise gravimétrica consiste no cálculo da conversão a partir da medição da massa de polímero contida em uma amostra. Para as polimerizações via radicais livres e NMRP, a reação é interrompida pela adição de solução de hidroquinona 1 % m/m em etanol. As amostras coletadas são secas em uma estufa de recirculação a uma temperatura de 40 °C, durante 24 h. Em seguida, as amostras são colocadas em uma estufa a vácuo à temperatura ambiente, durante o tempo necessário para que a massa das amostras seja constante. No caso das polimerizações por coordenação, a polimerização é interrompida pela adição de 0.5 % molar de metanol em relação ao monômero. O produto é precipitado e lavado com metanol, em seguida é seco a 40 °C sob vácuo até a massa medida ser constante.

3.1.3.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)

O método empregado para determinar a distribuição de massas molares das cadeias poliméricas e os valores das massas molares médias é a cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), que consiste na permeação de uma solução polimérica por uma coluna recheada com gel poroso, em que a massa polimérica divide-se em frações referentes aos diferentes tamanhos de cadeia. As massas molares médias numérica e mássica foram determinadas utilizando o instrumento Hewlett-Packard (HPLC série 1100, Rio de Janeiro, Brasil), operando a 40 °C. As amostras foram injetadas no HPLC utilizando tetrahydrofurano (THF) como eluente a uma vazão de 1 mL min⁻¹. O HPLC foi equipado com um detector de índice de refração e uma coluna mista PLGel calibrada com padrões de poliestireno.

3.1.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As microestruturas das cadeias do copolímero de estireno e β -mirceno são determinadas empregando a técnica de ressonância magnética nuclear (NMR) de próton, que utiliza interações entre um campo magnético estável e o momento magnético de alguns núcleos atômicos que possuem “spin” não nulo, para obter informações sobre a composição e a estrutura das cadeias poliméricas (BRANDOLINI and HILLS, 2000). As amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado, e então levadas ao equipamento Bruker AV-III 400, operando sob temperatura ambiente e com frequência de próton de 400.13 MHz, onde foram obtidos os espectros de ressonância magnética nuclear de próton (^1H).

3.2 Modelagem

Nos mecanismos cinéticos e nas equações do modelo desenvolvidos neste trabalho, o sítio ativo é representado por C^* ; o iniciador é representado por I ; o radical é representado por R_0 ; o sítio desativado é representado por C_d ; o monômero é representado por M ; o agente de transferência de cadeia é representado por X ; as cadeias poliméricas vivas são representadas por R_n (n é o número de meros ligados ao catalisador ativo); as cadeias de polímeros dormentes são representadas por D_n (onde n é o número de meros anexados ao CTA), e as cadeias de polímeros mortos são representadas por P_n (n é o número de meros na cadeia).

Para resolver o conjunto infinito de equações diferenciais ordinárias obtidas do balanço molar das espécies poliméricas, o método dos momentos foi aplicado aos balanços populacionais (JACOBSEN and RAY, 1992), segundo as Equações 3.1 a 3.3. Dessa forma, foram obtidas as variáveis μ_n , λ_n e γ_n , que se referem às cadeias poliméricas vivas, dormentes e mortas, respectivamente. Os momentos de ordem zero (μ_0 , λ_0 e γ_0) correspondem à concentração molar da cadeia polimérica e os primeiros momentos (μ_1 , λ_1 e γ_1) representam a concentração molar de meros nas cadeias poliméricas (HUSTAD *et al.*, 2008).

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \quad (3.1)$$

$$\lambda_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n \quad (3.2)$$

$$\gamma_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (3.3)$$

Com base nos momentos, é possível calcular as propriedades médias dos polímeros de isopreno, mirceno, farneceno e estireno, incluindo a massa molar média numérica (M_n), a massa molar média mássica (M_w) e o índice de polidispersão (PDI), conforme

as Equações 3.4 a 3.6, em que M_M é a massa molar do monômero. A conversão de monômero em polímero (x) pode ser definida como a razão entre a concentração de meros incorporados nas cadeias poliméricas e a concentração inicial de monômero, representada pela Equação 3.7.

$$M_n(t) = M_M \frac{\mu_1(t) + \lambda_1(t) + \gamma_1(t)}{\mu_0(t) + \lambda_0(t) + \gamma_0(t)} \quad (3.4)$$

$$M_w(t) = M_M \frac{\mu_2(t) + \lambda_2(t) + \gamma_2(t)}{\mu_1(t) + \lambda_1(t) + \gamma_1(t)} \quad (3.5)$$

$$PDI(t) = \frac{M_w(t)}{M_n(t)} \quad (3.6)$$

$$x(t) = \frac{M(t_0) - M(t)}{M(t_0)} \quad (3.7)$$

Para obter as curvas de distribuição de massa molar (MWD), por outro lado, foi resolvido um número suficientemente grande de equações de balanço de massa para cadeias poliméricas de diferentes tamanhos, tomando como base as massas molares médias dos polímeros obtidas experimentalmente.

3.2.1 Mecanismo Cinético da Polimerização por Coordenação

A polimerização por transferência de cadeia coordenativa envolve o uso de um único metal de transição ou pré-catalisador à base de lantanídeos e um agente de transferência de cadeia. Quando o catalisador é baseado em neodímio, as espécies cataliticamente ativas de Nd são formadas através da reação dos três componentes do catalisador na presença do monômero dieno conjugado, e sua atividade e seletividade dependem do acesso do monômero aos sítios ativos de Nd (FRIEBE *et al.*, 2002).

O doador de haleto (Me_2SiCl_2) transfere cloretos para Nd, que são, na presença do alquilalumínio (DIBAH), reversivelmente removidos do Nd, fornecendo sítios ativos disponíveis para a complexação do monômero (FRIEBE *et al.*, 2002). Por este motivo, aumentar a razão molar Cl/Nd melhora a força de coordenação do átomo de Nd, uma vez que pode interagir com mais de um átomo de cloro (GÓMEZ *et al.*, 2016). No entanto, a alta razão Cl/Nd produz um polímero com maior massa molar e polidispersão, o que pode ser atribuído à formação de aglomerados de partículas insolúveis de NdCl_3 , devido ao excesso de cloração (GÓMEZ *et al.*, 2016).

DIBAH participa nesta reação como cocatalisador atuando com os precursores do catalisador para formar espécies ativas de Nd. Além disso, DIBAH atua como um agente de controle das massas molares médias e como um eliminador de impurezas, tais como umidade e ácidos carboxílicos (FRIEBE *et al.*, 2002). Como agente de transferência de

cadeia (CTA), DIBAH interage com os sítios da cadeia metálica durante o crescimento da cadeia através de reações de transferência, causando as transições entre o catalisador à base de metal (espécies vivas) e o agente de transferência de cadeia, produzindo espécies dormentes nas polimerizações por transferência de cadeia coordenativa e espécies mortas nas polimerizações por coordenação. Logo, as quantidades de DIBAH envolvidas na etapa de ativação do catalisador são um tanto incertas e podem depender da presença inevitável de impurezas no meio reacional e das condições reacionais empregadas (CAVALCANTE DE SÁ *et al.*, 2021). Além disso, as condições experimentais podem influenciar o comportamento do DIBAH como agente de transferência de cadeia, conforme será explicado nas seções seguintes.

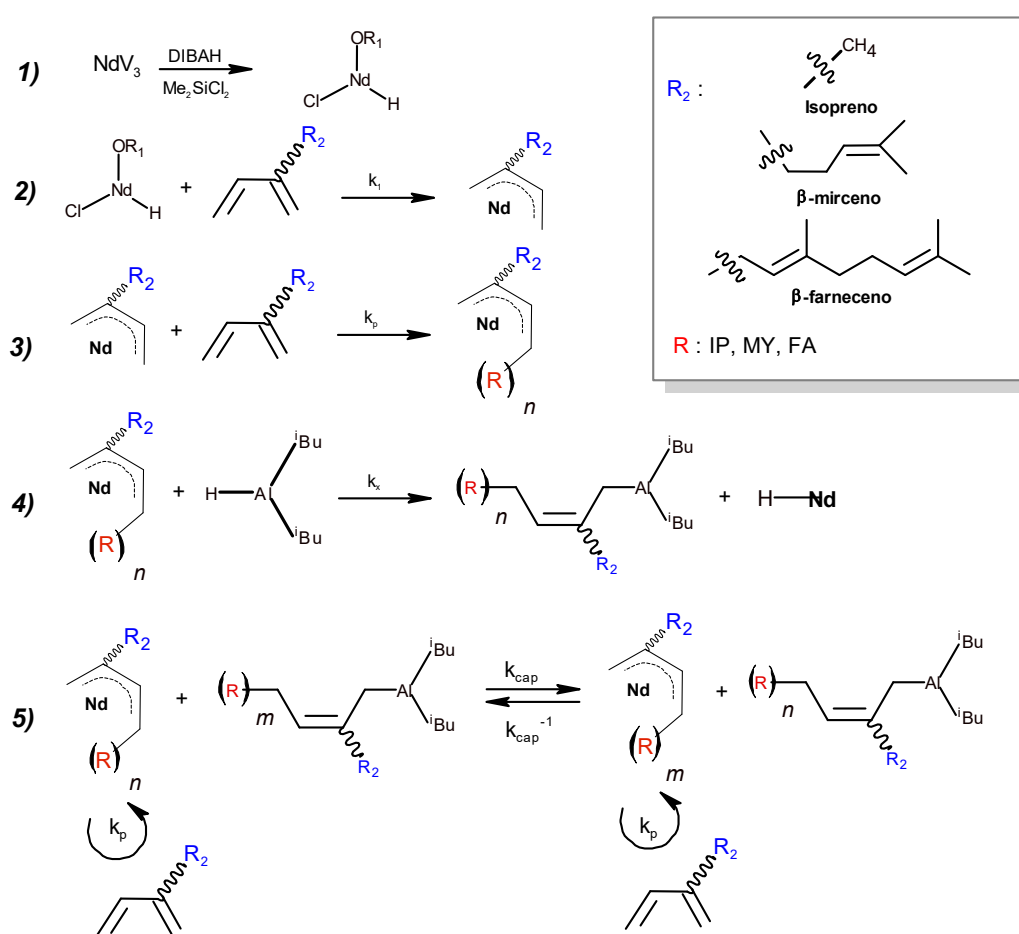


Figura 3.4: Mecanismo proposto para descrever a polimerização por transferência de cadeia coordenativa: (1) ativação de sítio; (2) iniciação de cadeia; (3) propagação de cadeia; (4) transferência de cadeia para CTA; (5) transferência de cadeia reversível.

A Figura 3.4 mostra a representação esquemática dos mecanismos cinéticos presentes nas polimerizações de isopreno, β -mirceno e *trans*- β -farneceno via CCTP, a partir dos quais foram propostos modelos fenomenológicos para descrever as propriedades médias dos polímeros obtidos. As constantes cinéticas das etapas de iniciação, propagação,

transferência de cadeia para CTA, desativação e transferência de cadeia reversível para as espécies dormentes são definidas, neste trabalho, como k_1 , k_p , k_x , k_d e $k_{in} = k_{cap} + k_{cap}^{-1}$, respectivamente. A constante de iniciação da cadeia foi considerada igual à constante de propagação da cadeia, que foi estimada junto com as constantes cinéticas de transferência da cadeia para o CTA e de desativação catalítica. Finalmente, a constante de taxa de reação ($k_{in} = k_{cap} + k_{cap}^{-1}$) foi assumida como muito alta e não foi estimada, uma vez que na polimerização controlada, esta constante deve assumir valores elevados para superar a constante de propagação (MOHAMMADI *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2010).

Para modelar as polimerizações por coordenação, algumas hipóteses foram assumidas. Embora as amostras sejam coletadas durante as polimerizações para analisar gravimetricamente a conversão do monômero, as reações foram assumidas como ocorrendo em batelada, com volume de reação constante (V), pois o volume de produto removido não foi significativo (3 mL em mais de 100 mL). Além disso, assumiu-se que a temperatura e as concentrações da reação não foram alteradas pelo procedimento de amostragem. Uma vez que o sistema catalítico foi envelhecido experimentalmente, assumiu-se que os sítios catalíticos foram ativados antes do início da reação ($C^*(0) = C_0^*$). Além disso, assumiu-se que um único tipo de sítio catalítico foi formado durante a ativação do catalisador (FAN *et al.*, 2010). É importante deixar claro que se o sistema catalítico fosse preparado *in situ*, seria necessário incluir as etapas de ativação no modelo cinético. Ademais, sabe-se que a preparação do catalisador *in situ* pode gerar mais de uma espécie catalítica, o que pode promover a formação de diferentes radicais poliméricos, desfavorecendo, assim, a ocorrência da polimerização em regime CCTP (NUYKEN, 2006).

Nas seções a seguir são apresentados os modelos desenvolvidos para descrever as polimerizações por coordenação de isopreno, mirceno e farneceno. Para cada um dos monômeros foram desenvolvidos modelos baseados em hipóteses assumidas de acordo com os resultados experimentais observados, conforme será explicado ao longo do trabalho.

3.2.1.1 Isopreno

O mecanismo cinético proposto para descrever a reação de isopreno via CCTP é apresentado na Tabela 3.1, e considera as etapas de iniciação de cadeia, propagação de cadeia, transferência de cadeia para o CTA puro e transferência de cadeia reversível para as espécies dormentes.

Os balanços molares de monômero, sítio ativo e CTA, em uma reação realizada em solução operando em batelada, são representados nas Equações 3.8 a 3.10. Por outro lado, os balanços molares das cadeias poliméricas vivas e das cadeias poliméricas dormentes foram baseados em balanços populacionais para as várias espécies de polímeros, que foram derivados assumindo leis de taxa de ação de massa ideal, assumidas independentes do tamanho da cadeia do polímero. Esses balanços populacionais podem ser representados como mostrado nas Equações 3.11 a 3.13.

Tabela 3.1: Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização de isopreno via CCTP.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo I
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} D_n + C^*$	
Transferência de cadeia reversível para dormente	$R_n + D_m \xrightleftharpoons[k_{cap-1}]{k_{cap}} D_n + R_m$	

n, m Comprimento da cadeia.

Modelo I

- Sítio Ativo

$$\frac{dC^*}{dt} = -k_1 \frac{C^* M}{V} + k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.8)$$

- Monômero

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 \frac{C^* M}{V} - k_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.9)$$

- Agente de Transferência de Cadeia

$$\frac{dX}{dt} = -k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.10)$$

- Polímero vivo

$n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & k_1 \frac{C^* M}{V} - k_p \frac{M R_1}{V} - k_x \frac{X R_1}{V} - k_{in} \frac{R_1}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{D_m}{V} \\ & + k_{in} \frac{D_1}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} \end{aligned} \quad (3.11)$$

$n = 2 \dots \infty, m = 1 \dots \infty$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & -k_p \frac{M R_n}{V} + k_p \frac{M R_{n-1}}{V} - k_x \frac{X R_n}{V} - k_{in} \frac{R_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{D_m}{V} \\ & + k_{in} \frac{D_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} \end{aligned} \quad (3.12)$$

- Polímero Dormente

$n, m = 1 \dots \infty$:

$$\frac{dD_n}{dt} = k_x \frac{X R_n}{V} - k_{in} \frac{D_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} + k_{in} \frac{R_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{D_m}{V} \quad (3.13)$$

O método dos momentos foi aplicado aos balanços populacionais, originando os balanços de momento para as espécies vivas e dormentes apresentadas nas Equações 3.14 a 3.19.

- Polímero vivo

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_p \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_0}{V} V \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} = k_p \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \frac{\mu_0}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_1}{V} V \\ + k_{in} \left(\frac{\lambda_1}{V} \frac{\mu_0}{V} - \frac{\mu_1}{V} \frac{\lambda_0}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} = k_p \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \left(\frac{2\mu_1 + \mu_0}{V} \right) V - k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_2}{V} V \\ + k_{in} \left(\frac{\lambda_2}{V} \frac{\mu_0}{V} - \frac{\mu_2}{V} \frac{\lambda_0}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.16)$$

- Polímero dormente

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_0}{V} V \quad (3.17)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_1}{V} V - k_{in} \left(\frac{\lambda_1}{V} \frac{\mu_0}{V} - \frac{\mu_1}{V} \frac{\lambda_0}{V} \right) V \quad (3.18)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_2}{V} V - k_{in} \left(\frac{\lambda_2}{V} \frac{\mu_0}{V} - \frac{\mu_2}{V} \frac{\lambda_0}{V} \right) V \quad (3.19)$$

3.2.1.2 β -mirceno

Os mecanismos de reação propostos para a polimerização por coordenação de β -mirceno são apresentados na Tabela 3.2. O Modelo I é baseado em CAVALCANTE DE SÁ *et al.* (2021), e descreve a polimerização de mirceno via CCTP considerando as etapas de iniciação de cadeia, propagação de cadeia, transferência de cadeia para CTA e transferência reversível de cadeia para espécies dormentes. O Modelo II considera que ocorre a desativação do catalisador na polimerização por coordenação do mirceno, e este modelo difere do Modelo I apenas pela adição deste mecanismo. O Modelo III considera as etapas de iniciação de cadeia, propagação de cadeia, transferência irreversível de cadeia para CTA produzindo polímero morto, e desativação do catalisador.

Os balanços molares das espécies apresentadas no Modelo I são detalhados nas Equações 3.8 a 3.13. O Modelo II difere do Modelo I apenas pelo mecanismo que considera a desativação do catalisador, o qual altera o balanço molar do sítio ativo conforme apresentado na Equação 3.20. Os balanços molares das espécies presentes no Modelo III são apresentados na Equações 3.21 a 3.27, em que os balanços populacionais para as espécies poliméricas vivas e mortas foram derivados assumindo as leis de taxa de ação da massa ideal.

Modelo II

Tabela 3.2: Mecanismos cinéticos propostos para descrever as polimerizações por coordenação de β -mirceno.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo I
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} D_n + C^*$	
Transferência de cadeia reversível para dormente	$R_n + D_m \xrightleftharpoons[k_{cap-1}]{k_{cap}} D_n + R_m$	
Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo II
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} D_n + C^*$	
Transferência de cadeia reversível para dormente	$R_n + D_m \xrightleftharpoons[k_{cap-1}]{k_{cap}} D_n + R_m$	
Desativação catalítica	$C^* \xrightarrow{k_d} C_d$	
Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo III
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} P_n + R_1$	
Desativação catalítica	$C^* \xrightarrow{k_d} C_d$	

- Sítio ativo

$$\frac{dC^*}{dt} = -k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V - k_d \frac{C^*}{V} V \quad (3.20)$$

Modelo III

- Sítio ativo

$$\frac{dC^*}{dt} = -k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_d \frac{C^*}{V} V \quad (3.21)$$

- Monômero

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.22)$$

- Agente de transferência de cadeia

$$\frac{dX}{dt} = -k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.23)$$

- Sítio desativado

$$\frac{dC_d}{dt} = k_d \frac{C^*}{V} V \quad (3.24)$$

- Polímero vivo

$n = 1$:

$$\frac{dR_1}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_p \frac{M}{V} \frac{R_1}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{R_1}{V} V + k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.25)$$

$n = 2 \dots \infty$:

$$\frac{dR_n}{dt} = -k_p \frac{M}{V} \frac{R_n}{V} V + k_p \frac{M}{V} \frac{R_{n-1}}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{R_n}{V} V \quad (3.26)$$

• Polímero morto

$n = 1 \dots \infty$:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{R_n}{V} V \quad (3.27)$$

O método dos momentos foi aplicado aos balanços populacionais das espécies poliméricas, tendo obtido as equações de momento derivadas para espécies vivas e mortas apresentadas nas Equações 3.28 a 3.33.

• Polímero vivo

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V \quad (3.28)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \frac{\mu_0}{V} V + k_x \frac{X}{V} \left(\frac{\mu_0 - \mu_1}{V} \right) V \quad (3.29)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \left(\frac{2\mu_1 + \mu_0}{V} \right) V + k_x \frac{X}{V} \left(\frac{\mu_0 - \mu_2}{V} \right) V \quad (3.30)$$

• Polímero morto

$$\frac{d\gamma_0}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_0}{V} V \quad (3.31)$$

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_1}{V} V \quad (3.32)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_2}{V} V \quad (3.33)$$

3.2.1.3 *Trans*- β -farneceno

O mecanismo de reação proposto para descrever a polimerização por coordenação de *trans*- β -farneceno corresponde ao Modelo IV apresentado na Tabela 3.3. O Modelo IV considera as etapas de iniciação de cadeia, propagação de cadeia e transferência irreversível de cadeia para CTA.

Os balanços molares das espécies obtidos do Modelo IV são detalhados nas Equações 3.34 a 3.39.

Modelo IV

Tabela 3.3: Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização por coordenação de *trans*- β -farneceno.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo IV
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} P_n + C^*$	

- Sítio ativo

$$\frac{dC^*}{dt} = -k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.34)$$

- Monômero

$$\frac{dM}{dt} = -k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.35)$$

- Agente de transferência de cadeia

$$\frac{dX}{dt} = -k_x \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.36)$$

- Polímero vivo

$$n = 1:$$

$$\frac{dR_1}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_p \frac{M}{V} \frac{R_1}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{R_1}{V} V \quad (3.37)$$

$$n = 2 \dots \infty:$$

$$\frac{dR_n}{dt} = -k_p \frac{M}{V} \frac{R_n}{V} V + k_p \frac{M}{V} \frac{R_{n-1}}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{R_n}{V} V \quad (3.38)$$

- Polímero morto

$$n = 1 \dots \infty:$$

$$\frac{dP_n}{dt} = k_x \frac{X}{V} \frac{R_n}{V} V \quad (3.39)$$

O método dos momentos foi aplicado aos balanços populacionais das espécies poliméricas, tendo obtido as equações de momento derivadas para espécies vivas e mortas apresentadas nas Equações 3.40 a 3.45.

- Polímero vivo

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_0}{V} V \quad (3.40)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_1 \frac{C^*}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \frac{\mu_0}{V} V - k_x \frac{X}{V} \frac{\mu_1}{V} V \quad (3.41)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_1 \frac{C^* M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \left(\frac{2\mu_1 + \mu_0}{V} \right) V - k_x \frac{X \mu_2}{V} V \quad (3.42)$$

- Polímero morto

$$\frac{d\gamma_0}{dt} = k_x \frac{X \mu_0}{V} V \quad (3.43)$$

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = k_x \frac{X \mu_1}{V} V \quad (3.44)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = k_x \frac{X \mu_2}{V} V \quad (3.45)$$

3.2.2 Mecanismo Cinético da Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido

O primeiro e um dos principais fundamentos para a modelagem cinética dos processos de polimerização de estireno via NMRP é o fato da reação ocorrer na forma de radicais livres, em que uma espécie química inicialmente sofre degradação homolítica e forma radicais muito reativos, com elétrons livres desemparelhados (GARCIA, 2005). Esse tipo de polimerização é governado por três etapas principais: iniciação, propagação e terminação, além da etapa de transferência de cadeia, que acontece em alguns casos.

Para que sejam gerados radicais livres, adiciona-se um iniciador (os mais comuns são peróxidos, hidroperóxidos e azo-compostos) ao sistema, especialmente em processos cujo monômero não apresenta alta reatividade e que, portanto, não forma radicais livres espontaneamente, mesmo sob altas temperaturas. A esta etapa de reação é dado o nome de iniciação, a qual é usualmente lenta e requer a adição de energia para formar o radical monomérico (GARCIA, 2005). Na etapa de propagação, um macrorradical previamente existente reage com uma molécula de monômero, dando continuidade ao crescimento da cadeia polimérica, ao passo que, na etapa de terminação, o crescimento da cadeia é interrompido pelo acoplamento entre os radicais, como no caso da terminação por combinação (ODIAN, 2004). Ocorre interrupção do crescimento da cadeia polimérica ativa também na etapa de transferência de cadeia, na qual o polímero ativo é atacado por um agente de transferência de cadeia, produzindo uma molécula de polímero morto e um polímero vivo livre (ROSA, 2013).

Além dessas etapas, típicas de reações radicalares livres, na polimerização controlada por nitróxido deve-se também considerar a etapa de dormência, em que o radical reage com o agente controlador formando o radical dormente, que pode sofrer uma clivagem homolítica reversível, novamente formando o agente controlador e um radical polimérico (GRESZTA and MATYJASZEWSKI, 1996).

Para a modelagem do processo como um todo, considera-se que a reação ocorre em reator batelada, operando isotermicamente. A temperatura dentro do reator é mantida constante durante a operação e os reagentes são inicialmente carregados no vaso de re-

ação, onde ocorre a reação durante certo período de tempo. Após findado o tempo de reação, a mistura resultante é descarregada do tanque. Nesse tipo de processo, o sistema é dito a parâmetros concentrados, pois não ocorrem variações espaciais da variável de estado, mas somente variações temporais; ou seja, a concentração dos componentes dentro do reator varia com o tempo, mas é a mesma em todo o reator, em cada instante de tempo.

3.2.2.1 Polimerização de estireno via NMRP

O poliestireno pode ser produzido, via polimerização controlada por nitróxido, por meio de processos em massa, em solução e em emulsão. Neste trabalho, foi desenvolvido um modelo para a polimerização via NMRP de estireno em solução, compreendendo as etapas de iniciação por decomposição do iniciador, iniciação térmica, propagação da cadeia, transferência de cadeia para monômero, terminação por combinação, e as etapas de captura e descaptura do radical polimérico, típicas de reações viva/controladas, conforme mostra a Tabela 3.4. Este modelo foi desenvolvido baseado no trabalho de LEME (2015) e tem como principais objetivos entender o processo de polimerização via NMRP, por meio do estudo de caso de um monômero bastante conhecido e validar o desempenho do modelo e do algoritmo implementado em Fortran.

Tabela 3.4: Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização radicalar de estireno mediada por nitróxido.

Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{k_d} 2R_0$	
Iniciação térmica	$3M \xrightarrow{k_i} 2R_0$	
Iniciação de cadeia	$M + R_0 \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação de cadeia	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo V
Transferência de cadeia para estireno	$R_n + M \xrightarrow{k_{tm}} R_1 + P_n$	
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightleftharpoons[k_{uncap}]{k_{cap}} D_n$	
Terminação por combinação	$R_n + R_m \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$	

As Equações 3.46 a 3.49 correspondem aos balanços molares de iniciador, radical, monômero e agente controlador, considerando que a reação ocorre em batelada. Os balanços molares das cadeias poliméricas vivas, dormentes e mortas, por outro lado, são representadas pelos balanços populacionais das Equações 3.50 a 3.54.

Modelo V

- Iniciador:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d \frac{I}{V} V \quad (3.46)$$

- Radical:

$$\frac{dR_0}{dt} = 2fk_d \frac{I}{V} V + 2k_i \left(\frac{M}{V} \right)^3 V - k_1 \frac{R_0}{V} \frac{M}{V} V \quad (3.47)$$

- Monômero:

$$\frac{dM}{dt} = -3k_i \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - k_1 \frac{R_0 M}{V} V - k_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V - k_{tm} \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.48)$$

- Nitróxido:

$$\frac{dX}{dt} = -k_{cap} \frac{X}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V + k_{uncap} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{D_n}{V} V \quad (3.49)$$

- Polímero Vivo:

$$n = 1:$$

$$\frac{dR_1}{dt} = k_1 \frac{R_0 M}{V} V - k_p \frac{M R_1}{V} V - k_{tc} \frac{R_1}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V - k_{tm} \frac{M R_1}{V} V + k_{tm} \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V - k_{cap} \frac{X R_1}{V} V + k_{uncap} \frac{D_1}{V} V \quad (3.50)$$

$$n = 2 \dots \infty:$$

$$\frac{dR_n}{dt} = -k_p \frac{M R_n}{V} V + k_p \frac{M R_{n-1}}{V} V - k_{tc} \frac{R_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} V - k_{tm} \frac{M R_n}{V} V + k_{cap} \frac{X R_n}{V} V + k_{uncap} \frac{D_n}{V} V \quad (3.51)$$

- Polímero Morto:

$$n = 1:$$

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{tm} \frac{M R_1}{V} V \quad (3.52)$$

$$n = 2 \dots \infty, m = 1 \dots n-1:$$

$$\frac{dP_n}{dt} = k_{tm} \frac{M R_n}{V} V + \frac{k_{tc}}{2} \frac{R_{n-m} R_m}{V} V \quad (3.53)$$

- Polímero Dormente:

$$n = 1 \dots \infty:$$

$$\frac{dD_n}{dt} = k_{cap} \frac{X R_n}{V} V - k_{uncap} \frac{D_n}{V} V \quad (3.54)$$

O método dos momentos foi aplicado aos balanços populacionais das espécies poliméricas, tendo obtido as equações de momento derivadas para espécies vivas, dormentes e mortas apresentadas nas Equações 3.55 a 3.63.

- Polímero vivo:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_1 \frac{R_0}{V} \frac{M}{V} V - k_{tc} \left(\frac{\mu_0}{V} \right)^2 V - k_{cap} \frac{X}{V} \frac{\mu_0}{V} V + k_{uncap} \frac{\lambda_0}{V} V \quad (3.55)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_1 \frac{R_0}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \frac{\mu_0}{V} V + k_{tm} \frac{M}{V} \left(\frac{\mu_0 - \mu_1}{V} \right) V - k_{tc} \frac{\mu_1}{V} \frac{\mu_0}{V} V - k_{cap} \frac{X}{V} \frac{\mu_1}{V} V + k_{uncap} \frac{\lambda_1}{V} V \quad (3.56)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_1 \frac{R_0}{V} \frac{M}{V} V + k_p \frac{M}{V} \left(\frac{2\mu_1 + \mu_0}{V} \right) V + k_{tm} \frac{M}{V} \left(\frac{\mu_0 - \mu_2}{V} \right) V - k_{tc} \frac{\mu_2}{V} \frac{\mu_0}{V} V - k_{cap} \frac{X}{V} \frac{\mu_2}{V} V + k_{uncap} \frac{\lambda_2}{V} V \quad (3.57)$$

- Polímero morto:

$$\frac{d\gamma_0}{dt} = k_{tm} \frac{M}{V} \frac{\mu_0}{V} V + \frac{k_{tc}}{2} \left(\frac{\mu_0}{V} \right)^2 V \quad (3.58)$$

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = k_{tm} \frac{M}{V} \frac{\mu_1}{V} V + k_{tc} \frac{\mu_0}{V} \frac{\mu_1}{V} V \quad (3.59)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = k_{tm} \frac{M}{V} \frac{\mu_2}{V} V + k_{tc} \left(\frac{\mu_2 \mu_0 + \mu_1^2}{V} \right) V \quad (3.60)$$

- Polímero dormente:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_{cap} \frac{X}{V} \frac{\mu_0}{V} V - k_{uncap} \frac{\lambda_0}{V} V \quad (3.61)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_{cap} \frac{X}{V} \frac{\mu_1}{V} V - k_{uncap} \frac{\lambda_1}{V} V \quad (3.62)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{cap} \frac{X}{V} \frac{\mu_2}{V} V - k_{uncap} \frac{\lambda_2}{V} V \quad (3.63)$$

3.2.3 Copolimerização de estireno e β -Mirceno

Neste trabalho, foi desenvolvido um modelo para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno, via radicais livres em massa, baseado no método de pseudo-homopolimerização, o qual é tradicionalmente utilizado para modelagem de copolimerizações via radicais livres e consiste em tratar o sistema de copolimerização com qualquer número de monômeros, como sendo uma homopolimerização, utilizando constantes de taxas médias (STORTI *et al.*, 1989), também conhecidas como constantes aparentes de taxa (TOBITA and HAMIELEC, 1991; ZAPATA-GONZÁLEZ *et al.*, 2018). Dessa maneira, o esforço numérico para resolver o sistema de equações é reduzido consideravelmente.

Para conhecer melhor o método de pseudo-homopolimerização, o leitor pode consultar os trabalhos de STORTI *et al.* (1989) e TOBITA and HAMIELEC (1991). No que se refere à aplicação desta técnica para modelagem da copolimerização de estireno com outros monômeros, na literatura existem trabalhos que avaliam o uso da pseudo-

Tabela 3.5: Pseudo-homopolimerização proposta para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa (70/30 m/m).

Iniciação de cadeia	$I \xrightarrow{\bar{k}_d} 2R_0$	Modelo VI
	$3M \xrightarrow{\bar{k}_i} 2R_0$	
	$M + R_0 \xrightarrow{\bar{k}_1} R_1$	
Propagação de cadeia	$R_n + M \xrightarrow{\bar{k}_p} R_{n+1}$	
Transferência de cadeia para monômero	$R_n + M \xrightarrow{\bar{k}_{tm}} R_1 + P_n$	
Terminação por combinação	$R_n + R_m \xrightarrow{\bar{k}_{tc}} P_{n+m}$	

homopolimerização para simular a copolimerização de estireno e acrilonitrila em solução, utilizando composição azeotrópica (LIN *et al.*, 1979), e para descrever a copolimerização de estireno com metil metacrilato (QIN *et al.*, 2003; SALDÍVAR *et al.*, 1998; TEODOR-RESCU, 2002), alfa metil estireno (SALDÍVAR *et al.*, 1998), butadieno (SALDÍVAR *et al.*, 1998) e acrilonitrila (ELIZARRARÁS *et al.*, 2008). Até o presente momento, não há registros na literatura de modelos que descrevam a copolimerização de estireno e β -mirceno.

O Modelo VI proposto para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno compreende as etapas de iniciação por decomposição do iniciador, iniciação térmica de monômero, propagação da cadeia, transferência de cadeia para monômero e terminação por combinação, como pode ser observado na Tabela 3.5. A concentração de monômero M é dada pela soma das concentrações dos monômeros envolvidos ($M = M_1 + M_2$), e as frações molares de monômero (f_i) são expressas conforme a Equação 3.64, em que M_i é a concentração de monômero de tipo i .

$$f_i = \frac{M_i}{\sum_{j=1}^2 M_j} \quad (3.64)$$

O volume do meio reacional é considerado constante, haja vista que as amostras coletadas não interferem no sistema, e a contração do volume observado, em decorrência da polimerização, não foi significativa. Logo, considera-se que a reação ocorre em batelada. Portanto, os balanços molares de iniciador, radical e monômero são apresentados conforme as Equações 3.65 a 3.67. Os balanços molares das cadeias poliméricas vivas e mortas, são representadas pelos balanços populacionais nas Equações 3.68 a 3.71.

Modelo VI

- Iniciador:

$$\frac{dI}{dt} = -\bar{k}_d \frac{I}{V} V \quad (3.65)$$

- Radical:

$$\frac{dR_0}{dt} = 2f\bar{k}_d \frac{I}{V} V + 2\bar{k}_i \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - \bar{k}_1 \frac{R_0}{V} \frac{M}{V} V \quad (3.66)$$

- Monômero:

$$\frac{dM}{dt} = -3\bar{k}_i \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - \bar{k}_1 \frac{R_0 M}{V} V - \bar{k}_p \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V - \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.67)$$

- Polímero Vivo:

$$n = 1:$$

$$\frac{dR_1}{dt} = \bar{k}_1 \frac{R_0 M}{V} V - \bar{k}_p \frac{M R_1}{V} V - \bar{k}_{tc} \frac{R_1}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V - \bar{k}_{tm} \frac{M R_1}{V} V + \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{R_n}{V} V \quad (3.68)$$

$$n = 2 \dots \infty:$$

$$\frac{dR_n}{dt} = -\bar{k}_p \frac{M R_n}{V} V + \bar{k}_p \frac{M R_{n-1}}{V} V - \bar{k}_{tc} \frac{R_n}{V} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{R_m}{V} V - \bar{k}_{tm} \frac{M R_n}{V} V \quad (3.69)$$

- Polímero Morto:

$$n = 1:$$

$$\frac{dP_1}{dt} = \bar{k}_{tm} \frac{M R_1}{V} V \quad (3.70)$$

$$n = 2 \dots \infty, m = 1 \dots n-1:$$

$$\frac{dP_n}{dt} = \bar{k}_{tm} \frac{M R_n}{V} V + \frac{\bar{k}_{tc} R_{n-m} R_m}{2} V \quad (3.71)$$

O método dos momentos foi aplicado aos balanços populacionais das espécies poliméricas, tendo obtido as equações de momento derivadas para espécies vivas, dormentes e mortas apresentadas nas Equações 3.72 a 3.77.

- Polímero vivo:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \bar{k}_1 \frac{R_0 M}{V} V - \bar{k}_{tc} \left(\frac{\mu_0}{V}\right)^2 V \quad (3.72)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \bar{k}_1 \frac{R_0 M}{V} V + \bar{k}_p \frac{M \mu_0}{V} V + \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \left(\frac{\mu_0 - \mu_1}{V}\right) V - \bar{k}_{tc} \frac{\mu_1 \mu_0}{V} V \quad (3.73)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \bar{k}_1 \frac{R_0 M}{V} V + \bar{k}_p \frac{M}{V} \left(\frac{2\mu_1 + \mu_0}{V}\right) V + \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \left(\frac{\mu_0 - \mu_2}{V}\right) V - \bar{k}_{tc} \frac{\mu_2 \mu_0}{V} V \quad (3.74)$$

- Polímero morto:

$$\frac{d\gamma_0}{dt} = \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \frac{\mu_0}{V} V + \frac{\bar{k}_{tc}}{2} \left(\frac{\mu_0}{V} \right)^2 V \quad (3.75)$$

$$\frac{d\gamma_1}{dt} = \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \frac{\mu_1}{V} V + \bar{k}_{tc} \frac{\mu_0}{V} \frac{\mu_1}{V} V \quad (3.76)$$

$$\frac{d\gamma_2}{dt} = \bar{k}_{tm} \frac{M}{V} \frac{\mu_2}{V} V + \bar{k}_{tc} \left(\frac{\mu_2 \mu_0 + \mu_1^2}{V} \right) V \quad (3.77)$$

As propriedades do copolímero obtido são determinadas de acordo com as Equações 3.78 a 3.80, em que μ_0 representa o momento de ordem zero do copolímero; μ_1 representa o momento de ordem um do copolímero; μ_2 representa o momento de ordem dois do copolímero; M_{M_i} representa a massa molar do monômero, sendo 1 correspondente ao estireno e 2 ao mirceno; \bar{M}_n representa a massa molar média numérica do copolímero; \bar{M}_w representa a massa molar média mássica do copolímero e \bar{x} representa a conversão dos monômeros.

$$\bar{M}_w = \left(M_{M_1} f_1 + M_{M_2} f_2 \right) \frac{(\mu_2 + \gamma_2)}{(\mu_1 + \gamma_1)} \quad (3.78)$$

$$\bar{M}_n = \left(M_{M_1} f_1 + M_{M_2} f_2 \right) \frac{(\mu_1 + \gamma_1)}{(\mu_0 + \gamma_0)} \quad (3.79)$$

$$\bar{x} = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (3.80)$$

3.3 Método Numérico

O sistema de equações diferenciais ordinárias provenientes dos balanços dos componentes da mistura reacional são resolvidos numericamente utilizando o método determinístico DASSL, que é um pacote numérico para solução de sistemas de equações algébrico-diferenciais implícitas, escritas na forma $F(t, y, y') = 0$. O método utiliza a fórmula de diferenciação para trás de ordem k (do inglês, *Backward Differentiation Formula*, BDF) para calcular a aproximação das derivadas, em que k pode variar de 1 até 5 e é calculado a cada passo de integração, de acordo com o comportamento da solução, o que torna este um método de passo adaptativo mais eficiente (PETZOLD, 1982). Todas as simulações foram realizadas em um notebook Inspiron 15 7000 Gaming, equipado com processador Intel(R) Core(TM) j7-770HQ CPU @2.80GHz, com 16.0GB de memória RAM.

3.4 Estimação de Parâmetros

O procedimento de estimação de parâmetros consiste em variar os parâmetros do modelo de referência, a fim de que as predições do modelo sejam o mais próximo possível dos

dados experimentais, respeitadas as incertezas características da medição (SCHWAAB and PINTO, 2007a). Para tanto, é necessário estabelecer a métrica adequada para o cálculo da distância entre os dados experimentais e os dados preditos, chamada função objetivo. Para que essa distância seja a menor possível, deve-se minimizar a função objetivo por meio de um método de otimização. Uma vez que o valor do mínimo da função objetivo é encontrado, é importante analisar os resultados obtidos do procedimento de estimação, à luz da interpretação estatística, considerando a qualidade dos parâmetros e a qualidade das previsões do modelo.

3.4.1 Função Objetivo

A função objetivo utilizada no procedimento de estimação de parâmetros do presente trabalho é a função de mínimos quadrados ponderados, definida como:

$$F_{obj} = (y^e - y^m(x^m, \alpha))^T V_y^{-1} (y^e - y^m(x^m, \alpha)) \quad (3.81)$$

em que y^e e y^m são os vetores de variáveis dependentes medidas e preditas, respectivamente; α é o vetor de parâmetros do modelo, e V_y é a matriz de covariância dos valores medidos, assumida matriz diagonal. As variáveis dependentes medidas consideradas foram conversão de monômero e massas molares médias numérica e mássica.

Para análise das reações de polimerização via CCTP, além da estimação dos parâmetros cinéticos, fez-se também estimação da variável independente DIBAH, por meio de um procedimento padrão de reconciliação, com o objetivo de obter a quantidade desse composto que é utilizada como agente de transferência de cadeia. Nesse caso, a função objetivo de mínimos quadrados ponderados deve considerar que a variável independente também está sujeita a erros, conforme mostra a Equação 3.82.

$$F_{obj} = (y^e - y^m(x^m, \alpha))^T V_y^{-1} (y^e - y^m(x^m, \alpha)) + (x^e - x^m)^T V_x^{-1} (x^e - x^m) \quad (3.82)$$

em que x^e e x^m são os vetores de variáveis independentes medidas e preditas, respectivamente, e V_x é a matriz de covariância da variável independente. Esse procedimento foi realizado utilizando ferramentas do ESTIMA, em que as avaliações das qualidades dos ajustes do modelo e dos parâmetros estimados também consideraram as variâncias da variável independente. Para mais detalhes sobre o procedimento de estimação com reconciliação, o leitor deve consultar DE JESUS (2011); PRATA (2009); SCHWAAB and PINTO (2007a).

3.4.2 Procedimento de Estimação

Neste trabalho, a estimação dos parâmetros do modelo foi realizada com o auxílio do pacote ESTIMA, implementado em Fortran, que utiliza um método híbrido de otimização.

Inicialmente, o código faz uso do método de otimização *Particle Swarm Optimization* (PSO) (KENNEDY and EBERHART, 1995) para resolver o problema de minimização, e então o ponto de mínimo obtido é usado como estimativa inicial para realizar a etapa final de otimização, com ajuda do método de Gauss-Newton (SCHWAAB *et al.*, 2008a). O pacote ESTIMA monitora o andamento da estimativa através do cálculo do incremento de parâmetros (ou direção de busca), baseado no controle da qualidade da abordagem quadrática originalmente proposta por Law e Bailey (LAW and BAILEY, 1963), o que torna o procedimento numérico mais robusto (SCHWAAB and PINTO, 2007b). Foram utilizadas, em geral, quinhentas partículas e mil iterações para realizar o procedimento de otimização por meio do algoritmo PSO, considerando um nível de confiança estatística de 95 %.

Os parâmetros do modelo a serem estimados são as constantes cinéticas das equações de taxa das polimerizações, as quais são tipicamente representadas pela equação de Arrhenius ($k = k_0 \exp(-E/RT)$). No entanto, sabe-se que os parâmetros da equação de Arrhenius possuem alta correlação, o que gera dificuldades numéricas e de interpretação no problema de estimação (SCHWAAB and PINTO, 2007a; SCHWAAB *et al.*, 2008a). Logo, visando minimizar a alta correlação dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius, além de evitar problemas numéricos associados às diferentes magnitudes desses parâmetros, neste trabalho foi realizada a reparametrização da equação de Arrhenius, conforme mostrado na Equação 3.83 (AGARWAL and BRISK, 1985; PRITCHARD and BACON, 1975; SCHWAAB and PINTO, 2007b):

$$k = \exp\left[\eta + \phi\left(\frac{T - T_0}{T}\right)\right] \quad (3.83)$$

em que os parâmetros da equação reparametrizada são relacionados com os parâmetros da equação de Arrhenius tradicional conforme as equações abaixo:

$$k_{T_0} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \quad (3.84)$$

$$\eta = \ln(k_{T_0}) = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_0} \quad (3.85)$$

$$\phi = \frac{E}{RT_0} \quad (3.86)$$

em que E é a energia de ativação; k_0 é o fator pré-exponencial; R é a constante universal dos gases ideais ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); e k_{T_0} é a taxa de reação específica para a temperatura de referência (T_0), definida como a temperatura média da faixa de temperaturas analisadas.

No presente trabalho, ainda adotou-se outro típico procedimento de reparametrização das constantes cinéticas, para os casos de estudo cinético em que foi utilizada apenas uma

temperatura de reação. Isto porque, nesses casos, a estimação da energia de ativação fica prejudicada. A referida reparametrização trata-se da mudança de variável proposta na Equação 3.87, a partir da qual é possível eliminar os problemas associados às diferentes ordens de grandeza dos parâmetros. Além disso, para as reações envolvendo estireno, utiliza-se os parâmetros disponíveis como referência (k^0) e faz-se a estimação de um fator multiplicador, como mostra a Equação 3.88

$$k = \exp(\Theta) \quad (3.87) \qquad k = 10^\Theta k^0 \quad (3.88)$$

3.4.2.1 Polimerização de Isopreno via CCTP

Para o melhor entendimento do problema de polimerização de isopreno via CCTP, a estimação dos parâmetros cinéticos foi realizada em três etapas. Primeiro, a estimativa usou dados coletados ao final das polimerizações de isopreno realizadas em diferentes temperaturas, concentrações de neodímio e razões molares de alimentação. Em seguida, a estimativa usou dados coletados em diferentes tempos de amostragem para polimerizações de isopreno realizadas em condição experimental constante. Finalmente, a estimativa usou dados coletados em tempos de amostragem distintos, para polimerizações de isopreno realizadas em diferentes temperaturas e razões molares de alimentação. No primeiro caso, foram estimados os seguintes parâmetros: η e ϕ para a constante de taxa de propagação da cadeia (k_p), e η e ϕ para a constante de taxa de transferência da cadeia para CTA virgem (k_x). No segundo caso, foram estimados os seguintes parâmetros: constantes de velocidade de reação cinética Θ_p e Θ_x . Finalmente, no terceiro caso, os parâmetros estimados do modelo foram os mesmos descritos no primeiro caso, mas os resultados foram diferentes por razões que serão discutidas na seção de resultados e discussão.

3.4.2.2 Polimerização por Coordenação de β -Mirceno

O procedimento de estimação de parâmetros das polimerizações por coordenação de mirceno foi dividido em três etapas, levando em conta os modelos propostos para as reações, conforme pode ser visto na Tabela 3.6.

Inicialmente, a estimação de parâmetros foi realizada usando o Modelo I para descrever a conversão de monômero e as massas molares médias dos polimircenos obtidos ao final das reações, realizadas com diferentes concentrações iniciais e temperaturas. Em seguida, a estimação foi realizada usando o Modelo II para ajustar as trajetórias dinâmicas de conversão de monômero e massas molares médias do polimirceno obtido em condição experimental constante. Finalmente, a estimativa foi realizada usando o Modelo III, a fim de descrever as trajetórias dinâmicas da conversão de mirceno e das massas molares médias, ao longo do tempo, para reações realizadas em diferentes temperaturas e concentrações iniciais.

Tabela 3.6: Parâmetros estimados dos modelos de polimerização por coordenação de β -mirreno.

Modelo	Parâmetros Estimados	Equação Reparametrizada
Modelo I	Propagação: η_p e ϕ_p	$k_i = \exp\left[\eta_i + \phi_i\left(\frac{T-T_0}{T}\right)\right]^a$
	Transferência de cadeia para CTA: η_x e ϕ_x	
Modelo II	Propagação: Θ_p	$k_i = \exp(\Theta_i)$
	Transferência de cadeia para CTA: Θ_x	
	Desativação catalítica: Θ_d	
Modelo III	Propagação: η_p e ϕ_p	$k_i = \exp\left[\eta_i + \phi_i\left(\frac{T-T_0}{T}\right)\right]$
	Transferência de cadeia para CTA: η_x e ϕ_x	
	Desativação catalítica: η_d e ϕ_d	

^a i refer-se ao mecanismo cinético e pode ser p para propagação de cadeia, x para transferência de cadeia para CTA, e d para desativação catalítica.

3.4.2.3 Polimerização por Coordenação de *Trans*- β -Farneceno

O procedimento de estimação de parâmetros das polimerizações por coordenação de *trans*- β -farneceno foi realizado utilizando o Modelo IV proposto, a fim de ajustar os valores preditos aos dados de conversão de monômero e de massas molares médias obtidos ao final e ao longo das polimerizações, realizadas nas diferentes condições experimentais de temperatura e concentração inicial. Os parâmetros estimados para o Modelo IV das polimerizações de β -farneceno são os parâmetros correspondentes às etapas de propagação (Θ_p) e de transferência de cadeia para CTA (Θ_x), conforme a Equação 3.87.

3.4.2.4 Polimerização Radicalar de Estireno Mediada por Nitróxido

O procedimento de estimação de parâmetros da polimerização de estireno via NMRP foi realizado utilizando o Modelo V proposto, conforme apresentado na Tabela 3.7, a fim de descrever a conversão de monômero e as massas molares médias dos poli-estirenos obtidos ao longo das reações realizadas em diferentes temperaturas e razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$.

Tabela 3.7: Parâmetros estimados dos modelos de polimerização de estireno via NMRP.

Modelo	Parâmetros Estimados	Equação Paramétrica
Modelo V	Decomposição do iniciador: Θ_d	$10^{\Theta_j} \cdot k^0$ ^a
	Iniciação térmica: Θ_i	
	Propagação de cadeia: Θ_p	
	Transf. de cadeia para monômero: Θ_{tm}	
	Terminação por combinação: Θ_{tc}	
	Etapas de captura: η_{cap} e ϕ_{cap}	
	Etapas de descaptura: η_{uncap} e ϕ_{uncap}	$k_j = \exp\left[\eta_j + \phi_j\left(\frac{T-T_0}{T}\right)\right]$

^a k^0 refere-se ao parâmetro de referência retirado da literatura.

Na literatura, existem diversos estudos que apresentam constantes cinéticas para as

taxas de iniciação de cadeia, propagação de cadeia, transferência de cadeia para monômero e terminação de cadeia das reações de estireno via radicais livres (MATTI, 2010; MELO *et al.*, 2014; ZHANG and RAY, 2002a,b). No presente trabalho, utiliza-se os parâmetros disponíveis como referência (k^0) e faz-se a estimação de um fator multiplicador, como mostra a Tabela 3.7. Os parâmetros cinéticos referentes às etapas de captura e descaptura, por outro lado, são estimados neste trabalho, conforme a equação de Arrhenius reparametrizada apresentada na Tabela 3.7.

3.4.2.5 Copolimerização Radicalar de Estireno e β -Mirceno

O procedimento de estimação de parâmetros da copolimerização de estireno e β -mirceno em massa via radicais livres foi realizado utilizando o Modelo VI proposto baseado no método da pseudo-homopolimerização, conforme pode ser visto na Tabela 3.8, com o objetivo de descrever as massas molares médias e a conversão de monômero obtidos ao longo das copolimerizações realizadas em diferentes temperaturas, com iniciador.

Assim como foi feito anteriormente para a homopolimerização de estireno via NMRP, as constantes cinéticas de estireno também foram adotadas como referência (k^0), a partir das quais fez-se a estimação de um fator multiplicador, a fim de representar a pseudo-homopolimerização de estireno e β -mirceno, conforme mostra a Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Parâmetros cinéticos da pseudo-homopolimerização de estireno e β -mirceno em massa.

Modelo	Parâmetros Estimados	Equação Paramétrica
	Decomposição do iniciador: Θ_d	
	Iniciação térmica: Θ_i	
Modelo VI	Propagação de cadeia: Θ_p	$10^{\Theta_j} \cdot k^0$
	Transferência de cadeia para monômero: Θ_{tm}	
	Terminação por combinação: Θ_{tc}	

^j refere-se ao mecanismo cinético; neste trabalho, considera-se $k_1 = k_p$; k^0 refere-se aos parâmetro da literatura para homopolimerização de estireno.

3.4.3 Interpretação Estatística dos Resultados

3.4.3.1 Qualidade dos Parâmetros

A qualidade dos parâmetros estimados pode ser avaliada por meio da matriz de covariâncias dos parâmetros, a partir da qual é possível obter informações relevantes a respeito do problema analisado, como os intervalos de confiança, o grau de confiança dos parâmetros e a correlação paramétrica. A matriz de covariâncias dos parâmetros, por sua vez, é definida como:

$$V_\alpha = [B^T V_y^{-1} B]^{-1} \quad (3.89)$$

em que B é a matriz de sensibilidade, definida como as derivadas primeiras das respostas do modelo com relação aos parâmetros, como segue:

$$B = \frac{\partial y^m}{\partial \alpha} = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial y_1^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial y_2^m}{\partial \alpha_{NP}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_1} & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_2} & \dots & \frac{\partial y_{NY}^m}{\partial \alpha_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.90)$$

em que NY é número de variáveis dependentes e NP número de parâmetros. No ESTIMA, as derivadas são calculadas numericamente, por meio do método de aproximação que aplica perturbações nos valores dos parâmetros. A partir da matriz das covariâncias dos parâmetros é possível calcular o desvio padrão associado aos parâmetros do modelo (σ_{α_i}), e conseqüentemente, o intervalo de confiança dos parâmetros, dado pela relação:

$$\alpha_i - t_s \left(\frac{1 - \varepsilon}{2}, GL \right) \sigma_{\alpha_i} < \alpha_i < \alpha_i + t_s \left(\frac{1 + \varepsilon}{2}, GL \right) \sigma_{\alpha_i} \quad (3.91)$$

em que a variável t_s segue a distribuição t-Student, com ε nível de confiança e GL graus de liberdade. O intervalo de confiança do parâmetro determina os valores que o parâmetro pode assumir sendo, portanto, útil para compreender os efeitos dos parâmetros nas saídas do modelo e o grau de significância dos parâmetros. Isto porque, quando os intervalos de confiança dos parâmetros forem muito amplos, pode-se inferir que esses parâmetros exerceram efeitos correlacionados dependentes nas saídas do modelo. Além disso, se o intervalo de confiança inclui valor nulo do parâmetro, conclui-se que o referido parâmetro não é significativo, logo, pode ser removido do modelo, bem como os seus efeitos (SCHWAAB and PINTO, 2007a).

Além do intervalo de confiança, os valores de desvio padrão dos parâmetros possibilitam o cálculo da matriz de correlação paramétrica, determinada pelos coeficientes de correlação paramétrica, cujos valores são calculados conforme a Equação 3.92.

$$\rho_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (3.92)$$

Os coeficientes de correlação paramétrica devem variar entre zero e um, e quanto mais próximo é o seu valor de zero, mais eficiente é o procedimento de estimação dos parâmetros e mais precisa é a identificação dos diferentes efeitos dos parâmetros no modelo. Caso contrário, quando a correlação supera o valor absoluto de 0.9, diz-se que os parâmetros estão correlacionados, indicando que variações em alguns parâmetros podem ser acomodadas por flutuações de outros parâmetros (SCHWAAB and PINTO, 2007a).

No presente trabalho, as regiões de confiança dos parâmetros foram construídas conforme a relação:

$$F_{obj}(\alpha) \leq F_{obj}(\hat{\alpha}) \left[1 + \frac{NP}{N - NP} F_s(\varepsilon, NP, N - NP) \right] \quad (3.93)$$

em que F_{obj} é o valor da função objetivo calculada com o parâmetro estimado $\hat{\alpha}$, $N = NY \cdot NE$, em que NE é o número de experimentos, e F_s é o limite superior da distribuição de Fisher avaliada com intervalo de confiança ε e grau de liberdade igual a $N - NP$. SCHWAAB and PINTO (2007a) destacam que, embora a Equação 3.93 esteja fundamentada na aproximação quadrática da função objetivo, a forma da região de confiança não é restringida à forma elíptica neste caso. A região de confiança elíptica é representativa para os casos em que o modelo é linear e os dados experimentais seguem distribuição normal, o que não reflete a realidade da maioria dos modelos não-lineares encontrados nos problemas de engenharia química. Neste contexto, a Equação 3.93 fornece regiões de confiança próximas às regiões de confiança estatisticamente reais, cuja determinação é uma tarefa numericamente dispendiosa, por isso é de interesse a utilização de métodos heurísticos de minimização da função objetivo, como o PSO, pois esses métodos naturalmente geram um grande número de avaliações da função objetivo, especialmente nas proximidades do ponto mínimo (SCHWAAB and PINTO, 2007a).

3.4.3.2 Qualidade das Previsões do Modelo

Neste trabalho, a análise da qualidade das previsões do modelo é feita avaliando-se como os erros paramétricos (e os erros das variáveis independentes, no caso da reconciliação) se propagam através do modelo, virando erros de predição. Para tanto, fez-se o cálculo da matriz de covariância das predições (\hat{V}_y) também por meio do cálculo numérico da matriz de sensibilidade, conforme a relação:

$$\hat{V}_y = B^T V_\alpha B + B^T V_x B \quad (3.94)$$

Os valores posicionados na diagonal da matriz \hat{V}_y são, portanto, os valores das variâncias das predições ($\hat{\sigma}_{y_i}$), a partir das quais é possível calcular os intervalos de confiança de predição do modelo de forma similar ao intervalo de confiança dos parâmetros:

$$y_i^m - t_s \left(\frac{1 - \varepsilon}{2}, GL \right) \sigma_{y_i} < y_i^m < y_i^m + t_s \left(\frac{1 + \varepsilon}{2}, GL \right) \sigma_{y_i} \quad (3.95)$$

Os intervalos de confiança de predição do modelo servem para detectar *outliers* nos dados experimentais e para definir a região de utilidade do modelo, em que o modelo e a medida experimental são equivalentes do ponto de vista estatístico (SCHWAAB and PINTO, 2007a).

PARTE III - Resultados e Discussão

Capítulo 4

Polimerização de Isopreno por Transferência de Cadeia Coordenativa

Este capítulo é baseado nos resultados apresentados em CAVALCANTE DE SÁ *et al.* (2021). Inicialmente é feita uma introdução sobre o estado da arte da polimerização por transferência de cadeia coordenativa de isopreno, em seguida são apresentados os resultados obtidos a partir do estudo acerca dessa reação. Como mencionado anteriormente, o sistema catalítico utilizado é um sistema catalítico ternário Ziegler-Natta composto por versatato de neodímio, DIBAH e diclorodimetilsilano. Pela primeira vez, um mecanismo cinético foi proposto e os parâmetros cinéticos foram estimados a fim de descrever, de forma apropriada, as trajetórias dinâmicas das massas molares médias e das conversões do isopreno obtido a partir da polimerização via CCTP em solução. Foi aplicada uma estratégia de reconciliação de dados para avaliar a quantidade de DIBAH usada como agente de transferência de cadeia, pois, como foi dito anteriormente, este composto muito ativo pode ser consumido por reações laterais indesejadas. Além disso, foram avaliados os impactos de variáveis-chave de operação sobre o controle das massas molares médias e da conversão de monômero, a fim de elucidar a natureza viva da polimerização. Esses e outros aspectos serão discutidos nas seções a seguir.

4.1 Introdução

A polimerização por transferência de cadeia coordenativa de dienos conjugados petroquímicos, especialmente isopreno (IP), tem sido amplamente documentada na literatura, utilizando diferentes sistemas catalíticos e fornecendo polímeros com diferentes estruturas. FAN *et al.* (2010) realizaram a polimerização do isopreno via CCTP, utilizando o sistema catalítico ternário composto por NdV_3 / Me_2SiCl_2 / $\text{Al}(i\text{Bu})_2\text{H}$, e obtiveram poliisoprenos (PI) com alta concentração de estrutura 1,4-*cis* e distribuição de massa molar estreita. Os autores observaram que a massa molar média numérica e o índice de

polidispersão do material polimérico obtido diminuíram monotonicamente conforme a razão $[Al]/[Nd]$ aumentou, indicando que a transferência da cadeia para o CTA predomina sobre outras etapas de terminação, indicando que esta polimerização foi de fato viva. Um estudo cinético investigou a relação entre os valores de M_n e as razões molares monômero/iniciador, mostrando que cerca de sete cadeias poliméricas foram produzidas por átomo de neodímio. Com base neste trabalho, WANG *et al.* (2012) avaliaram o mesmo catalisador para obtenção de poliisopreno, utilizando isopropóxido de neodímio ($Nd(Oi-Pr)_3$) ao invés de NdV_3 como catalisador. As espécies vivas de Nd-poliisopreno obtidas foram usadas para iniciar a polimerização por abertura de anel de ϵ -caprolactona (ϵ -CL) através da polimerização semeada, produzindo copolímeros anfifílicos em dibloco compostos por estruturas 1,4-*cis* de poliisopreno e PCL. Posteriormente, alguns desses autores testaram os efeitos de diferentes fontes de átomos de cloreto no sistema catalítico descrito anteriormente, mostrando que Me_2SiCl_2 e $Al_2Et_3Cl_3$ (sesquicloreto de etilalumínio, EASC) forneceram as maiores eficiências catalíticas e produções de polímero (6-10 cadeias de polímero por átomo de Nd, com 20 equivalentes de CTA), além de produzirem processos de CCTP totalmente reversível e semi-reversível, respectivamente (WANG *et al.*, 2013). Ademais, os autores usaram o Nd-poliisopreno vivo para iniciar polimerizações com butadieno (BD) através da polimerização semeada, obtendo-se o copolímero dibloco PBD-b-PIP e os copolímeros tribloco PBD-b-PIP-b-PBD.

Além do isopropóxido de neodímio e do versatato de neodímio, o fenolato $Nd(2,6\text{-}tert\text{-}butil\text{-}OC_6H_3)_3$ também tem sido utilizado para mediar polimerizações de isopreno na presença de diferentes cocatalisadores à base de alumínio como o MAO e o MMAO, produzindo reações reversíveis de transferência de cadeia entre os centros de neodímio e alumínio, como também foi observado com outros catalisadores à base de neodímio em condições semelhantes. Essa característica foi evidenciada pela diminuição da massa molar média numérica do poliisopreno quando a concentração de MAO aumentou, enquanto a distribuição de massa molar permaneceu estreita (VITORINO *et al.*, 2012).

VALENTE *et al.* (2010) realizaram vários experimentos para avaliar o desempenho de sistemas catalíticos baseados em lantânio e borohidretos, cloretos e alcóxidos de neodímio/n-butiletilmagnésio (BEM) em polimerizações de isopreno via CCTP. Mostrou-se que borohidretos de neodímio e lantânio foram pré-catalisadores eficientes para a polimerização estereosseletiva de isopreno via CCTP para formar estruturas 1,4-*trans* na presença de BEM. Usando o mesmo pré-catalisador com quantidades crescentes de BEM, o teor de poliisopreno 1,4-*trans* diminuiu de 98 % para 60 %, enquanto o teor de adições-3,4 aumentou de 2 % para 40 %, levando a uma variedade de materiais à base de poliisopreno. Os autores também utilizaram vários agentes de transferência de cadeia à base de magnésio, boro, alumínio e zinco na presença de $Cp^*La(BH_4)_2(THF)_2$ e BEM. BEM mostrou ser um agente de transferência de cadeia ineficiente, enquanto $Cp^*La(BH_4)_2(THF)_2$ causou a transmetalção da cadeia polimérica crescente. Com base neste estudo, VALENTE

et al. (2011) produziram o copolímero estatístico poli(1,4-*trans* isopreno-co-estireno) mediado pela combinação borohidrido semi-lantanoceno $Cp^*La(BH_4)_2(THF)_2/BEM$. Os autores observaram que quantidades crescentes de BEM causou o aumento da quantidade de estireno inserido nas cadeias do copolímero e modificou a regioselectividade da reação, comprovando que a polimerização via CCTP pode possibilitar o controle tanto da regioselectividade quanto da composição do copolímero, tornando esta técnica uma ferramenta simples e conveniente para ajustar a microestrutura de copolímeros estatísticos de isopreno-estireno. VISSEAUX *et al.* (2008) também usaram um complexo de borohidreto de neodímio, $[Nd(BH_4)_2(THF)_5][B(C_6F_5)_4]$, para realizar polimerização do isopreno na presença do cocatalisador $Al(i-Bu)_3$ (TIBA), principalmente quando o cocatalisador foi adicionado em excesso. O poliisopreno sintetizado apresentou baixa polidispersidade (1.5-1.7), e observou-se que até 10 cadeias poliméricas foram produzidas por átomo de neodímio, devido à transferência de cadeia reversível para TIBA. Também foi relatada a ocorrência de reações de transferência de cadeia entre o alumínio e as espécies de neodímio durante a polimerização do isopreno realizada na presença de grandes quantidades de alumínio, usando o sistema $Nd(Oi-Pr)_3/[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$. O poliisopreno obtido apresentou distribuição de massa molar larga, indicando que reações de transferência de cadeia irreversíveis ocorreram neste sistema (TANIGUCHI *et al.*, 2005).

ANNUNZIATA *et al.* (2011) estudaram a reatividade de um novo sistema catalítico usado para realizar as polimerizações de isopreno e isopreno-estireno, obtendo-se a polimerização estereoseletiva de isopreno para formar estruturas 1,4-*trans*. Os autores também descobriram que o complexo catalítico baseado em ítrio em combinação com os agentes de transferência de cadeia $ZnEt_2$ ou $Mg(nBu)_2$ levou à fabricação de poliisoprenos com microestruturas variáveis, que mudaram sua composição de altas concentrações de 1,4-*trans*-PI para 1,4-*trans*-co-3,4-PI em bloco, dependendo da natureza do CTA usado para realizar a reação CCTP.

A maioria dos estudos da literatura dedicados à modelagem da polimerização por transferência de cadeia coordenativa envolve a polimerização de olefinas (AHMADI and NASRESFAHANI, 2015b; AHMADI *et al.*, 2015a; HUSTAD *et al.*, 2007, 2008; MOHAMMADI *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2010, 2013). Em relação à modelagem da polimerização de 1,3-dienos via CCTP, alguns estudos descreveram a reação de 1,3-butadieno via CCTP (FRIEBE *et al.*, 2002, 2004, 2006), e a reação de isopreno via CCTP (LIU *et al.*, 2016), com a ajuda de modelos empíricos orientados por dados. Até onde sabemos, não há estudo de modelagem mecanística sobre a polimerização por transferência de cadeia coordenativa de isopreno em solução disponível na literatura.

Por esse motivo, o presente trabalho desenvolveu o Modelo I baseado no método dos momentos para descrever as polimerizações de transferência de cadeia coordenativa de isopreno em solução, realizadas em diferentes condições experimentais. Para tanto,

várias reações foram realizadas, em que as conversões e massas molares médias dos materiais poliméricos obtidos foram medidos ao longo do tempo de reação, para reações realizadas em diferentes temperaturas e concentrações iniciais de monômero, catalisador e cocatalisador. Os resultados obtidos são apresentados nas seções a seguir.

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Análises da influência de variáveis na polimerização de isopreno via CCTP

Inicialmente, foram realizadas polimerizações de isopreno por transferência de cadeia coordenativa para investigar a influência de variáveis-chave do processo na polimerização, incluindo temperatura, concentração inicial de neodímio (n_{Nd}) e as razões molares de monômero e neodímio (n_M/n_{Nd}), e alumínio e neodímio (n_{Al}/n_{Nd}). As distintas condições experimentais são mostradas na Tabela 4.1. Os experimentos replicados I2_{1-(60°C)} e I2_{2-(70°C)} e I5_{1-(70°C)} e I5_{2-(70°C)} são representados como I2_(60°C) e I5_(70°C) em termos de propriedades médias.

Tabela 4.1: Condições experimentais da polimerização de isopreno via CCTP ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL).

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	n_{Nd} (mol)	n_M/n_{Nd}	n_{Al}/n_{Nd}
I1 _(60°C)	90	60	6.4×10^{-4}	500	30
I1 _(70°C)	90	70	6.4×10^{-4}	500	30
I2 _(1-60°C)	75	60	6.4×10^{-4}	500	25
I2 _(2-60°C)	75	60	6.4×10^{-4}	500	25
I2 _(70°C)	60	70	6.4×10^{-4}	500	25
I3 _(60°C)	60	60	6.4×10^{-4}	500	20
I3 _(70°C)	90	70	6.4×10^{-4}	500	20
I4 _(60°C)	75	60	6.4×10^{-4}	500	15
I4 _(70°C)	60	70	6.4×10^{-4}	500	15
I5 _(1-70°C)	60	70	1.24×10^{-3}	250	20
I5 _(2-70°C)	60	70	1.24×10^{-3}	250	20

WANG *et al.* (2012) estudaram diferentes fontes de haletos usando isopropóxido de neodímio na polimerização de 1,3-butadieno e descobriram que Me_2SiCl_2 é um haleto adequado para promover a polimerização em regime CCTP, tendo em vista que variando-se a razão molar n_{Cl}/n_{Nd} para 2 e 3, obtiveram polidispersões estreitas (≈ 2) em ambos os casos. WANG *et al.* (2013) e FAN *et al.* (2010) realizaram polimerizações de isopreno usando um sistema catalítico ternário baseado em isopropóxido de neodímio usando uma razão molar n_{Cl}/n_{Nd} igual a 4, e obtiverm polidispersões entre 1.4 e 1.6 em ambos os casos.

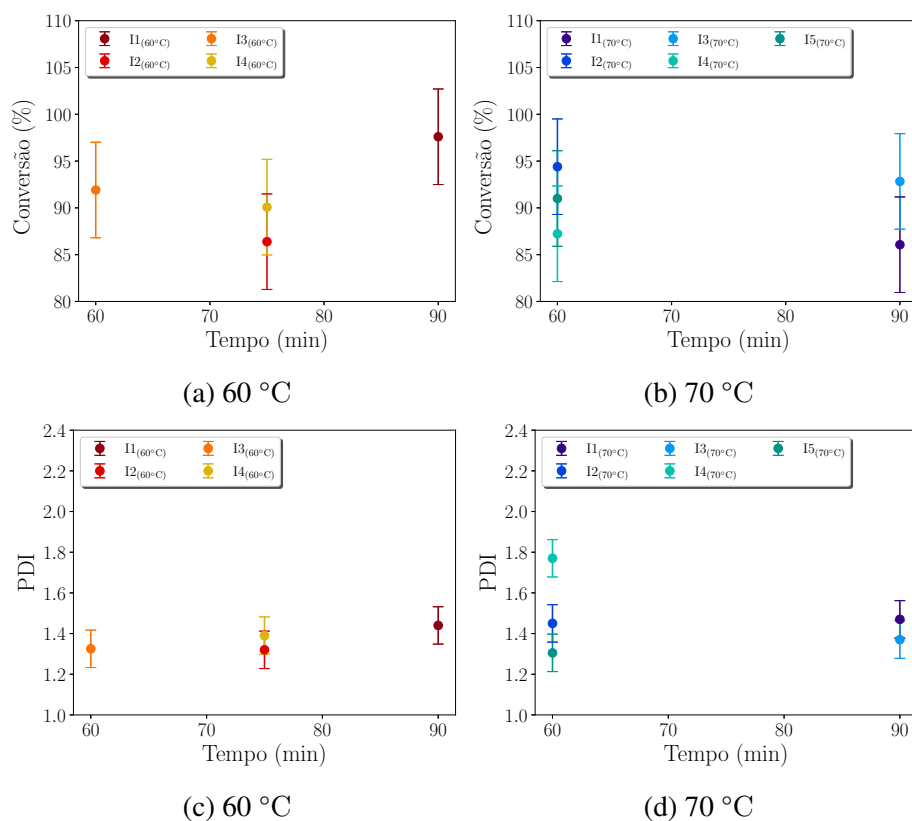


Figura 4.1: Variação da conversão de monômero e do índice de polidispersão ao longo do tempo para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.

No presente trabalho, foi utilizada uma razão molar n_{Cl}/n_{Nd} baixa (0.5), na qual foi possível trabalhar sob o regime CCTP com boa atividade catalítica e com conversões de monômero superiores a 80 %, usando o sistema catalítico $NdV_3/Al(iBu)_2H/Me_2SiCl_2$. Conforme mencionado anteriormente, a alta razão $[Cl]/[Nd]$ produz um polímero com maior massa molar e polidispersão, devido à formação de aglomerados de partículas insolúveis de $NdCl_3$, geradas pelo excesso de cloração (GÓMEZ *et al.*, 2016). Por esta razão, o uso da baixa relação $[Cl]/[Nd]$ favorece a geração de uma única espécie catalítica, diminuindo, assim, a formação de espécies heterogêneas no sistema.

De acordo com os dados experimentais mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, as conversões de monômero foram altas e o polímero produzido apresentou baixa polidispersão (≈ 1.4), mesmo quando as massas molares médias foram grandes e o controle da distribuição de massa molar foi potencialmente menor. Assim, é possível pensar que existe algum tipo de polimerização viva nas reações de isopreno realizadas nas diferentes condições experimentais.

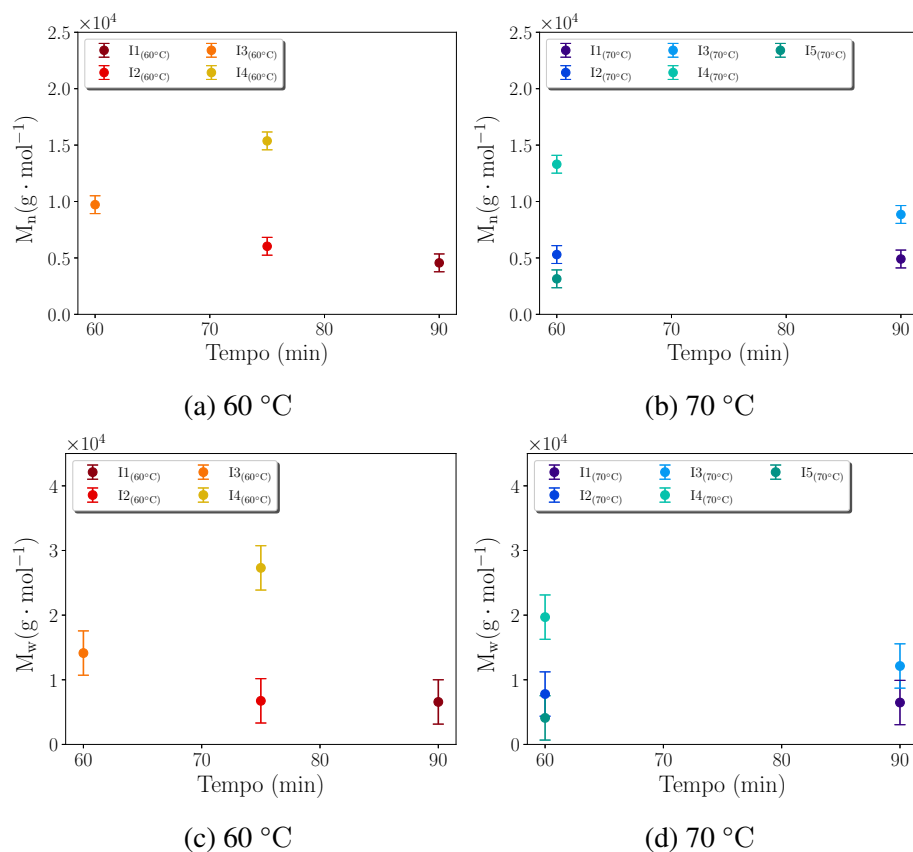


Figura 4.2: Variação das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.

4.2.1.1 Efeito da temperatura de polimerização

O efeito da temperatura na polimerização de isopreno via CCTP, realizada com o sistema catalítico $NdV_3/Me_2SiCl_2/DIBAH$ usando a baixa razão n_{Cl}/n_{Nd} de 0.5, pode ser melhor avaliada comparando experimentos realizados com o mesmo tempo de reação e diferentes temperaturas, como os experimentos $I1_{(60^\circ C)}$ e $I1_{(70^\circ C)}$, apresentados na Tabela 4.1. De acordo com as propriedades dos polímeros obtidos nestas reações, a polimerização não foi afetada consideravelmente pela variação de temperatura de 60 °C a 70 °C, uma vez que a conversão de monômero e as massas molares médias foram aproximadamente iguais em ambas as reações. O efeito da temperatura nas massas molares finais não foi significativo na faixa experimental. No entanto, para conversões suficientemente altas, reações vivas realizadas com concentrações iniciais de catalisador e monômero semelhantes levarão a massas molares finais semelhantes ($i_n = M_0/I_0$, embora seguindo trajetórias diferentes, em que i_n é o grau de polimerização médio e I_0 é a concentração inicial do iniciador) (ODIAN, 2004). Portanto, dadas as altas conversões de monômero observadas (e o efeito do alumínio na iniciação do catalisador, conforme será discutido nas seções a seguir), o pequeno efeito da temperatura nas massas molares finais já podia ser esperado.

4.2.1.2 Efeito de n_{Nd} e da razão n_M/n_{Nd}

Os efeitos de n_{Nd} e da razão n_M/n_{Nd} nas polimerizações de isopreno via CCTP realizadas usando a razão n_{Al}/n_{Nd} de 20 (experimentos I3_(60°C), I3_(70°C) e I5_(70°C)) foram muito relevantes. O aumento da concentração inicial de neodímio combinada com a diminuição da concentração inicial de monômero (experimentos I5_(1-70°C) e I5_(2-70°C)) referenciados na Tabela 4.1) reduziram significativamente as massas molares médias do produto polimérico, mantendo as altas conversões, como pode ser visto nas Figuras 4.1 e 4.2. Como já foi mencionado, para conversões suficientemente altas, os efeitos da temperatura e do tempo nas massas molares finais são insignificantes em polimerizações vivas ($i_n = M_0/I_0$), e os dados observados confirmam este ponto em particular, tendo em vista a razão monômero/catalisador inicial e a quantidade inicial de catalisador exercerem o efeito mais significativo nas massas molares finais dos materiais poliméricos obtidos, conforme foi também reforçado pelas análises anteriores.

Esse comportamento já era esperado e pode ser atribuído ao maior número de sítios ativos disponíveis no meio reacional, que favorece a reação entre o monômero livre e os sítios ativos, produzindo cadeias poliméricas mais curtas, devido à rápida iniciação e à ausência de reações de terminação, que é uma característica típica de um processo de polimerização viva (FAN *et al.*, 2010; REN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012).

4.2.1.3 Efeito da razão n_{Al}/n_{Nd}

Na Figura 4.1, as conversões de monômero foram sempre altas, quando se espera que as massas molares mudem pouco com o tempo, como explicado anteriormente. Como pode ser visto na Figura 4.3, o aumento da razão n_{Al}/n_{Nd} causou a diminuição linear da massa molar média numérica, e o efeito inverso foi observado quando n_{Al}/n_{Nd} diminuiu. Este aspecto corrobora o efeito de controle esperado do DIBAH, pois espera-se que o DIBAH participe da reação de transferência de cadeia rápida e reversível com o centro ativo de propagação, promovendo o caráter vivo da polimerização.

Outra forma de avaliar o papel do DIBAH como agente de transferência de cadeia é calcular o efeito de n_{Al}/n_{Nd} no número de cadeias poliméricas geradas por espécie de catalisador (Nd). Para polimerizações vivas clássicas, considerando que todos os sítios ativos são usados para iniciar cadeias, a massa molar média numérica (M_{nteo}) do polímero pode ser calculada como mostrado na Equação 4.1.

$$M_{nteo} = M_M(n_M/n_{Nd})x \quad (4.1)$$

Quando o número (p) de cadeias poliméricas geradas por espécie de catalisador é diferente de 1, M_{nteo} pode ser calculado pela Equação 4.2. No entanto, como p geralmente não é conhecido a priori, pode-se calcular (p_{exp}) com base na massa molar numérica experimental ($M_{n_{exp}}$) do polímero, de acordo com a Equação 4.3.

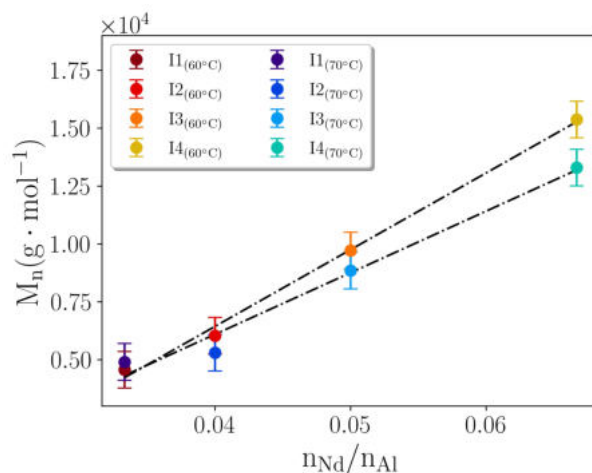


Figura 4.3: Dependência de M_n da razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 500$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.

$$M_{n_{teo}} = p^{-1} M_M(n_M/n_{Nd})x \quad (4.2)$$

$$p_{exp} = M_{n_{teo}}/M_{n_{exp}} \quad (4.3)$$

A aplicação da Equação 4.3 para as $M_{n_{exp}}$ obtidas dos experimentos em diferentes temperaturas, quantidades de neodímio e razões molares de alimentação estão listadas na Figura 4.4, a qual mostra que o número de cadeias de polímero geradas por Nd (p_{exp}) excede 1 em todas as condições experimentais, variando de 2.0 a 7.8. Comparando reações realizadas com o mesmo n_{Nd} , n_M/n_{Nd} (experimentos I1(60°C), I2(60°C), I3(60°C) e I4(60°C) e I1(70°C), I2(70°C), I3(70°C) e I4(70°C)), pode-se perceber que p_{exp} é fortemente dependente da razão n_{Al}/n_{Nd} , uma vez que o número de cadeias poliméricas geradas por uma espécie Nd aumenta com a quantidade de DIBAH empregado, o que sugere que o alumínio está envolvido na geração de cadeias poliméricas, devido à reação de transferência de cadeia para o CTA, conforme previsto pelo modelo proposto no presente trabalho.

De acordo com o mecanismo cinético, cadeias poliméricas vivas são transferidas de Nd para Al, regenerando sítios ativos e permitindo que mais de uma cadeia polimérica seja gerada por átomo de Nd. Enquanto isso, as espécies de Al com cadeias poliméricas anexadas podem ser consideradas como espécies dormentes, pois não são ativas para a polimerização do isopreno. Este comportamento foi relatado por FRIEBE *et al.* (2002), que estudaram a polimerização do butadieno utilizando um sistema catalítico composto por NdV_3 / DIBAH / EASC e propuseram um mecanismo cinético para descrever a reação de polimerização por transferência de cadeia.

No entanto, DIBAH também pode participar de outras etapas de reação secundária indesejadas como um ativador de catalisador ou um eliminador de impurezas (FRIEBE *et al.*, 2002). Assim, para quantificar esses outros efeitos sem aumentar a complexidade do modelo (e o número de parâmetros do modelo a serem estimados), os valores de DIBAH

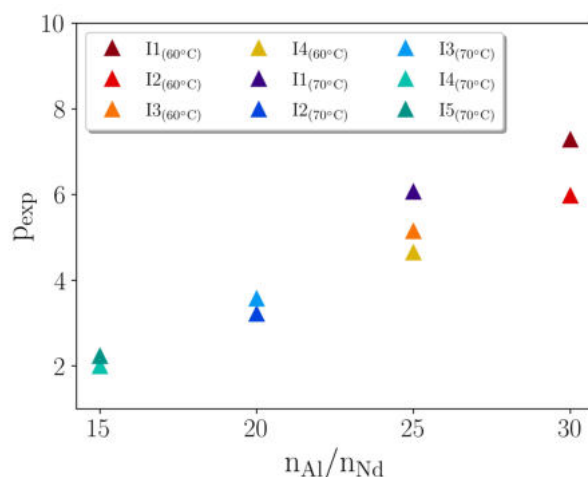


Figura 4.4: Dependência de p_{exp} de n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas, n_{Nd} e n_M/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.

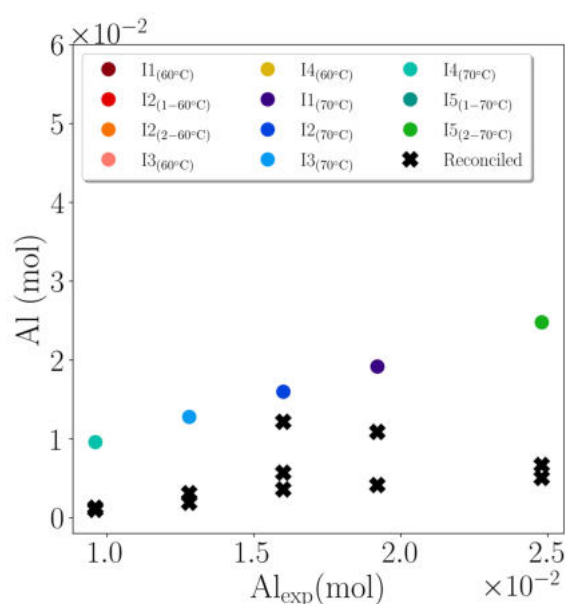


Figura 4.5: Comparação entre a concentração experimental de DIBAH e os valores de CTA reconciliados, para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.

usados como agente de transferência de cadeia foram reconciliados. Nesse contexto, a diferença entre a quantidade de DIBAH reconciliada e a quantidade experimental inicial de DIBAH representa a quantidade de alumínio usada para ativar o sistema catalítico e remover impurezas. De acordo com o procedimento de reconciliação, a quantidade de DIBAH utilizada como agente de transferência de cadeia (Al) é sempre menor do que o valor utilizado nas reações (Al_{exp}), conforme esperado e mostrado na Figura 4.5.

Ao calcular a razão entre a concentração de CTA reconciliada e a quantidade experimental inicial de DIBAH (porcentagem de DIBAH utilizado como CTA), é possível estabelecer uma correlação linear entre eles, apresentada na Figura 4.6. O aumento da

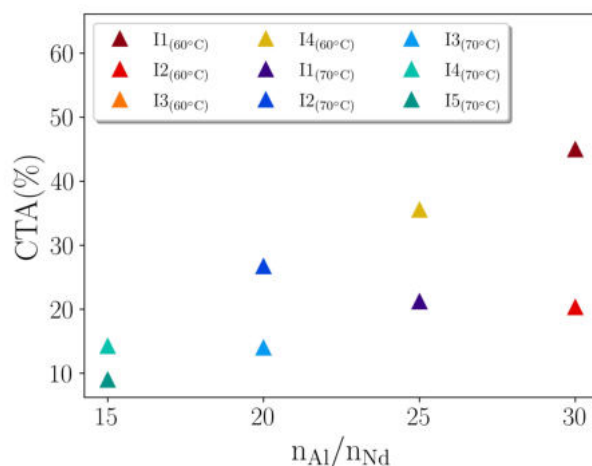


Figura 4.6: Dependência de $CTA(\%)$ da razão n_{Al}/n_{Nd} , para diferentes temperaturas, n_{Nd} e n_M/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL.

quantidade inicial de DIBAH leva ao aumento da quantidade reconciliada de alumínio atuando como CTA. Esse comportamento sugere que, conforme quantidades adicionais de DIBAH são adicionadas ao meio reacional, frações maiores deste composto passam a participar do mecanismo de transferência de cadeia, como esperado, mesmo com a competição entre a reação de CTA e outras reações paralelas.

4.2.1.4 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Os dados experimentais obtidos das polymerizações de isopreno via CCTP utilizando o sistema catalítico $NdV_3/Me_2SiCl_2/DIBAH$ com a baixa razão n_{Cl}/n_{Nd} de 0.5, em diferentes temperaturas e razões molares de alimentação, resumidas na Tabela 4.1, foram usados para estimar as constantes de velocidade cinética k_p e k_x . Os valores calculados pelo Modelo I (representado na Tabela 4.2) das massas molares médias (M_n e M_w) e da conversão de monômero, usando os parâmetros estimados, são plotados na Figura 4.7 em relação às massas molares médias ($M_{n_{exp}}$ e $M_{w_{exp}}$) e à conversão de monômero experimentais.

Tabela 4.2: Mecanismo cinético proposto para descrever a polymerização de isopreno via CCTP.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo I
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} D_n + C^*$	
Transferência de cadeia reversível para dormente	$R_n + D_m \xrightleftharpoons[k_{cap}^{-1}]{k_{cap}} D_n + R_m$	

Como é possível observar na Figura 4.7, as massas molares médias calculadas se ajustam bem às massas molares médias experimentais, em todas as diferentes condições

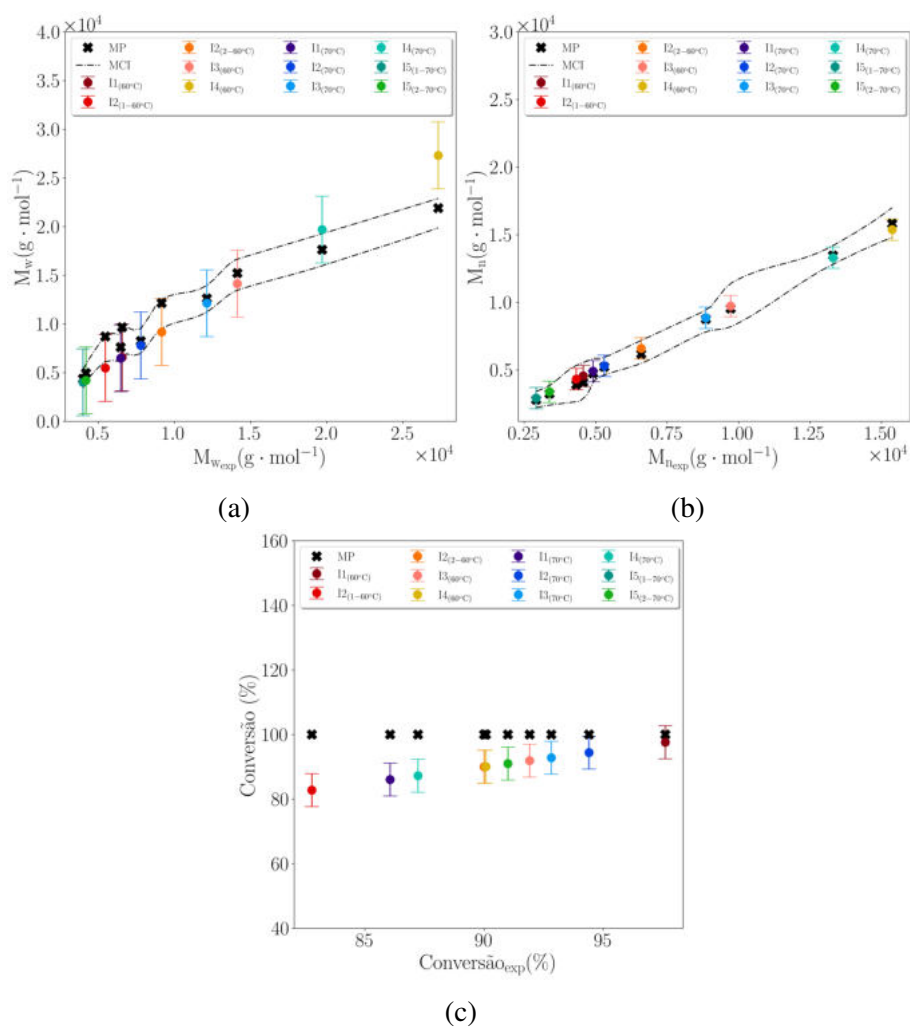


Figura 4.7: Comparação entre valores experimentais e preditos: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero, para diferentes temperaturas, n_{Nd} , n_M/n_{Nd} e n_{Al}/n_{Nd} . $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $V = 180$ mL. (MP = predições do modelo, MCI = intervalo de confiança do modelo)

experimentais, com 95 % de confiança. Por outro lado, as conversões de monômero preditas não foram capazes de descrever os dados experimentais com os parâmetros cinéticos estimados. Isso aconteceu porque o procedimento de estimação de parâmetros foi mal posto, como mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para as polimerizações de isopreno via CCTP realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 4.1.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação			
			η_p	ϕ_p	η_x	ϕ_x
η_p	2.17	-11.51 15.85	1.00	0.99	0.99	0.99
ϕ_p	9.41×10^5	-2.23×10^5 4.11×10^5	0.99	1.00	0.99	0.99
η_x	0.95	-12.73 14.64	0.99	0.99	1.00	0.99
ϕ_x	1.13×10^5	-2.03×10^5 4.29×10^5	0.99	0.99	0.99	1.00

De acordo com a Tabela 4.3, os parâmetros η e ϕ das constantes cinéticas das etapas de propagação da cadeia e transferência de cadeia não foram significativos, tendo em vista que os intervalos de confiança desses parâmetros foram muito amplos. Isso significa que esses parâmetros exerceram efeitos correlacionados dependentes nas saídas do modelo e podem assumir qualquer valor dentro desses intervalos, incluindo valores negativos e o valor nulo, o qual não apresenta significado físico. Além disso, a matriz de correlação dos parâmetros estimados do Modelo I mostrou a ocorrência de fortes correlações entre eles, apesar do uso da forma reparametrizada da equação de Arrhenius. Isso pode ser atribuído tanto ao desenho experimental simples, quanto à natureza particular do modelo. Como dito anteriormente, para valores suficientemente elevados, conversões, temperatura e efeitos do tempo nas massas molares finais são desprezíveis em polimerizações vivas ($i_n = M_0/I_0$), o que torna difícil ou impossível a estimativa independente das constantes de taxa nestes casos. É por isso que experimentos adicionais são necessários para permitir a estimativa das constantes cinéticas, conforme descrito nas seções seguintes.

A Figura 4.8 mostra gráficos de regiões de confiança com base em cálculos de PSO (SCHWAAB *et al.*, 2008a), utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, em que os pontos vermelhos representam os valores estimados após o procedimento de estimação. Como se pode ver, as regiões de confiança não foram elípticas, mostrando a importância de usar o procedimento PSO para calcular a região de confiança neste caso, em vez de simplesmente usar a aproximação por elipse (SCHWAAB and PINTO, 2007b).

Nesse contexto, é possível chegar à importantíssima conclusão de que o uso de dados coletados apenas no final da polimerização, mesmo se coletada em diferentes condições experimentais, não é suficiente para descrever o mecanismo completo de reação de isopreno via CCTP. Isto ocorre porque, para tempos de reação suficientemente longos, as conversões de monômero são altas e a razão k_p/k_x controla a distribuição de massa molar, impossibilitando a estimativa individual dos parâmetros do Modelo I. Por essa razão,

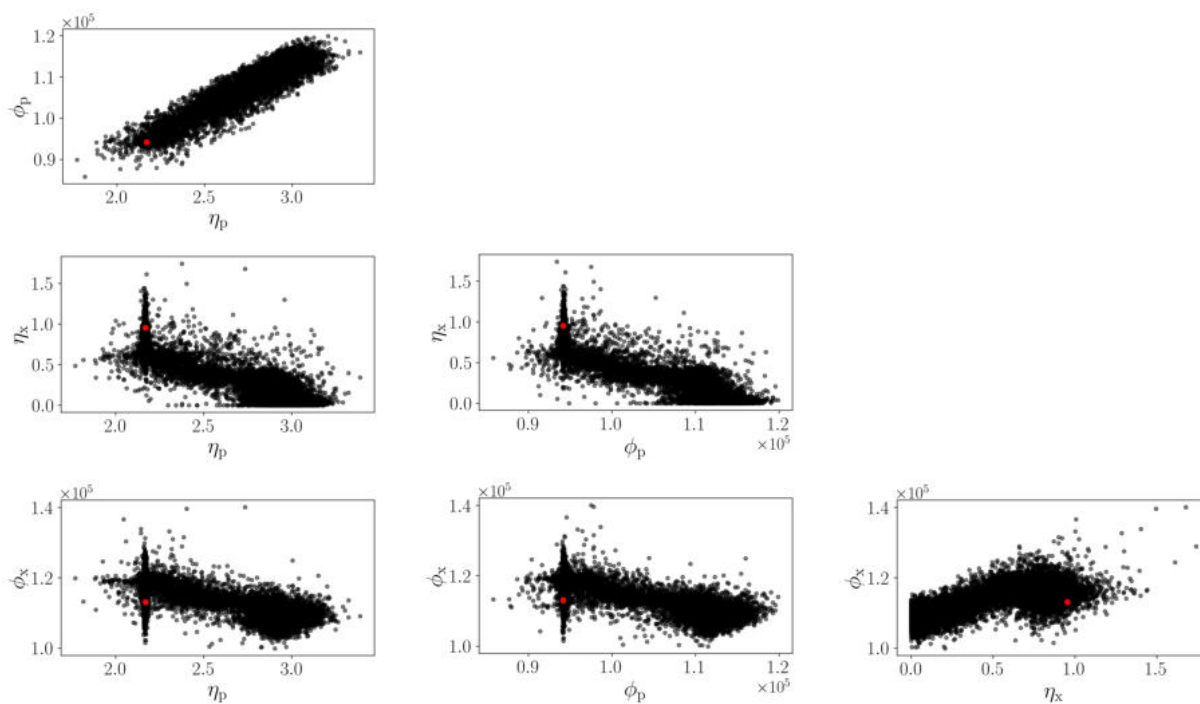


Figura 4.8: Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 4.1. Os pontos vermelhos representam os valores dos parâmetros estimados.

uma investigação cinética acerca da dinâmica de polimerização torna-se necessária, e é apresentada nas seções a seguir.

4.2.2 Estudo cinético da polimerização de isopreno via CCTP

A fim de investigar o efeito da dinâmica do processo na estimação das constantes cinéticas de velocidade, as estimativas foram realizadas inicialmente em condições de operação constantes, evitando o uso da equação de Arrhenius. Para isso, as condições experimentais selecionadas foram baseadas na seção anterior, usando as condições do experimento I5_{2-70°C} (70 °C, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180$ mL).

A Figura 4.9 mostra as propriedades do poliisopreno obtido em diferentes tempos de reação, em que se pode observar o crescimento contínuo e regular da conversão de monômero e da massa molar média mássica. Ao final da polimerização analisada, a conversão do monômero foi superior a 90 %, as cadeias poliméricas foram relativamente curtas e a distribuição de massa molar foi estreita (baixo PDI ≈ 1.2). Além disso, a Figura 4.10 mostra que o número (p_{exp}) de cadeias geradas por espécie de Nd foi sempre maior do que 1 e aumentou ao longo da polimerização, atingindo o valor final de aproximadamente igual a 4.61, indicando a natureza viva desta polimerização.

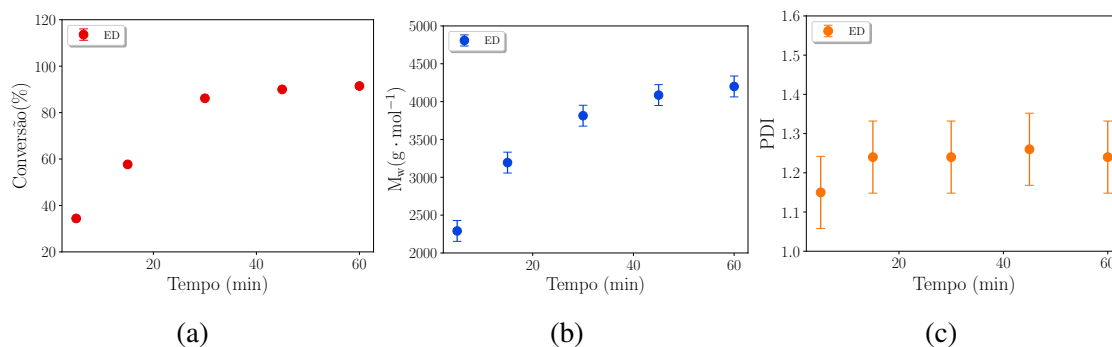


Figura 4.9: Dinâmica da polimerização de isopreno via CCTP: (a) conversão de monômero; (b) massa molar média mássica e (c) índice de polidispersão, ao longo do tempo de polimerização. $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180 \text{ mL}$. (ED = dado experimental)

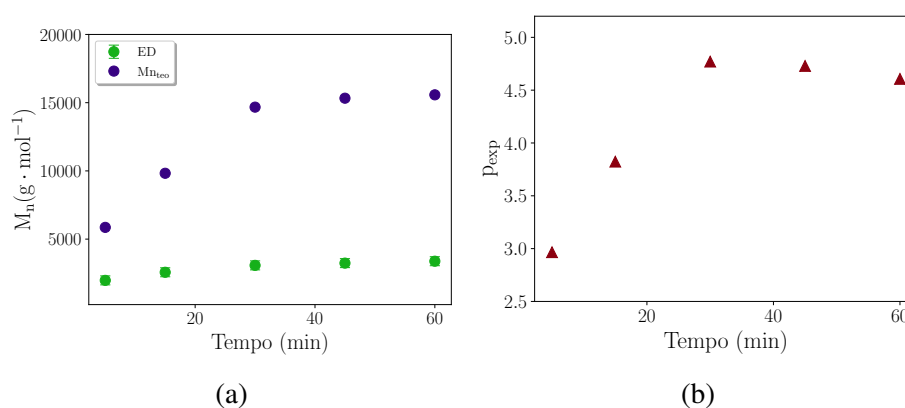


Figura 4.10: Dinâmica da polimerização de isopreno via CCTP: (a) massa molar média numérica experimental e teórica, e (b) número de cadeias geradas por espécie Nd. $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180 \text{ mL}$. (ED = dado experimental)

4.2.2.1 Dependência de M_n com a conversão

Para elucidar a natureza viva da reação de isopreno via CCTP analisada, a massa molar média numérica foi plotada contra a conversão de monômero. Como é bem conhecido na área, em polimerizações vivas/controladas, espera-se que a relação entre essas variáveis seja aproximadamente linear (FRIEBE *et al.*, 2002). Essa relação linear pode ser observada na Figura 4.11, enquanto o índice de polidispersão do polímero permaneceu em torno de 1.24 durante todo o processo de polimerização. Esses fatos corroboram a suposição de que há iniciação rápida e que as reações de terminação são desprezíveis, o que significa que a polimerização do isopreno investigada no presente trabalho tem um caráter controlado/vivo.

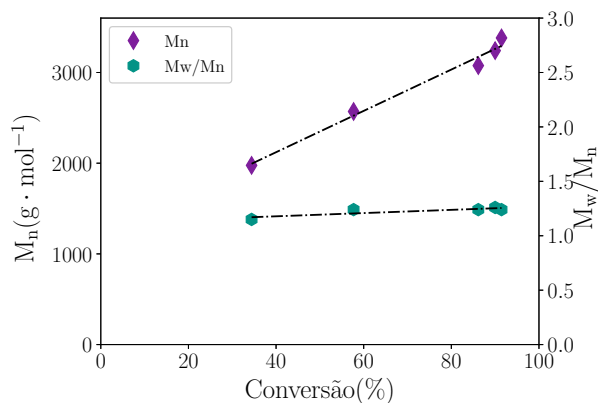


Figura 4.11: Dependência de M_n com a conversão de isopreno. $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180\text{ mL}$.

4.2.2.2 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Os parâmetros cinéticos foram estimados usando os dados experimentais coletados ao longo da reação de isopreno via CCTP, com $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$. Neste caso, porém, as constantes cinéticas de velocidade estimadas foram representadas na forma $k_p = \exp(\Theta_p)$ e $k_x = \exp(\Theta_x)$, haja vista que os dados experimentais foram obtidos no valor de temperatura único de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, a concentração inicial de CTA foi reconciliada. Os resultados experimentais e simulados das massas molares médias e da conversão de monômero estão representados na Figura 4.12.

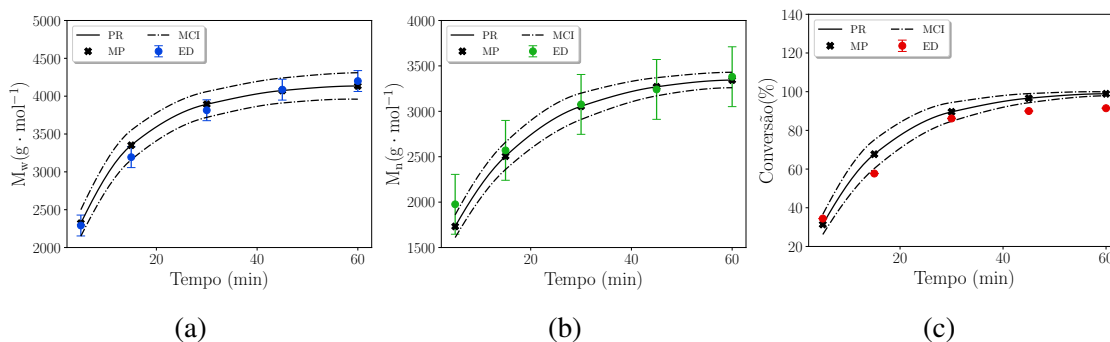


Figura 4.12: Dinâmica da polimerização de isopreno via CCTP: (a) massa molar média mássica, (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero. $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180\text{ mL}$. (PR = regressão polinomial, MP = predição do modelo, MCI = intervalo de confiança do modelo, ED = dado experimental)

A comparação entre os dados experimentais e os resultados simulados é mostrada na Figura 4.12, em que é possível observar que o Modelo I se ajusta bem às massas molares médias e à conversão experimentais, com 95 % de confiança. O procedimento de reconciliação estimou o valor inicial de DIBAH usado para controlar a polimerização como igual a 0.005 mol , um valor menor do que o experimental inicial de 0.025 mol . Este

resultado reforça a hipótese de que o alumínio participa de outras etapas mecánísticas indesejadas, provando que apenas cerca de 20 % da quantidade inicial de DIBAH é usada para controlar a polimerização.

Os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos intervalos de confiança são apresentados na Tabela 4.4. Em contraste com o estudo de estimação anterior, os parâmetros obtidos apresentaram intervalos de confiança estreitos, o que significa que os parâmetros exercem efeitos significativos sobre as respostas do modelo. Nesse caso, a região de confiança com base nos cálculos do PSO foi aproximadamente elíptica, como pode ser visto na Figura 4.13.

Tabela 4.4: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.87, estimados para a reação de isopreno via CCTP. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180\text{ mL}$.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação	
			Θ_p	Θ_x
Θ_p	-1.68	-1.89 -1.47	1.00	0.91
Θ_x	-0.97	-1.31 -0.64	0.91	1.00

Apesar da boa qualidade do ajuste do Modelo I e dos intervalos de confiança estreitos dos parâmetros estimados, Θ_p e Θ_x apresentaram alta correlação, conforme mostrado na Tabela 4.4. Isso significa que flutuações em um parâmetro cinético podem afetar a qualidade do outro parâmetro (SCHWAAB and PINTO, 2007b), o que implica que o procedimento de estimação não fornece um modelo com parâmetros independentes. Por esta razão, é interessante avaliar o comportamento da polimerização ao longo do tempo em diferentes condições, a fim de descrever as constantes de taxa cinética da polimerização de isopreno via CCTP com mais precisão, e em uma faixa mais ampla do espaço variável de operação.

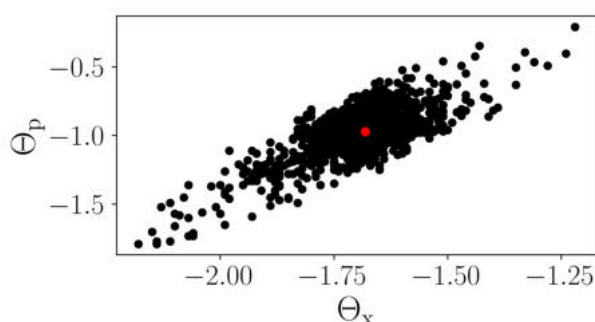


Figura 4.13: Região de confiança dos parâmetros Θ_p e Θ_x . Reação: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 1.24 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 180\text{ mL}$. O ponto vermelho representa os valores dos parâmetros estimados.

4.2.3 Análise dos efeitos das variáveis na cinética da polimerização de isopreno via CCTP

Como foi discutido nas seções anteriores, os dados coletados apenas no final da reação ou coletados ao longo do tempo em uma única condição experimental não são suficientes para descrever o mecanismo cinético da polimerização de isopreno via CCTP. Por isso, um conjunto de experimentos cinéticos, usando a razão de n_{Cl}/n_{Nd} igual a 0.5 e a razão de n_{Al}/n_{Nd} igual a 20, foram realizados com diferentes quantidades de n_{Nd} (9.6×10^{-4} , 4.78×10^{-4} e 1.92×10^{-3} mol), razões n_M/n_{Nd} (250, 460 e 146) e temperaturas (60 °C e 70 °C), como pode ser visto na Tabela 4.5. Os experimentos replicados IP1.2₁ e IP1.2₂ são apresentados como IP1.2 em termos de propriedades médias.

Tabela 4.5: Condições experimentais da polimerização de isopreno via CCTP ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$).

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume (mL)	n_{Nd} (mol)	n_M/n_{Nd}
IP1.1	50	60	121.57	9.6×10^{-4}	250
IP1.2 ₁	40	70	121.57	9.6×10^{-4}	250
IP1.2 ₂	50	70	121.57	9.6×10^{-4}	250
IP2.1	60	60	110.75	4.78×10^{-4}	460
IP2.2	50	70	110.75	4.78×10^{-4}	460
IP3.1	40	60	143.10	1.92×10^{-3}	146
IP3.2	70	70	143.10	1.92×10^{-3}	146

Todos os ensaios de reação realizados em diferentes condições atingiram altas conversões de monômero ao final da polimerização, independente da temperatura, como observado anteriormente. Como esperado, quando a razão n_M/n_{Nd} aumenta de 250 para 460, associado à diminuição da quantidade de catalisador (de 9.6×10^{-4} para 4.78×10^{-4} mol), as massas molares médias do poliisopreno aumentam. Tal fato se deve ao aumento das quantidades relativas de monômero em relação ao número de sítios ativos, o qual favorece a propagação da cadeia em detrimento à etapa de controle do tamanho da cadeia. O oposto acontece quando a razão n_M/n_{Nd} diminui de 250 para 146, e a quantidade de Nd aumenta de 4.78×10^{-4} para 1.92×10^{-3} mol. Neste caso, a maior concentração de sítios ativos favorece a etapa de iniciação da cadeia, produzindo cadeias poliméricas mais curtas, razão pela qual as massas molares médias diminuem. Esses resultados estão de acordo com a Equação 4.1 e estão presentes na Figura 4.14.

De acordo com a Figura 4.15, pode-se assumir a ocorrência da polimerização controlada do isopreno nas diferentes condições experimentais, uma vez que as massas molares médias geralmente aumentam com o tempo, e que os índices de polidispersão são geralmente menor do que 1.5 ao final das polimerizações, embora algumas amostras tenham apresentado valores de polidispersão maiores do que 2 e 3, no início da polimerização.

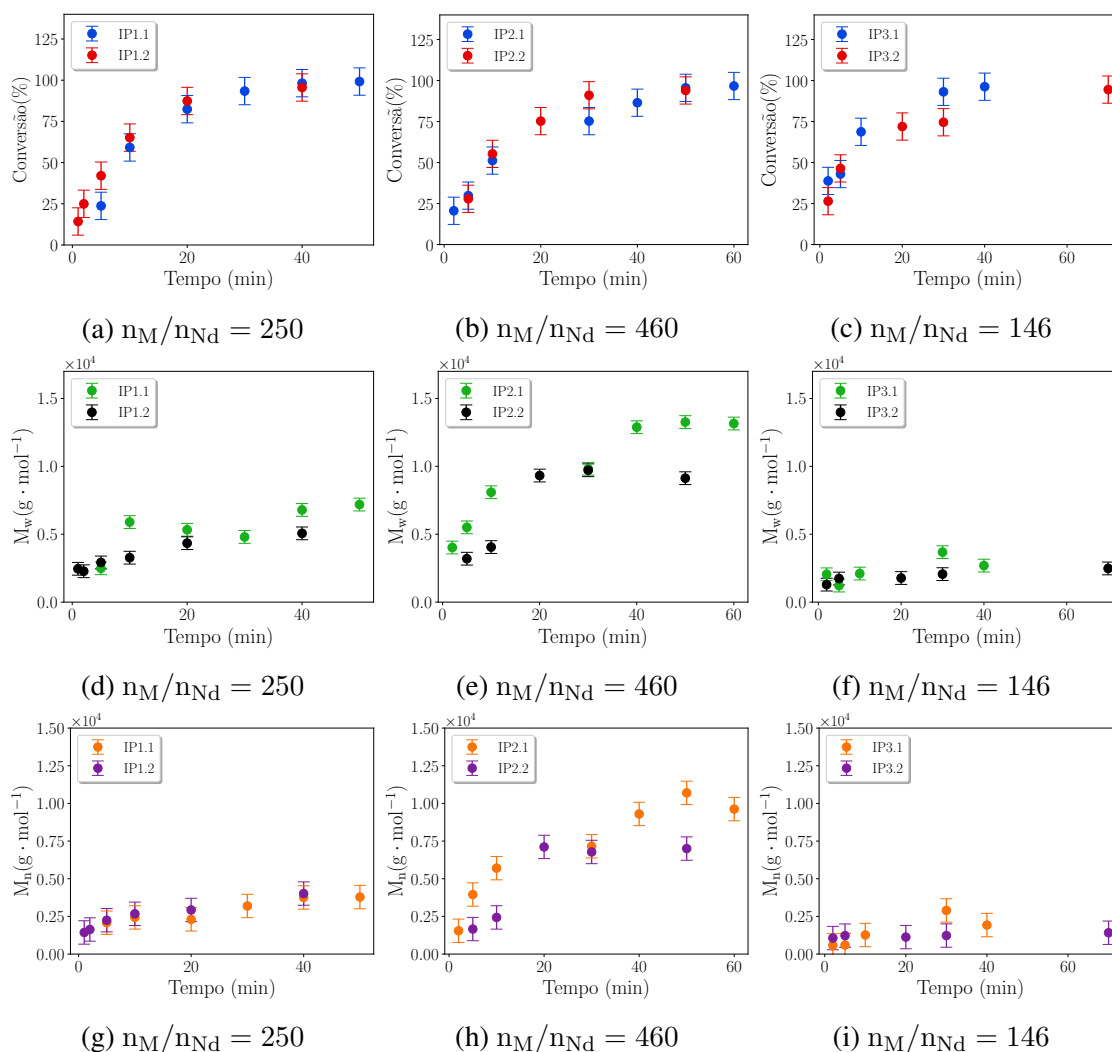


Figura 4.14: Evolução da conversão de monômero e das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a,d,g) $n_{Nd} = 9.60 \times 10^{-4}$ mol; (b,e,h) $n_{Nd} = 4.78 \times 10^{-4}$ mol and (c,f,i) $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

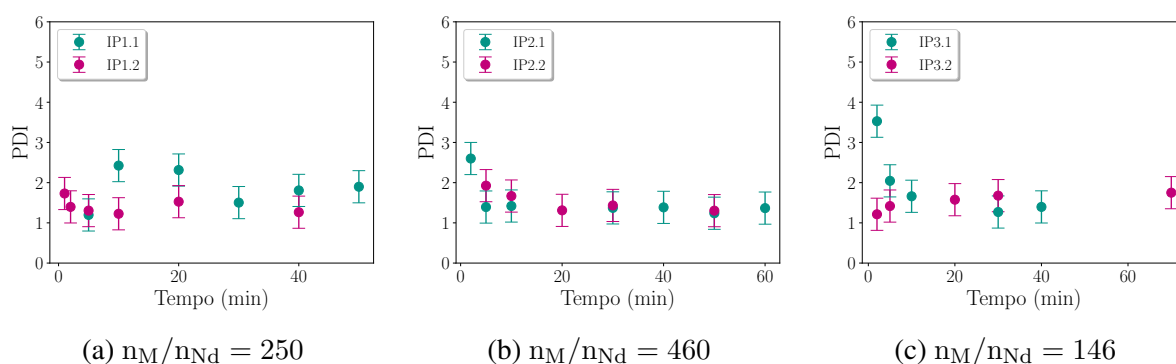


Figura 4.15: Evolução do índice de polidispersão ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a) $n_{Nd} = 9.60 \times 10^{-4}$ mol; (b) $n_{Nd} = 4.78 \times 10^{-4}$ mol and (c) $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

Além disso, como pode ser visto na Figura 4.16, o valor p_{exp} de cadeias geradas por espécie Nd foi sempre maior do que um e atingiu o valor máximo de 7.15, indicando

também a importância do mecanismo da transferência de cadeia para a polimerização por transferência de cadeia coordenativa de isopreno.

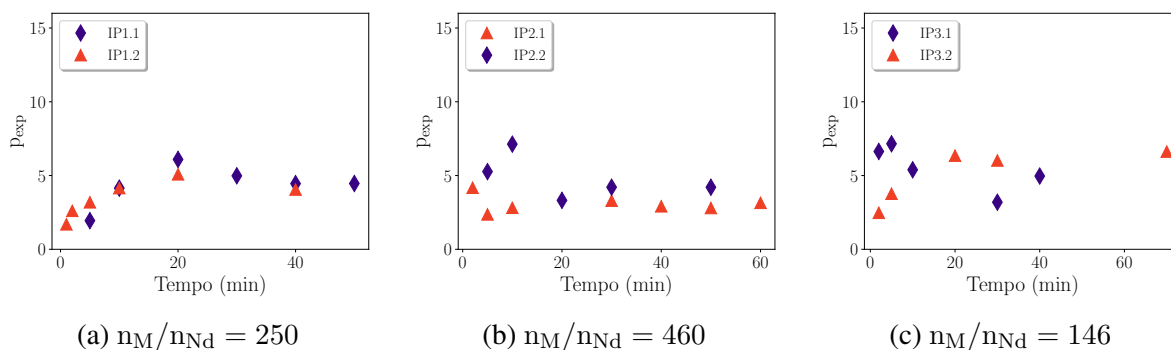


Figura 4.16: Evolução do número de cadeia formada por sítio ativo ao longo do tempo, para diferentes temperaturas: (a) $n_{Nd} = 9.60 \times 10^{-4}$ mol; (b) $n_{Nd} = 4.78 \times 10^{-4}$ mol e (c) $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

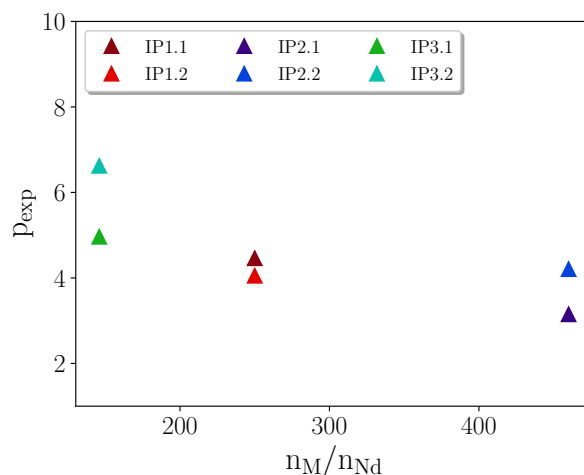


Figura 4.17: Dependência de p_{exp} com n_M/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$.

Observando a variação do número de cadeias poliméricas geradas por espécie Nd em relação à razão n_M/n_{Nd} no final das reações apresentada na Figura 4.17, é possível avaliar indiretamente o efeito da transferência de cadeia das polimerizações. Quando há uma grande quantidade de n_{Nd} e uma pequena razão n_M/n_{Nd} (experimentos IP3.1 e IP3.2), o excesso de espécies Nd promove a geração de cadeias. Por esse motivo, o p_{exp} também se torna maior nessas reações, diminuindo também com o aumento da razão n_M/n_{Nd} e com a diminuição da quantidade de n_{Nd} nos demais experimentos (Figura 4.17).

4.2.3.1 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Os parâmetros cinéticos foram estimados usando todo o conjunto de dados experimentais disponíveis para as polimerizações de isopreno via CCTP realizadas com

$n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, variando n_{Nd} , a razão n_M/n_{Nd} e a temperatura, como apresentado na Tabela 4.5. Para estimar os parâmetros do Modelo I, cem partículas foram usadas e dez mil iterações foram realizadas. As predições obtidas para as massas molares médias e as conversões de monômero, usando os parâmetros cinéticos estimados, foram plotados em relação às respectivas massas molares médias e conversões experimentais, na Figura 4.18.

A Figura 4.18 mostra que o Modelo I se ajusta bem aos dados experimentais nas distintas condições analisadas. Os valores das massas molares médias numéricas calculadas com o modelo foram aproximadamente iguais às massas molares médias numéricas experimentais, em todos os casos durante o curso das polimerizações. As conversões de monômero calculadas, por outro lado, apresentaram boa concordância com os valores experimentais de conversão do monômero em quase todas as reações, apresentando alguns desvios locais no experimento IP3.2. O mesmo ocorreu com as massas molares médias mássicas calculadas, que geralmente apresentaram boa concordância com os dados experimentais disponíveis, com exceção de alguns poucos desvios locais.

Apesar dos poucos desvios locais, é possível afirmar que o procedimento de estimação foi bem sucedido e o Modelo I descreve bem a polimerização de isopreno via CCTP em solução, considerando que todos os dados experimentais foram usados simultaneamente para estimar todos os parâmetros cinéticos, usados posteriormente para simular as reações de polimerização nas condições experimentais analisadas de temperatura, quantidade de n_{Nd} e razão n_M/n_{Nd} .

Os resultados de CTA reconciliado ao longo da polimerização são plotados em relação às respectivas quantidades iniciais de DIBAH, na Figura 4.19. É possível observar que os valores de CTA reconciliados foram inferiores às concentrações iniciais de DIBAH, como já era esperado, e tendeu a diminuir com a diminuição dos valores de n_{Nd} (ver Figura 4.20), indicando que os efeitos de transferência de cadeia tornam-se menos pronunciados quando a concentração de sítios ativos é reduzida, levando ao aumento relativo do consumo de DIBAH por reações paralelas indesejadas.

O caráter vivo da polimerização, em diferentes condições de reação, presente nos dados experimentais e no modelo é evidenciado na Figura 4.21, que mostra a relação linear entre $-\ln(1-x)$ e o tempo de polimerização, comum à polimerização por transferência de cadeia coordenativa (FRIEBE *et al.*, 2002, 2004, 2006). Os valores simulados pelo Modelo I, em particular, mostram uma relação perfeitamente linear devido ao mecanismo cinético proposto e à ausência de desvios causados por erros experimentais.

Embora o Modelo I tenha se ajustado bem às massas molares médias e aos valores de conversão de monômero, em diferentes condições de reação, a distribuição de massa molar calculada pelo Modelo I (resolvendo um número suficientemente grande de equações de balanço de massa para cadeias de diferentes tamanhos) não representou adequadamente as distribuições de massa molar experimentais, como pode ser visto na

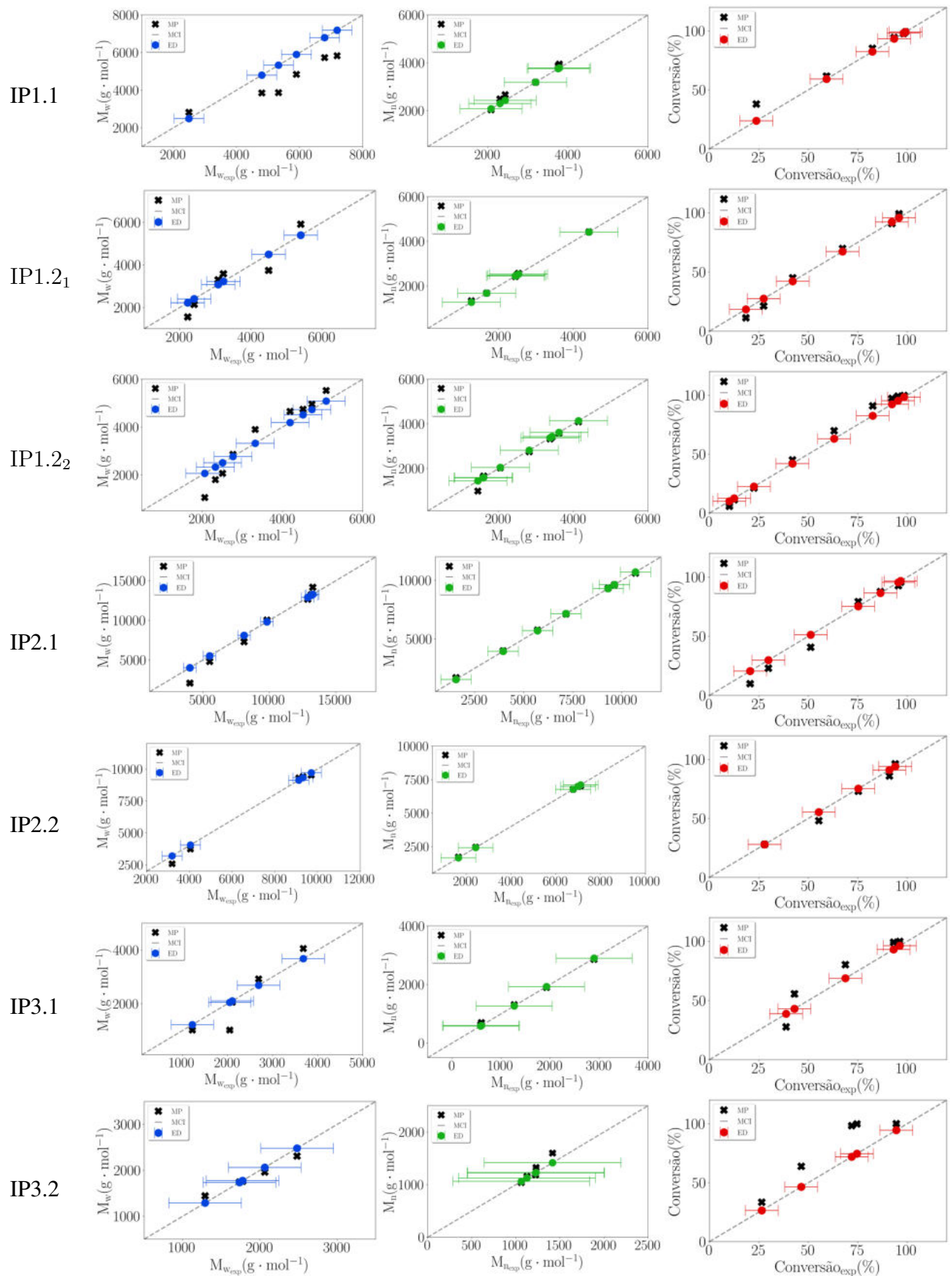


Figura 4.18: Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais apresentadas na Tabela 4.5. (MP = previsões do modelo, MCI = intervalo de confiança do modelo, ED = dado experimental)

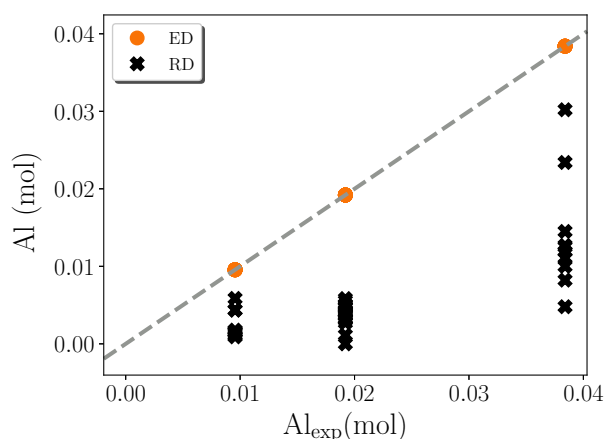


Figura 4.19: Comparação entre DIBAH experimental e CTA reconciliado para as diferentes condições reacionais apresentadas na Tabela 4.5. (ED - Dado experimental, RD - Dado reconciliado)

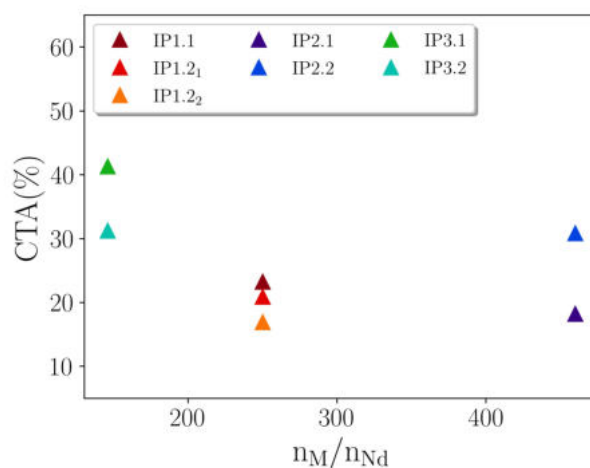


Figura 4.20: Dependência de $CTA(\%)$ com a razão n_M/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$.

Figura 4.22. As distribuições de tamanho experimentais foram geralmente mais homogêneas e simétricas do que as distribuições de tamanho calculadas, como pode ser visto na Figura 4.22. Neste ponto, ainda não está claro por que essas diferenças foram observadas, pois essas discrepâncias podem ter sido causadas por efeitos de caracterização (por exemplo, efeitos de dispersão nas colunas de gel de separação, por causa dos tamanhos relativamente pequenos e das distribuições de tamanho estreitas das cadeias poliméricas) ou por efeitos cinéticos (por exemplo, ocorrência de constantes de taxa cinética dependentes do tamanho). Esses efeitos devem ser investigados mais detalhadamente em um futuro próximo, pois acreditamos que essas análises mais detalhadas fogem ao escopo do presente trabalho, principalmente porque o modelo proposto é capaz de capturar as principais características da cinética de polimerização e descrever com sucesso a evolução das propriedades médias do correntes.

Os parâmetros cinéticos estimados são mostrados na Tabela 4.6, em que é possível

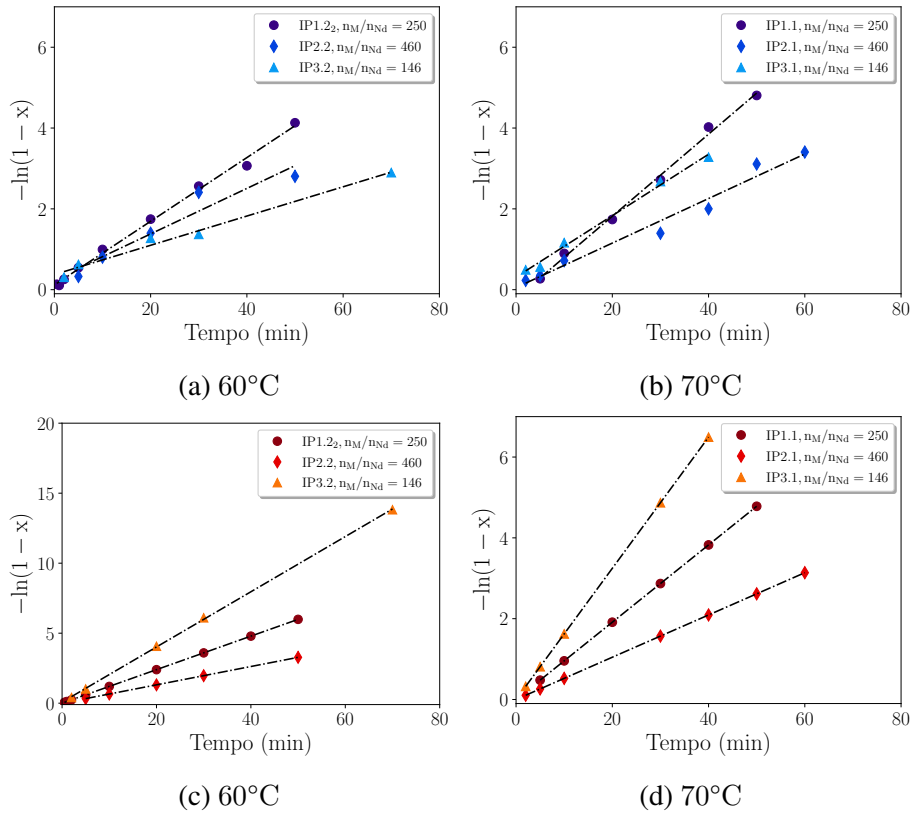


Figura 4.21: Dependência de $-\ln(1-x)$ com o tempo de polimerização: (a,b) dado experimental e (c,d) predição do modelo. $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$

observar que os intervalos de confiança dos parâmetros estimados sempre foram muito estreitos, o que significa que a estimativa foi capaz de capturar efeitos dos parâmetros no modelo. Além disso, a maioria das correlações dos parâmetros foi pequena, com exceção das correlações fortes entre os parâmetros η_p e η_x , e os parâmetros ϕ_p e ϕ_x , devido ao efeito simultâneo de k_p e k_x nas distribuições de massa molar obtidas, como mostrado nas seções anteriores. SCHWAAB *et al.* (2008b) também observaram que, quando múltiplas constantes cinéticas de velocidade são usadas para descrever a evolução da reação, a reparametrização da equação de Arrhenius pode não ser suficiente para reduzir a correlação dos parâmetros observados. Nesses casos, os autores sugerem o uso de temperaturas de referência distintas para os diferentes parâmetros de taxa cinética, além da otimização simultânea desses valores de referência em uma etapa iterativa simultânea ao procedimento de estimação, os quais não foram realizados no presente estudo. As regiões de confiança baseadas nos cálculos de PSO são apresentadas na Figura 4.23, em que os pontos vermelhos representam os valores dos parâmetros estimados.

Aplicando os parâmetros estimados na Equação 3.85 e 3.86, os valores do fator pré-exponencial e energia de ativação foram respectivamente iguais a $k_{p0} = 4.54 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $E_p = 2.14 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ para a constante de taxa de propagação da cadeia, e $k_{x0} = 7.65 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $E_x = 4.84 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ para a constante de velocidade da transferência de cadeia para CTA.

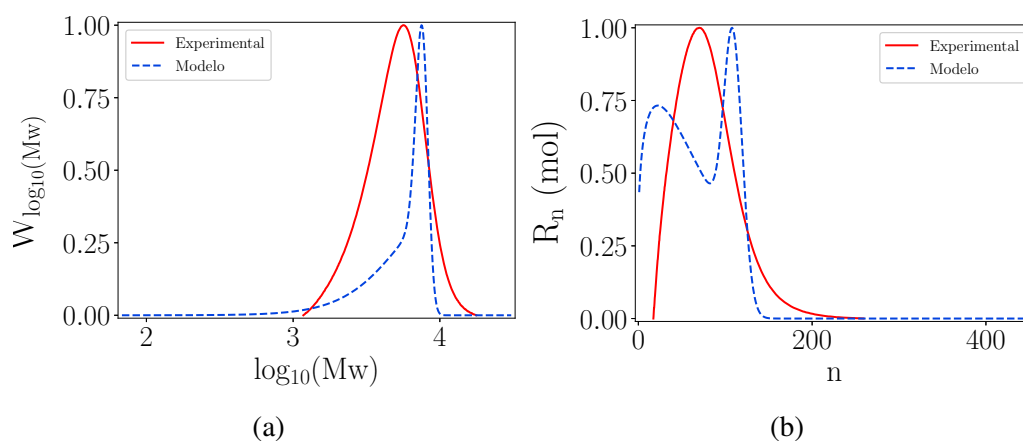


Figura 4.22: Comparação entre dado experimental e calculado: (a) distribuição de massa molar e (b) número de cadeias poliméricas. Reação: IP1.2₁ no instante final da polimerização (40 minutos).

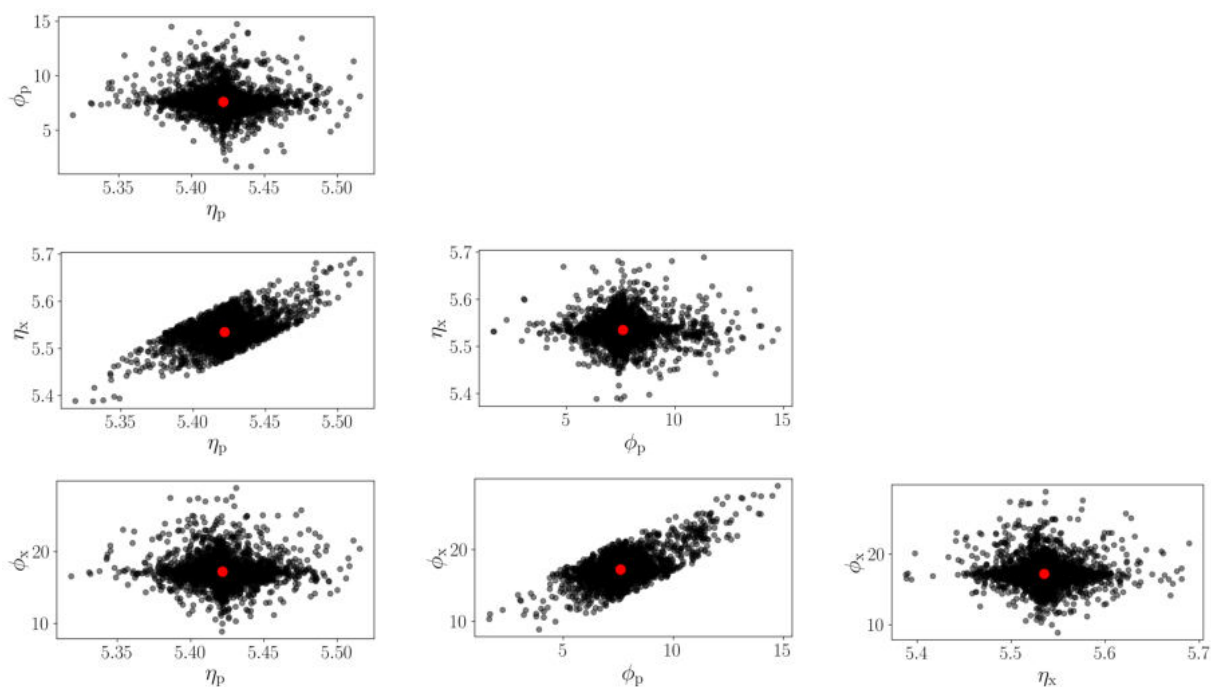


Figura 4.23: Regiões de confiança para cada par de parâmetros do modelo estimados nas diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para a polimerização de isopreno via CCTP em diferentes condições experimentais. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação			
			η_p	ϕ_p	η_x	ϕ_x
η_p	5.42	5.38 5.46	1.00	-0.23	0.95	-0.22
ϕ_p	7.60	4.74 10.47	-0.23	1.00	-0.22	0.95
η_x	5.53	5.47 5.60	0.95	-0.22	1.00	-0.23
ϕ_x	17.22	12.82 21.62	-0.22	0.95	-0.23	1.00

Em suma, o Modelo I proposto foi eficiente para descrever as propriedades médias das amostras de poliisopreno produzidas por meio da polimerização por transferência de cadeia coordenativa, levando em consideração a dinâmica do processo descontínuo. O Modelo I é simples, mas muito robusto, pois permitiu a descrição de diferentes condições de reação. A reconciliação das quantidades de alumínio utilizadas como agente de transferência de cadeia, por sua vez, mostrou-se uma ferramenta poderosa para evitar a descrição necessária de um mecanismo complexo e detalhado das reações paralelas das quais o alumínio participa.

4.2.4 Simulação dos efeitos das variáveis

Nesta seção, um conjunto de simulações foi realizado usando os parâmetros cinéticos previamente estimados para avaliar os efeitos das variáveis no curso da polimerização nas propriedades finais de poliisopreno: a) conversão de monômero, b) massa molar média numérica e c) massa molar média mássica. De acordo com a discussão anterior, apenas uma fração da quantidade inicial de alumínio é de fato usada como agente de transferência de cadeia. Por esta razão, considerou-se que 40 % do valor inicial da quantidade de DIBAH foi usada como CTA nos estudos de simulação do modelo.

As simulações do Modelo I foram divididas em quatro grupos, em que apenas uma variável de operação pode variar, enquanto as demais variáveis permanecem constantes. No primeiro caso, a temperatura mudou de 50°C para 60°C, 70°C e 80°C, considerando $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $n_M/n_{Nd} = 146$. No segundo caso, a razão n_{Al}/n_{Nd} assumiu os valores de 15, 20, 25 e 30, enquanto $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_M/n_{Nd} = 146$ e $T = 70^\circ C$. No terceiro caso, a razão n_M/n_{Nd} variou de 146 a 250, 320 e 460, considerando $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $T = 70^\circ C$. Finalmente, no quarto caso, a quantidade inicial de neodímio mudou de 4.78×10^{-4} mol para 9.6×10^{-4} mol, 1.92×10^{-3} mol e 2.50×10^{-3} mol, considerando $n_M/n_{Nd} = 146$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $T = 70^\circ C$. Todas as simulações consideraram o volume de reação igual a 143.10 mL e a razão n_{Cl}/n_{Nd} igual a 0.5.

A temperatura afetou a dinâmica do processo e aumentou as taxas de reação, como

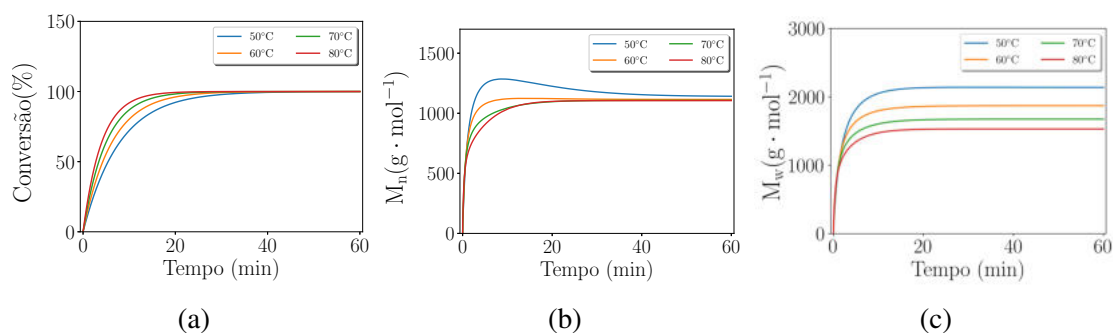


Figura 4.24: Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes temperaturas: (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_M/n_{Nd} = 146$ e $V = 143.10$ mL.

pode ser visto na Figura 4.24. No entanto, para conversões suficientemente altas, o efeito da temperatura nas massas molares finais não foi significativo. Como já discutido, esse comportamento era esperado, uma vez que reações vivas realizadas com concentrações iniciais de catalisador e monômero semelhantes levarão a massas molares finais semelhantes ($i_n = M_0/I_0$, embora seguindo trajetórias diferentes) (ODIAN, 2004). É importante ressaltar que a temperatura mais baixa (50°C) favorece a reação de propagação em relação à reação de transferência de cadeia para CTA. Isso explica porque a trajetória das massas molares médias da simulação realizada para $T = 50^\circ\text{C}$ foi ligeiramente superior neste caso, embora as massas molares finais tenham sido semelhantes.

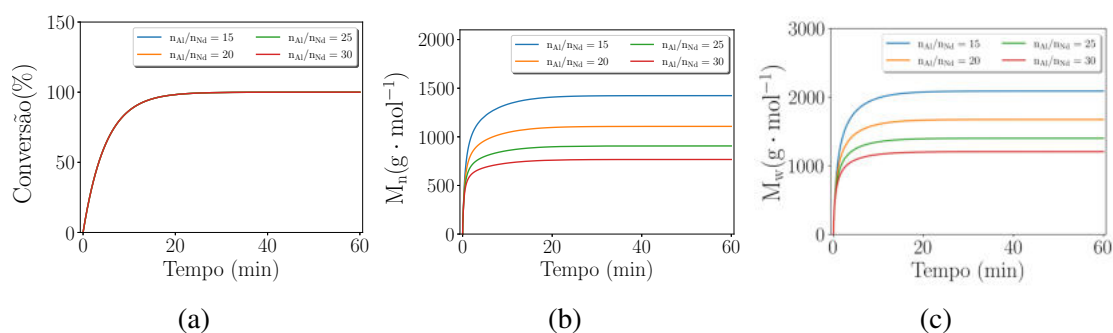


Figura 4.25: Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes razões n_{Al}/n_{Nd} : (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 146$, $T = 70^\circ\text{C}$ e $V = 143.10$ mL.

O aumento da razão n_{Al}/n_{Nd} causou a diminuição das massas molares médias, conforme é mostrado na Figura 4.25. Esse comportamento foi discutido em uma seção anterior, em que observou-se uma relação linear entre a razão n_{Al}/n_{Nd} e a massa molar média numérica, e corrobora o esperado efeito controlador do alumínio. A grande quantidade de DIBAH, que participa da reação de transferência de cadeia rápida e reversível com o centro de propagação ativo, promove o caráter vivo da polimerização. Por outro lado, a

variação da razão n_{Al}/n_{Nd} não influenciou a trajetória dinâmica da conversão de monômero, como já se poderia esperar do mecanismo de reação, o qual considera que os sítios ativos foram formados antes do início da reação, devido ao processo de envelhecimento do catalisador. Por esta razão, as simulações consideraram que a quantidade inicial de alumínio participou apenas das reações de transferência de cadeia, as quais não afetam as taxas de consumo de monômero. A adição da reação de ativação do sítio pode ser necessária quando o sistema catalítico não é envelhecido; neste caso, a razão n_{Al}/n_{Nd} pode alterar o perfil de conversão de monômero (FRIEBE *et al.*, 2002, 2004). GÓMEZ *et al.* (2016) investigaram a influência da razão n_{Al}/n_{Nd} na polimerização de β -mirceno usando o sistema catalítico ternário envelhecido $NdV_3/Al(i-Bu)_3/AlEt_2Cl$, e observaram que as mudanças na razão alumínio/neodímio não influenciaram consideravelmente os perfis de conversão de monômero ao longo do tempo, como também observado aqui.

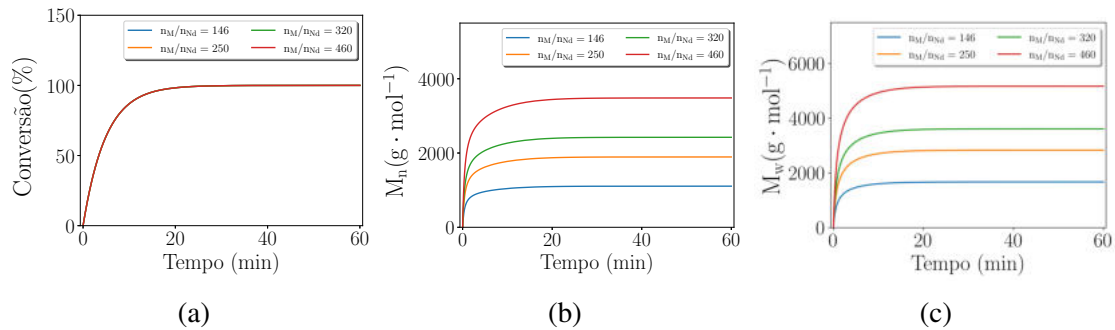


Figura 4.26: Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes razões n_M/n_{Nd} : (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_{Nd} = 1.92 \times 10^{-3}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $T = 70^\circ C$ e $V = 143.10$ mL.

O aumento da razão n_M/n_{Nd} causou o aumento das massas molares médias, conforme mostrado na Figura 4.26. Este resultado era esperado devido à maior quantidade de monômero disponível no meio reacional, promovendo a reação de propagação da cadeia. Por outro lado, a razão n_M/n_{Nd} não afetou a trajetória da conversão de monômero. Tal comportamento era esperado porque, em polimerizações vivas ideais, a taxa de polimerização é descrita pela Equação 4.4 (FRIEBE *et al.*, 2002), cuja solução indica que a conversão do monômero depende apenas da quantidade de sítios ativos (Equação 4.6).

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][C^*] \quad (4.4)$$

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p[C^*]t \quad (4.5)$$

$$x = 1 - \exp(-k_p[C^*]t) \quad (4.6)$$

Finalmente, de acordo com a Equação 4.6, o aumento na quantidade de NdV_3 inicial aumenta a conversão de monômero, como se pode ver na Figura 4.27. Além disso,

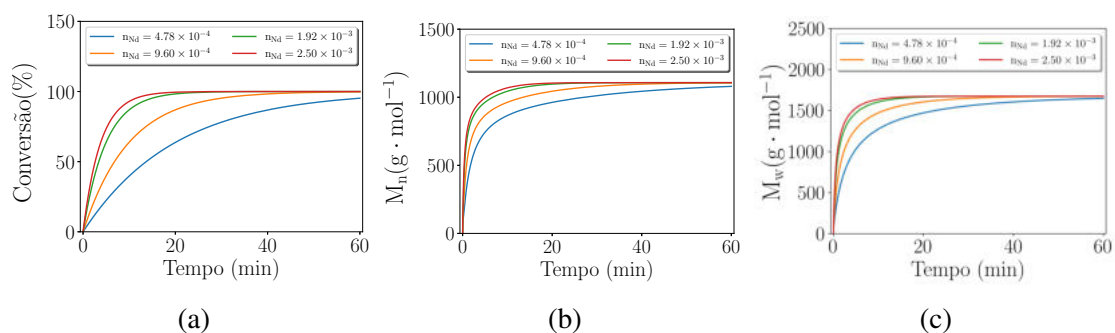


Figura 4.27: Resultados simulados usando os parâmetros cinéticos estimados para diferentes n_{Nd} : (a) conversão de monômero; (b) massa molar média numérica e (c) massa molar média mássica. Caso: $n_M/n_{Nd} = 146$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $T = 70^\circ\text{C}$ e $V = 143.10 \text{ mL}$.

o excesso de sítios ativos no sistema promove a iniciação da cadeia, formando maiores quantidades de cadeias poliméricas curtas, conseqüentemente, diminuindo as massas molares médias do poliisopreno produzido.

4.3 Conclusões Finais

O mecanismo cinético da polimerização por transferência de cadeia coordenativa (CCTP) de isopreno foi investigado pela primeira vez neste trabalho. Os experimentos foram divididos em três conjuntos: i) as polimerizações foram realizadas inicialmente em diferentes temperaturas, e usando diferentes quantidades de neodímio, proporções de monômero e sítio ativo, e proporções de alumínio e sítio ativo, visando observar as propriedades médias do polímero no fim das reações; ii) polimerização realizada em uma única condição experimental, a fim de avaliar as mudanças nas propriedades do polímero durante o curso da reação; iii) polimerizações realizadas em diferentes temperaturas, e usando quantidades distintas de neodímio, e proporções de monômero e sítio ativo, observando a evolução das conversões de monômero e as propriedades médias do polímero ao longo do tempo. Com base nas altas conversões de monômero observadas, baixas massas molares médias numéricas e baixos índices de polidispersão, foi possível caracterizar o caráter vivo das polimerizações, em todas as diferentes condições experimentais analisadas. Além disso, observou-se que as mudanças na temperatura não afetaram muito significativamente as propriedades do polímero, diferentemente da quantidade de neodímio e das razões molares de alimentação, as quais afetaram substancialmente o curso da polimerização de isopreno analisada.

O aumento da concentração inicial de neodímio, combinado com a diminuição da concentração inicial de monômero, pode reduzir significativamente as massas molares médias, mantendo a alta conversão característica, e simultaneamente levando ao aumento do número de cadeias poliméricas geradas por sítio ativo. Por outro lado, o aumento da

razão alumínio e neodímio promoveu a formação de cadeias com massas molares médias mais baixas, além da formação de cadeias adicionais por sítio ativo. Esses efeitos estão relacionados com o efeito controlador da transferência de cadeia de DIBAH, que participa como agente controlador de transferência de cadeia, promovendo o caráter vivo da polimerização CCTP.

Um mecanismo cinético simples e robusto foi proposto, e mostrou ser capaz de descrever adequadamente as propriedades médias do poliisopreno produzido por polimerização por transferência de cadeia coordenativa, em diferentes condições de reação. As análises cinéticas propostas incluíram a estimativa das concentrações iniciais de DIBAH por reconciliação, a qual se mostrou ser uma ferramenta promissora para evitar o uso de mecanismos complexos e detalhados necessários para descrever os papéis de DIBAH como removedor de impurezas e ativador de sítio. De acordo com o procedimento de reconciliação, apenas uma fração dos valores iniciais de DIBAH (abaixo de 50 %) é usada como agente de transferência de cadeia, e essa fração diminui com o aumento da razão n_{Al}/n_{Nd} , pois a redução da concentração de neodímio torna a reação de transferência de cadeia relativamente menos provável do que as reações paralelas inevitáveis que envolvem DIBAH.

As constantes cinéticas das etapas de propagação de cadeia e de transferência da cadeia para CTA foram estimadas usando diferentes condições experimentais. Para o primeiro conjunto de experimentos, a estimativa não foi bem sucedida, porque as propriedades do polímero no final da reação não foram suficientes para resolver o efeito simultâneo de k_p e k_x nas massas molares médias finais obtidas. No segundo conjunto de experimentos, o modelo se ajustou bem aos dados experimentais disponíveis, mas a estimativa dos parâmetros apresentaram alta correlação e não puderam ser usados para descrever todo o conjunto de condições experimentais. No terceiro conjunto de experimentos, o esquema de estimação de parâmetros proposto foi realizado com sucesso, e o modelo se ajustou bem aos valores disponíveis de conversão de monômero e massas molares médias, em todas as condições de polimerização analisadas, embora tenham sido observados desvios significativos entre as distribuições de massa molar experimentais e calculadas. Por isso, é possível concluir que é necessário avaliar os aspectos dinâmicos da polimerização de isopreno via CCTP, em condições experimentais distintas, para desvendar o mecanismo cinético envolvido.

Por fim, foi realizado um conjunto de simulações do modelo variando temperatura, razão n_{Al}/n_{Nd} , razão n_M/n_{Nd} e quantidade de n_{Nd} , a fim de avaliar o efeito dessas variáveis na conversão de monômero e nas massas molares médias, fornecendo resultados que foram consistentes com o modelo proposto e os estudos experimentais disponíveis na literatura. É importante enfatizar que o modelo proposto é o primeiro modelo fenomenológico apresentado na literatura para descrever a polimerização de isopreno por transferência de cadeia coordenativa.

Capítulo 5

Polimerização por Coordenação de β -Mirceno

Neste capítulo, são apresentados resultados obtidos das polimerizações por coordenação de β -mirceno utilizando o sistema catalítico Ziegler-Natta composto por NdV_3 / DIBAH / Me_2SiCl_2 . Inicialmente é feita uma introdução sobre o estado da arte das polimerizações por coordenação de mirceno, em seguida são apresentados os resultados obtidos a partir do estudo acerca dessas reações. Os parâmetros cinéticos necessários para simular as reações são estimados, e a quantidade de DIBAH usado como agente de transferência de cadeia é obtido por uma estratégia de reconciliação de dados, haja vista que este composto pode participar de reações colaterais, como mencionado em capítulos anteriores. Vários experimentos foram realizados em diferentes condições, a fim de avaliar o impacto de variáveis-chave de operação no controle da conversão de monômero e das massas molares médias. Esses e outros aspectos serão discutidos nas seções a seguir.

5.1 Introdução

A polimerização do β -mirceno tem sido amplamente estudada nos últimos anos, utilizando as diferentes técnicas de polimerização radicalar, como polimerização em emulsão (CHOI and RITTER, 2007; JOHANSON *et al.*, 1948; SARKAR and BHOWMICK, 2014, 2016a,b), em massa (TRUMBO, 1993) e em solução (CAWSE *et al.*, 1986a,b, 1987), nas quais produziu-se polímeros irregulares. Preocupados em produzir polimirceno regular, com baixo índice de polidispersão, alguns estudos dedicaram-se a analisar a polimerização viva/controlada de mirceno por polimerização aniônica viva (BOLTON *et al.*, 2014), por transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (BAUER *et al.*, 2017; HILSCHMANN and KALI, 2015), e por polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido (MÉTAFIOT *et al.*, 2017, 2018, 2019).

Neste contexto, a técnica de polimerização por coordenação de β -mirceno tem grande

importância, pois é o tipo de reação que possui maior estereoespecificidade, regioselectividade e controle da composição da cadeia (LI *et al.*, 2019). Na literatura, é possível encontrar diversos trabalhos que avaliaram a polimerização de mirceno com elevada estereoespecificidade, tendo obtido polimircenos com alta concentração de estrutura 1,4-*cis*. Essas reações foram realizadas utilizando sistema catalítico à base de neodímio (GÓMEZ *et al.*, 2016; KULARATNE *et al.*, 2017; LOUGHMARI *et al.*, 2012), por meio de iniciadores de complexos catiônicos de Cr(III) (HUANG *et al.*, 2017), e por catalisadores de complexos de cobalto com o ligante do tipo PN³ (LI *et al.*, 2019) e ligante contendo doador pendente (JIA *et al.*, 2019). Existem também trabalhos que estudam a copolimerização por coordenação de mirceno e isopreno, em que os copolímeros obtidos apresentaram elevada concentração de estruturas 1,4-*cis* (HUANG *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019). Além das reações desenvolvidas para a produção de polímero com alto teor de 1,4-*cis*, polimircenos e copolímeros de mirceno e isopreno foram preparados utilizando complexos de lantânio com ligantes NPN (LIU *et al.*, 2016) e Cp* (GEORGES *et al.*, 2014), obtendo-se cadeias com elevada concentração de estruturas 1,4-*trans*. Resultados semelhantes também foram obtidos utilizando catalisadores de complexos de titânio (NADDEO *et al.*, 2017). Finalmente, a polimerização de β -mirceno com elevada 3,4-regioselectividade tem sido reportada na literatura, utilizando-se complexos de lutécio ligados com NPN e com NSN (NSN, diimidossulfonato) (LIU *et al.*, 2015a,b), bem como sua copolimerização com isopreno por meio de catalisadores de complexos de amidinato de metais de terras raras binucleares (YU *et al.*, 2018).

Embora os catalisadores tenham sido usados para polimerizações de β -mirceno, graças às vantagens mencionadas, eles ainda fornecem controle insuficiente da distribuição de massas molares e das massas molares médias do polimirceno produzido, devido à sua heterogeneidade e às múltiplas espécies ativas formadas (DONG and MASUDA, 2003). Neste contexto, a polimerização por transferência de cadeia coordenativa surge como uma importante técnica de polimerização que pode produzir cadeias de polimirceno com baixo índice de polidispersão (GEORGES *et al.*, 2014; LOUGHMARI *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2018) através da transferência de cadeia reversível e rápida entre os centros ativos de propagação e o agente de transferência de cadeia, além de apresentar uma maior economia de catalisador, pois pode produzir diversas cadeias poliméricas por sítio de catalisador ativo (FRIEBE *et al.*, 2002; ZHANG *et al.*, 2010).

LOUGHMARI *et al.* (2012) estudaram o impacto da razão cocatalisador/pré-catalisador na polimerização de mirceno via CCTP, utilizando o sistema catalítico Nd(BH₄)₃(THF)₃/ BEM. Os autores variaram a razão [BEM]/[Nd] de 1 para 2, 3, 5, 10 e 20, e observaram que a atividade catalítica do sistema caiu drasticamente quando a razão aumentou, ao mesmo tempo em que o índice de polidispersão e as massas molares médias caíram. Tal comportamento comprovou o caráter vivo da reação, decorrente do processo de transferência de cadeia entre os centros ativos do catalisador e do cocatalisa-

dor. Os autores realizaram novo experimento usando apenas BEM, sem o catalisador de neodímio, em que observaram a formação de polimirceno com baixa conversão e alta concentração de adição-3,4, depois de 240 h de reação. Com isso, concluíram que BEM pode atuar como agente de transferência de cadeia, além de alterar a seletividade do sistema catalítico (que antes apresentava maior seletividade para estruturas 1,4-*cis* e 1,4-*trans*), por causa do impedimento estérico no centro catalítico que o excesso deste componente pode causar.

GEORGES *et al.* (2014) avaliaram a copolimerização e terpolimerização de dienos conjugados, como isopreno e mirceno, utilizando o sistema catalítico $\text{Cp}^*\text{La}(\text{BH}_4)_2(\text{THF})_2$ (Cp^* = pentametilciclopentadienil) combinado com dialquil magnésio e trialquil alumínio como agentes de transferência de cadeia. Os autores relataram a homopolimerização de mirceno e de isopreno, a copolimerização de mirceno e isopreno e a terpolimerização desses monômero com estireno. Em todos os casos, observou-se polimerizações em regime CCTP, em que foram produzidos polímeros com distribuições de massa molar estreitas, com alta estereosseletividade de estruturas 1,4-*trans*, elevada regioregularidade e controle da composição da cadeia. Além disso, notou-se que as massas molares médias dos polímeros obtidos diminuiriam ao aumentar a quantidade de agente de transferência de cadeia presente no meio, o que evidencia a etapa de transferência de cadeia típica de polimerizações vivas.

Inspirados no estudo anterior, em que obtiveram polimerização viva de isopreno com alta atividade catalítica e elevada seletividade 1,4-*trans* (LIU *et al.*, 2015c), LIU *et al.* (2016) realizaram a polimerização de mirceno e copolimerização de mirceno e isopreno utilizando o sistema catalítico $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AlR}_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Me}, ^1\text{Bu}$), em que produziram polimirceno e MY-co-IP com alta atividade catalítica, massas molares moderadas e baixo índice de polidispersão. Além disso, o caráter vivo das reações foi evidenciado pela formação de copolímeros dibloco e tribloco, e pela diminuição da massa molar média do polimirceno formado ao aumentar a razão cocatalisador/catalisador. Os autores também observaram que o tipo de cocatalisador interfere substancialmente na atividade catalítica e na seletividade, que foi preferencialmente 1,4-*trans*.

GONZÁLEZ-ZAPATA *et al.* (2020) realizaram a copolimerização de 1,3-butadieno com os terpenos naturais β -mirceno e β -farneceno utilizando o sistema catalítico ternário $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$, com razões molares $n_{\text{Al}}/n_{\text{Nd}} = 30$ e $n_{\text{Cl}}/n_{\text{Nd}} = 1$. Os autores relataram cinética de primeira ordem para as polimerizações e índices de polidispersão de copolímero relativamente baixos (1.7-3.7), indicando a ocorrência de polimerizações vivas. Os autores observaram diminuição na atividade catalítica ao adicionar maior quantidade de monômeros renováveis no meio reacional, a qual atribuíram à pureza dos monômeros naturais envolvidos, que possuem isômeros menos reativos em sua composição, e à maior viscosidade promovida pela adição desses monômeros. Os polímeros obtidos apresentaram alta concentração 1,4-*cis*, como era esperado da alta seletividade do

sistema catalítico usado. No entanto, não foi observado controle sobre a composição das cadeias poliméricas, que apresentaram estruturas randômicas. Esta conclusão foi corroborada pelo cálculo das constantes de reatividade dos diferentes monômeros, durante as copolimerizações, por meio dos métodos lineares Fineman-Ross e Kelen Tüdös. Os autores concluíram, ainda, que a adição dos terpenos na cadeia levou ao aumento no índice de polidispersão e ao distúrbio no regime CCTP das reações, devido à diferença entre as taxas de propagação dos monômeros envolvidos.

Mais recentemente, UBALDO-ALARCÓN *et al.* (2022) propuseram um modelo para descrever a polimerização de β -mirceno sob regime CCTP, utilizando o sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$. O mecanismo de reação considerou dois tipos diferentes de centros ativos, mas a interação entre as diferentes espécies de polímeros produzidas foi negligenciada. Um pequeno conjunto de cinco experimentos foi realizada, variando a temperatura e a relação monômero/neodímio, mantendo as concentrações iniciais de alumínio e cloreto constantes. Os parâmetros cinéticos foram estimados, apresentando valores diferentes em condições experimentais distintas, indicando que estudos de modelagem adicionais devem ser realizados para fornecer um conjunto mais holístico de parâmetros do modelo. Além disso, a quantidade de DIBAH utilizado como agente de transferência de cadeia foi calculada através de um método de busca, alterando a concentração inicial de CTA como entrada do método de otimização, embora a concentração inicial de DIBAH tenha sido mantida constante nos experimentos realizados. O modelo ajustou bem os dados experimentais de massas molares médias, conversão de monômero e número médio de cadeias poliméricas produzidas por um único átomo de metal primário, embora pareça claro que a modelagem e as análises experimentais devem ser estendidas para permitir a análise holística descritiva de uma faixa mais ampla de condições de operação.

Com base nos parágrafos anteriores, o presente trabalho desenvolveu modelos mecânicos baseados no método dos momentos para descrever o curso da polimerização por coordenação e da polimerização por transferência de cadeia coordenativa de β -mirceno, realizadas em condições experimentais distintas. Para tanto, foram realizadas diversas polimerizações de β -mirceno em diferentes temperaturas e concentrações de monômero, catalisador e cocatalisador, utilizando o sistema catalítico ternário convencional composto por $\text{NdV}_3/\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{DIBAH}$. Os efeitos das condições de reação (temperatura e concentrações iniciais de monômero, neodímio e alumínio) no curso das polimerizações foram investigados. Os resultados obtidos são apresentados nas seções a seguir.

5.2 Resultados e discussão

5.2.1 Polimerização de β -Mircene por Transferência de Cadeia Coordenativa

Polimerizações coordenativas de β -mirceno foram realizadas para investigar a influência de variáveis-chave de operação no controle da polimerização. Os ensaios foram realizados em condições distintas de temperatura, concentração inicial de neodímio (n_{Nd}), e razões molares de alimentação de monômero e neodímio (n_M/n_{Nd}), e alumínio e neodímio (n_{Al}/n_{Nd}), conforme mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Condições experimentais das polimerizações de mirceno por transferência de cadeia coordenativa ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$).

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume total (mL)	n_{Nd} (mol)	n_M/n_{Nd}	n_{Al}/n_{Nd}
M1 _(60°C)	75	60	195.5	9.94×10^{-4}	150	15
M1 _(70°C)	55	70	195.5	9.94×10^{-4}	150	15
M2 _(60°C)	75	60	186	1.07×10^{-3}	150	20
M2 _(70°C)	45	70	186	1.07×10^{-3}	150	20
M3 _(60°C)	60	60	195.5	1.15×10^{-3}	150	25
M3 _(70°C)	45	70	195.5	1.15×10^{-3}	150	25
M4 _(60°C)	45	60	195.5	1.07×10^{-3}	150	30
M4 _(70°C)	45	70	195.5	1.07×10^{-3}	150	30
M5 _(1-70°C)	75	70	195.5	5.96×10^{-4}	250	20
M5 _(2-70°C)	60	70	195.5	5.96×10^{-4}	250	20

A seleção da razão de alimentação apropriada do doador de cloreto e neodímio (n_{Cl}/n_{Nd}) é importante para a atividade do catalisador. Por isso, no presente trabalho, a baixa relação $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ foi adotada, tendo em vista que esta relação favorece a geração de uma única espécie de catalisador, diminuindo a formação de espécies heterogêneas no sistema (GÓMEZ *et al.*, 2016). Além disso, como foi mostrado anteriormente, Me_2SiCl_2 é um haleto adequado para promover a polimerização do isopreno sob um regime CCTP, apresentando boa atividade catalítica e com conversões de monômero superiores a 80 %, usando a baixa razão molar de n_{Cl}/n_{Nd} igual a 0.5 (CAVALCANTE DE SÁ *et al.*, 2021).

Os dados experimentais obtidos a partir das polimerizações de mirceno são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2. Apesar do desvio local no experimento M5_(1-70°C), o polímero produzido apresentou baixa polidispersidade (≈ 1.6), mesmo quando foi utilizada a menor quantidade do agente de controle CTA (razão $n_{Al}/n_{Nd} = 15$). Além disso, as conversões de monômero foram sempre altas (em torno de 90 %), com exceção do experimento M5_(2-70°C), cuja conversão de monômero foi de 76 %. As massas molares médias

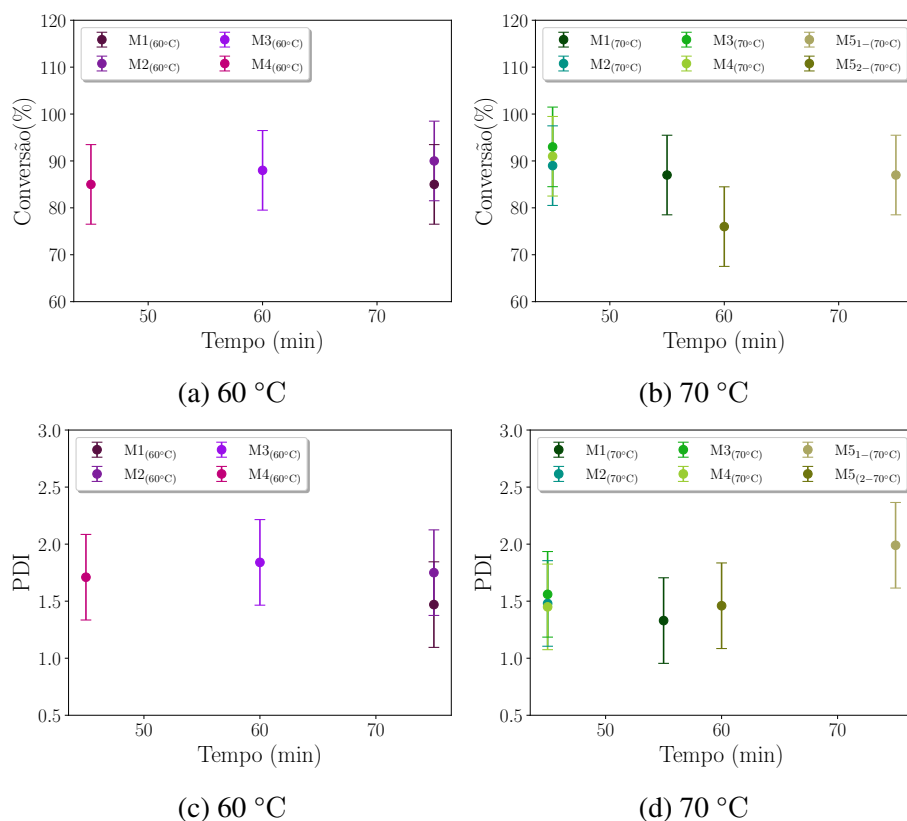


Figura 5.1: Conversão de monômero e índice de polidispersão para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.

do polímero mostraram que os polimircenos formados apresentaram cadeias poliméricas relativamente curtas.

Logo, é possível inferir, a partir dos dados experimentais, que as polimerizações de mirceno apresentaram caráter vivo. Além disso, as propriedades dos polimircenos produzidos são comparáveis às propriedades dos poliisoprenos obtidos a partir das polimerizações por transferência de cadeia coordenativa realizadas anteriormente, com o mesmo sistema catalítico (CAVALCANTE DE SÁ *et al.*, 2021). Assim, considerando as semelhanças químicas entre esses monômeros pertencentes ao grupo dos terpenos, é possível pensar que ocorre polimerização de β -mirceno por transferência de cadeia coordenativa.

5.2.1.1 Efeito da temperatura de polimerização

O efeito da temperatura nas polimerizações de mirceno via CCTP, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1, foi avaliado comparando-se os experimentos realizados com o mesmo tempo de reação e temperaturas diferentes: $M4_{(60^{\circ}\text{C})}$ e $M4_{(70^{\circ}\text{C})}$. De acordo com as propriedades dos polímeros obtidos nestas reações, a influência na polimerização da variação na temperatura de 60 °C para 70 °C não foi tão pronunciada quanto a influência das concentrações iniciais, as quais interferiram nas massas molares médias e na conversão de monômero. Isto porque, essas propriedades apresentaram

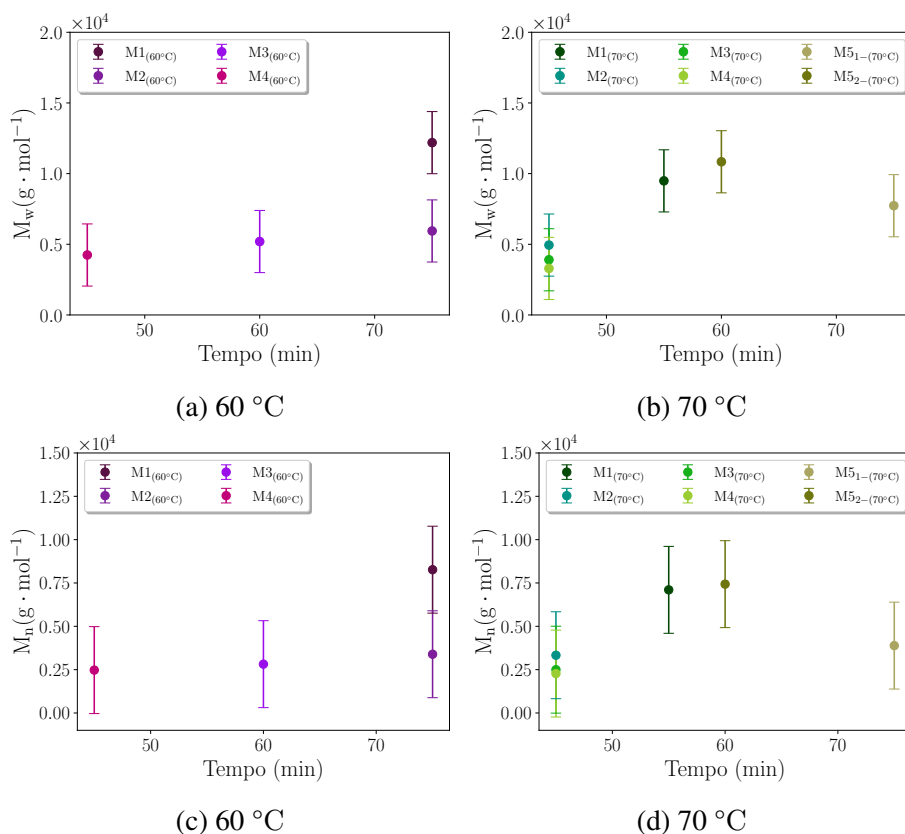


Figura 5.2: Massa molar média numérica e massa molar média mássica para as diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.

variações muito pequenas nas reações comparadas. O efeito da temperatura em polimerizações vivas foi discutido nas seções anteriores, em que observou-se que para conversões suficientemente altas, reações vivas realizadas com concentrações iniciais semelhantes de catalisador e monômero levarão a massas molares finais semelhantes, segundo o conceito de grau de polimerização ($i_n = M_0/I_0$) (CAVALCANTE DE SÁ *et al.*, 2021; ODIAN, 2004).

5.2.1.2 Efeito das concentrações iniciais

A razão n_{Al}/n_{Nd} tem um papel importante na polimerização por transferência de cadeia coordenativa, uma vez que o alumínio atua como cocatalisador e agente de transferência de cadeia nesta reação (FRIEBE *et al.*, 2002). Assim, o efeito da razão n_{Al}/n_{Nd} na polimerização de β -myrcene via CCTP é analisado considerando os experimentos realizados com diferentes valores desta razão, usando a mesma razão n_M/n_{Nd} e valor de n_{Nd} (experimentos M2_(60°C), M4_(60°C), M2_(70°C) e M4_(70°C)). Como já foi dito, os efeitos da temperatura e do tempo são desprezíveis para essas polimerizações vivas porque, para conversões suficientemente altas, as massas molares médias finais são independentes dessas variáveis (ODIAN, 2004).

A Figura 5.3 mostra que aumentando a razão n_{Al}/n_{Nd} de 20 para 30, a massa molar

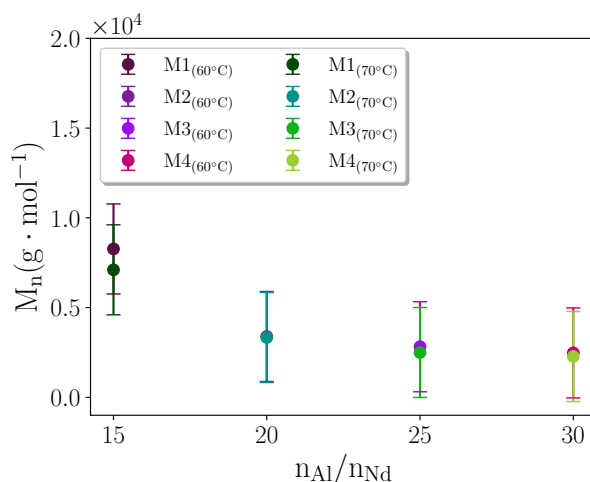


Figura 5.3: Dependência de M_n com a razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 150$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$.

média numérica diminui de 3389 para 2473 g mol^{-1} em $T = 60^\circ\text{C}$, e de 3332 para 2274 g mol^{-1} , em $T = 70^\circ\text{C}$. Esse comportamento era esperado, pois DIBAH participa da reação de transferência de cadeia rápida e reversível com o sítio ativo propagante, promovendo o caráter vivo da polimerização. Uma resposta semelhante é obtida quando n_{Al}/n_{Nd} e n_{Nd} aumentam, considerando a mesma razão n_M/n_{Nd} , como pode ser visto na Figura 5.3. A massa molar média numérica diminui quando essas variáveis aumenta, e o efeito inverso é observado quando n_{Al}/n_{Nd} e n_{Nd} diminuem. Os resultados são coerentes com as considerações assumidas de que as espécies Nd e DIBAH participam da reação de iniciação de cadeia, na qual é formado polimirceno de cadeia curta.

O papel de DIBAH como agente de transferência de cadeia também é representado pela avaliação do efeito da razão n_{Al}/n_{Nd} no número de cadeias poliméricas geradas por espécie de catalisador (p_{exp}). O valor de p_{exp} geralmente não é conhecido *a priori*, mas pode ser calculado com base na massa molar média numérica experimental e a massa molar média numérica teórico do polímero, de acordo com a Equação 4.3.

Os valores de $M_{n_{exp}}$ obtidos das reações realizadas em diferentes temperaturas, quantidades de neodímio e razão n_{Al}/n_{Nd} foram aplicadas na Equação 4.1 para calcular o número de cadeias poliméricas geradas por Nd (p_{exp}). Os resultados são mostrados na Figura 5.4, segundo a qual p_{exp} excede 1 em todas as condições experimentais consideradas, variando de 2.10 a 8.18. Comparando as reações realizadas com a mesma razão de $n_M/n_{Nd} = 150$, pode-se notar que p_{exp} é fortemente dependente da razão n_{Al}/n_{Nd} e do valor de n_{Nd} , uma vez que o número de cadeias poliméricas geradas por espécie Nd aumenta linearmente com as concentrações iniciais de Nd e DIBAH empregadas. Como já discutido, esse comportamento era esperado porque ambas as espécies estão envolvidas na geração de cadeias poliméricas pela ativação do sítio. Além disso, DIBAH pode atuar no controle da polimerização através da reação de transferência das cadeias poliméricas

vivas de Nd para Al formando espécies dormentes, e na regeneração do sítio ativo por reação de transferência de cadeia para CTA, contribuindo para a formação de polimirceno de cadeia curta (CAVALCANTE DE SÁ *et al.*, 2021).

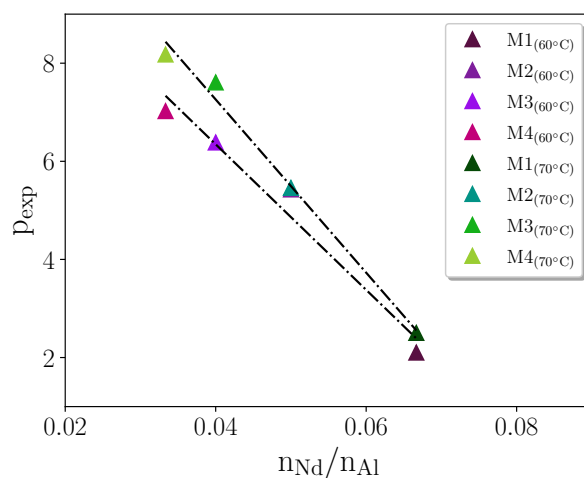


Figura 5.4: Dependência de p_{exp} com a razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 150$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$.

Como dito anteriormente, além de participar do mecanismo de transferência de cadeia e da ativação do catalisador, DIBAH também pode atuar como agente de captura de impurezas em outras etapas de reação secundárias indesejadas (FRIEBE *et al.*, 2002). Então, para quantificar todas as etapas de reações com DIBAH sem aumentar a complexidade do modelo (e o número de parâmetros do modelo estimáveis), as quantidades de DIBAH usadas como agente de transferência de cadeia foram reconciliadas. A diferença entre a quantidade reconciliada de DIBAH e a quantidade experimental inicial de DIBAH representa a quantidade de alumínio utilizada para remover impurezas e ativar o sistema catalítico. Como esperado, o procedimento de reconciliação estimou a quantidade de DIBAH utilizada como agente de transferência de cadeia (Al) sempre inferior ao valor utilizado nas reações (Al_{exp}), como mostrado na Figura 5.5.

A razão entre a concentração de CTA reconciliada e a quantidade experimental inicial de DIBAH (porcentagem de DIBAH usada como CTA) pode ser correlacionado com a razão n_{Al}/n_{Nd} e o valor de n_{Nd} como mostrado na Figura 5.6. O aumento da razão n_{Al}/n_{Nd} e da concentração inicial de Nd levam ao aumento da quantidade de alumínio atuando como CTA. Logo, a partir disso é possível concluir que, à medida que quantidades adicionais de DIBAH e Nd são adicionadas ao meio reacional, frações maiores de DIBAH participam do mecanismo de transferência de cadeia, como esperado, mesmo com a competição entre a reação do CTA e outras reações paralelas. Comparando experimentos com o mesmo valor de n_{Nd} ($M2_{(60^\circ C)}$, $M4_{(60^\circ C)}$, $M2_{(70^\circ C)}$ e $M4_{(70^\circ C)}$), aumentando a razão n_{Al}/n_{Nd} , a quantidade reconciliada de alumínio atuando como CTA aumenta, atingindo o valor mais alto de 50.19 % a 60 °C. Este resultado está de acordo com o estudo

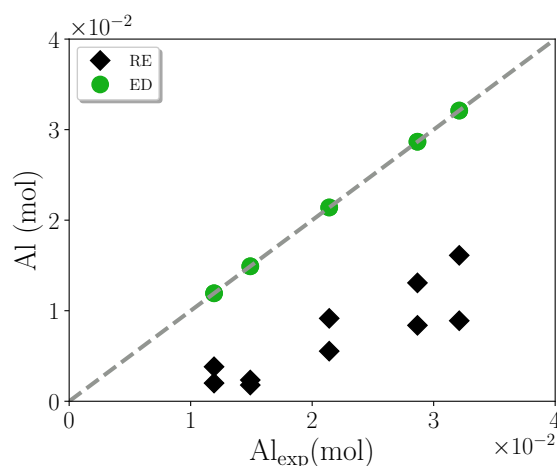


Figura 5.5: Comparação entre concentração de DIBAH experimental e os valores reconciliados de CTA, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1. (ED = dado experimental, RE = reconciliado)

relatado anteriormente sobre a polimerização por transferência de cadeia coordenativa de isopreno.

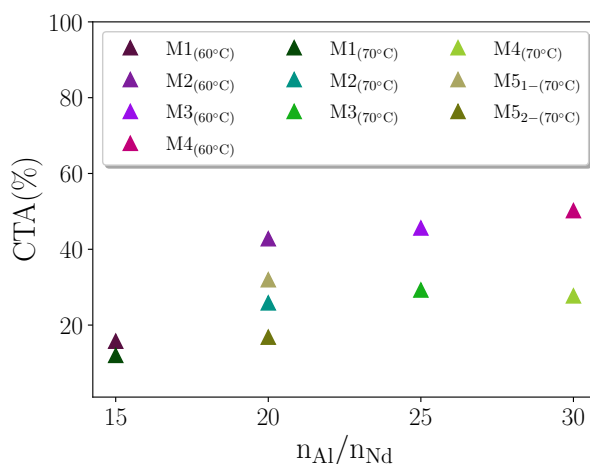


Figura 5.6: Dependência de $CTA(\%)$ da razão n_{Al}/n_{Nd} , para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.

Comparando experimentos com a mesma razão n_{Al}/n_{Nd} ($M2_{(60^\circ C)}$, $M2_{(70^\circ C)}$, $M5_{(1-70^\circ C)}$ e $M5_{(2-70^\circ C)}$) na Figura 5.6, é possível observar que a diminuição da quantidade de Nd combinado com o aumento da razão n_M/n_{Nd} leva à diminuição da quantidade reconciliada de alumínio atuando como CTA. Este comportamento sugere que quantidades adicionais de monômero e baixa concentração inicial de Nd favorecem a etapa do mecanismo de propagação de cadeia, resultando em uma fração menor de alumínio usado como CTA. Esta observação foi corroborada pelas massas molares médias dos polímeros produzidos, apresentados na Figura 5.3. O aumento da razão n_M/n_{Nd} combinado com a diminuição da concentração inicial de neodímio (experimentos $M2_{(60^\circ C)}$ e $M2_{(70^\circ C)}$) leva ao aumento das massas molares médias do polímero, mantendo as altas

conversões. O efeito inverso foi observado quando excesso de sítio ativo foi adicionado ao meio de reação, promovendo a produção de polímeros com cadeias curtas devido à interação entre os sítios ativos e o monômero livre por iniciação rápida sem reações de terminação, como é tipicamente observado nas polymerizações vivas (FAN *et al.*, 2010; REN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012).

5.2.1.3 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Os parâmetros cinéticos k_p e k_x foram estimados usando o Modelo I (representado na Tabela 5.2) e os dados experimentais obtidos das reações de mirceno via CCTP utilizando o sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{Me}_2\text{SiCl}_2/\text{DIBAH}$, nas condições resumidas na Tabela 5.1. Os valores calculados das massas molares médias e da conversão de monômero, usando os parâmetros estimados, são plotados em relação aos dados experimentais das massas molares médias e da conversão de monômero na Figura 5.7.

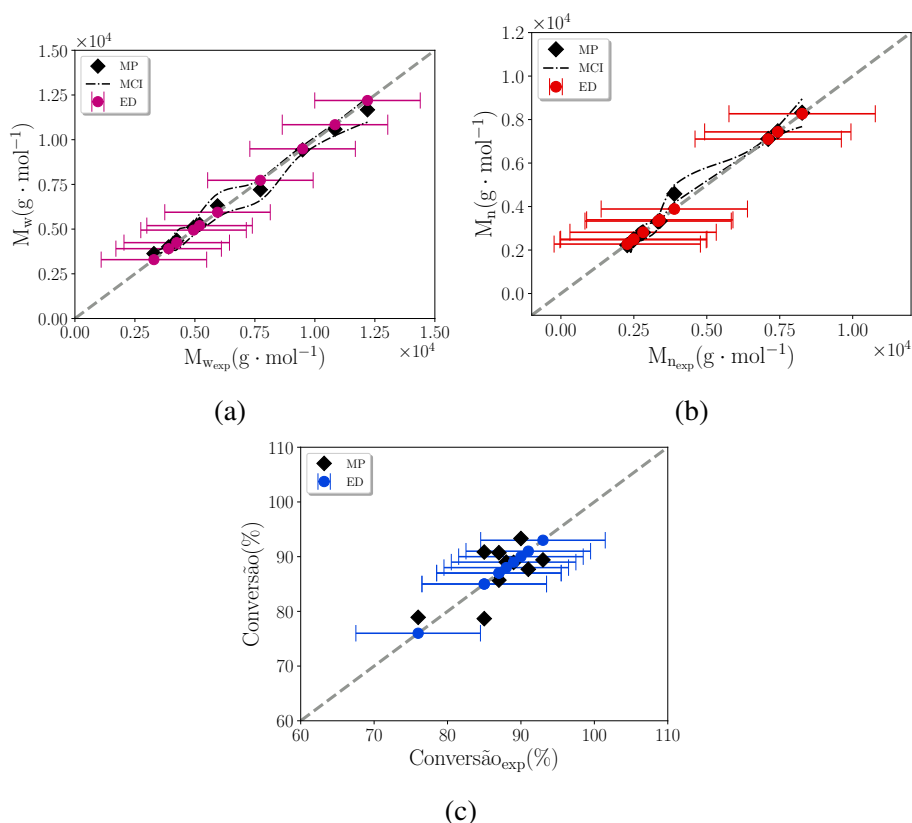


Figura 5.7: Comparação entre valores experimentais e calculados: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero, para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1. (ED = dado experimental, MP = predição do modelo)

As massas molares médias e as conversões de monômero previstas se ajustam bem aos dados experimentais, em todas as diferentes condições experimentais, com 95 % de confiança, como mostrado na Figura 5.7. O procedimento de estimação de parâmetros

foi bem sucedido, como mostra a Tabela 5.2, em que se pode observar que os parâmetros η e ϕ das constantes cinéticas das reações de propagação e de transferência de cadeia foram significativos, com intervalos de confiança muito estreitos. Além disso, a matriz de correlação dos parâmetros do modelo estimados mostraram correlações fracas entre eles, devido ao uso da forma reparametrizada da equação de Arrhenius.

Nas seções anteriores, que trataram da modelagem da polimerização de isopreno via CCTP, afirmou-se que a estimativa independente das constantes de velocidade foi dificultada por causa das altas conversões observadas nas reações, uma vez que nessas polimerizações vivas conduzidas com concentrações de catalisador e monômero semelhantes, os efeitos da temperatura e do tempo nas massas molares médias finais foram desprezíveis, segundo o conceito de grau de polimerização ($i_n = M_0/I_0$). No entanto, nas atuais polimerizações vivas de mirceno, as reações são realizadas usando uma ampla faixa de concentração inicial de catalisador, e as conversões de monômero incluem o baixo valor de 76 % (experimento M5_(2-70°C)), além dos valores altos de conversão. Logo, estas condições permitem um procedimento de estimação bem sucedido.

Tabela 5.2: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para as reações de mirceno via CCTP, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.

Parâmetro	Valor Estimado	Intervalo de confiança	Matriz de Correlação			
			η_p	ϕ_p	η_x	ϕ_x
η_p	4.80	4.79 - 4.81	1.00	-0.16	0.23	-0.14
ϕ_p	10.30	9.72 - 10.88	-0.16	1.00	-0.11	0.19
η_x	4.23	4.12 - 4.35	0.22	-0.11	1.00	-0.69
ϕ_x	47.94	40.36 - 55.52	-0.14	0.19	-0.69	1.00

Figura 5.8 mostra gráficos de regiões de confiança, com base em cálculos de PSO (SCHWAAB *et al.*, 2008a), utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, em que os valores dos parâmetros cinéticos estimados são representados pelos pontos vermelhos. A aplicação do procedimento PSO para calcular a região de confiança, ao invés de usar a aproximação elíptica, foi importante para representar o processo, uma vez que as regiões de confiança obtidas não foram elípticas.

Nesse contexto, é possível concluir que os dados coletados ao final das reações de mirceno via CCTP, realizadas em diferentes condições experimentais, foram suficientes para descrever as propriedades do polimirceno obtido pelas polimerizações de CCTP. No entanto, as informações relevantes sobre o comportamento dinâmico da polimerização do mirceno não foram abrangidas neste estudo. Por esta razão, uma investigação cinética da dinâmica de polimerização torna-se necessária e é mostrada nas seções seguintes. Esta conclusão está de acordo com os resultados relatados por UBALDO-ALARCÓN *et al.* (2022) que realizaram a polimerização de β -mirceno usando o mesmo sistema catalítico ternário NdV₃/DIBAH/Me₂SiCl₂ e observaram que embora tenha ocorrido polimerização por coordenação convencional nos estágios iniciais de polimerização (com conversão

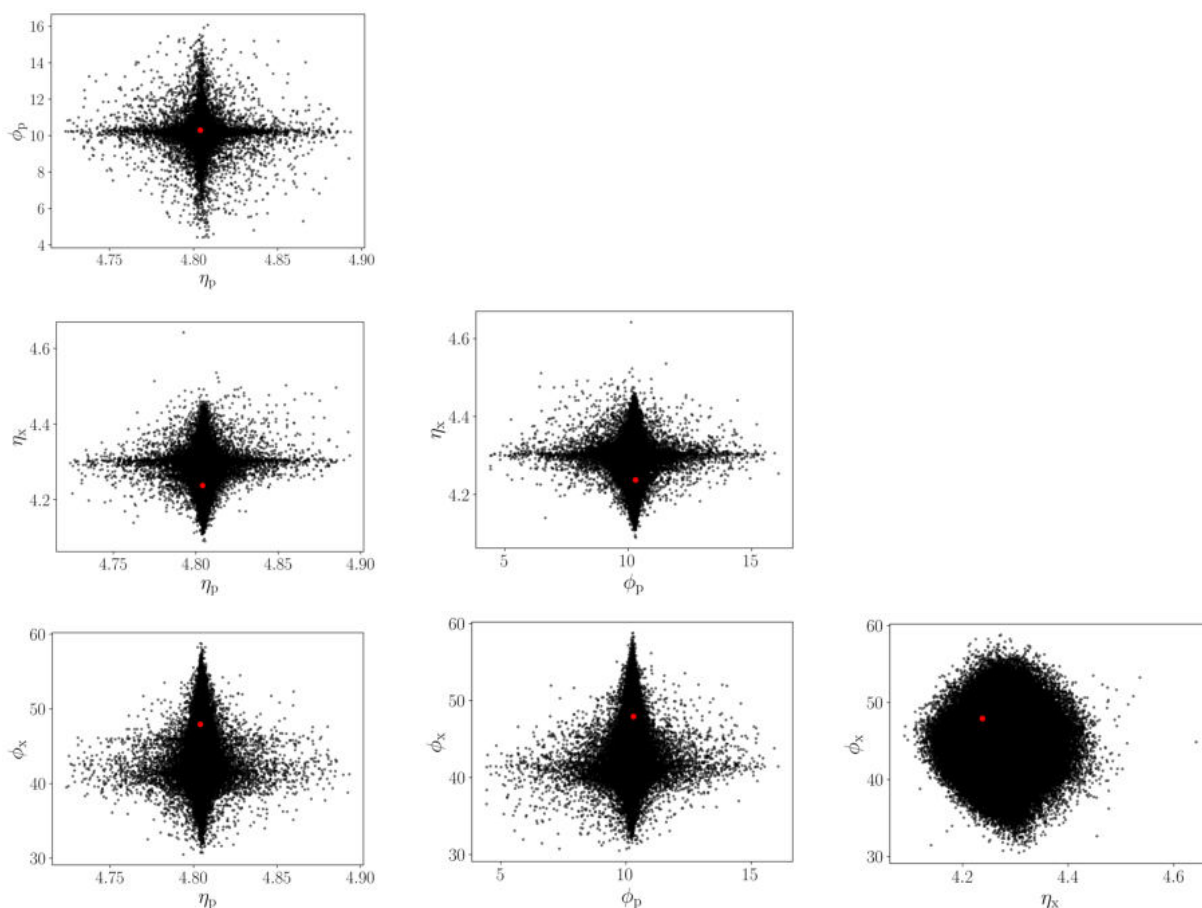


Figura 5.8: Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 5.1.

de monômero inferior a 50 %), produzindo uma ampla distribuição de massa molar, à medida em que a conversão aumentava, a transferência de cadeia reversível passou a dominar a reação, levando ao controle da polimerização pelo regime CCTP. No entanto, algumas informações relevantes sobre o comportamento dinâmico da polimerização de β -myrcene via CCTP não foi abordada nesta seção. Por isso, uma investigação cinética a respeito da dinâmica da polimerização torna-se necessária e é mostrada nas seções a seguir.

5.2.2 Estudo cinético da polimerização por coordenação de β -mirceno

A fim de investigar o comportamento dinâmico da polimerização por transferência de cadeia coordenativa do mirceno, uma reação foi realizada usando as condições do experimento M5_(2-70°C) (70 °C, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$ e $V = 182.9$ mL). A estimativa das constantes de velocidade cinética foi feita em condições de operação constantes, evitando o uso da equação de Arrhenius.

Como mostra a Figura 5.9, o polimirceno obtido em diferentes tempos de reação apresenta crescimento regular das massas molares médias e da conversão de monômero,

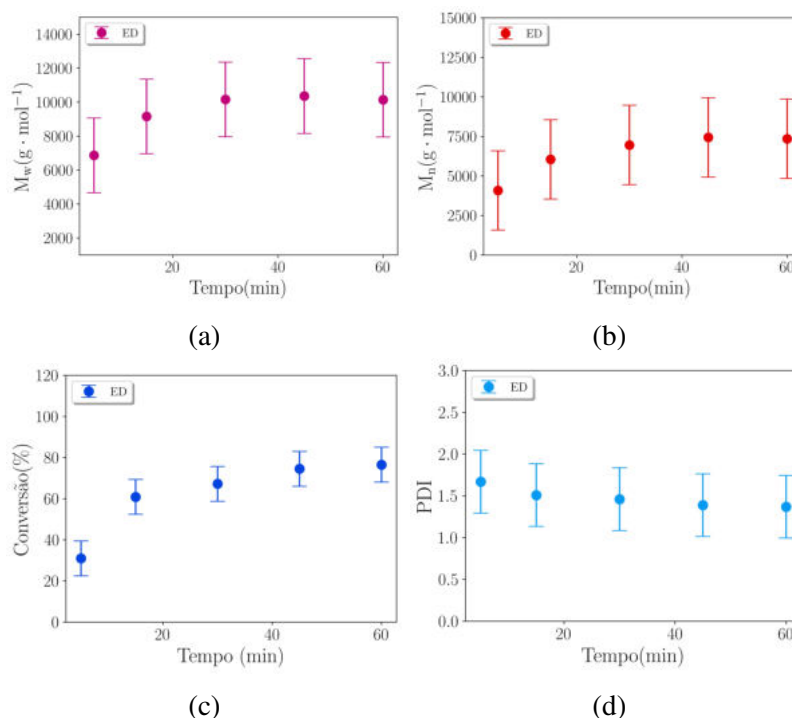


Figura 5.9: Dinâmica da polimerização por coordenação de mirceno: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica; (c) conversão de monômero e (d) índice de polidispersão, ao longo do tempo de polymerização. $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$. (ED = dado experimental)

mantendo os baixos valores de índice de polidispersão. Ao final da reação analisada, a conversão de monômero foi de aproximadamente 76 %, as cadeias poliméricas foram relativamente curtas e a distribuição de massa molar foi estreita (baixo PDI ≈ 1.46).

A fim de avaliar a natureza viva da polimerização de coordenação de mirceno analisada, gerou-se gráficos que relacionam a massa molar média numérica e a conversão de monômero, e a variação da conversão ao longo do tempo de reação. Espera-se que, em se tratando de polimerizações vivas/controladas, a massa molar média numérica aumente linearmente com a conversão de monômero, e que a conversão de monômero tenha cinética de primeira ordem (FRIEBE *et al.*, 2002, 2004, 2006; NUYKEN, 2006). Figura 5.10 mostra que existe uma relação linear entre a massa molar média numérica e a conversão do polímero obtido, o que significa que não há transferência de cadeia irreversível no mecanismo cinético (NUYKEN, 2006). No entanto, Figura 5.10 também mostra que a conversão de monômero não apresenta cinética de primeira ordem, em decorrência de uma etapa de terminação irreversível de cadeia, que pode estar ocorrendo durante a polimerização (NUYKEN, 2006). Por esta razão, uma etapa de desativação espontânea do catalisador foi adicionada ao mecanismo cinético, chegando-se ao Modelo II, cujos resultados são comparados com os dados experimentais na seção a seguir.

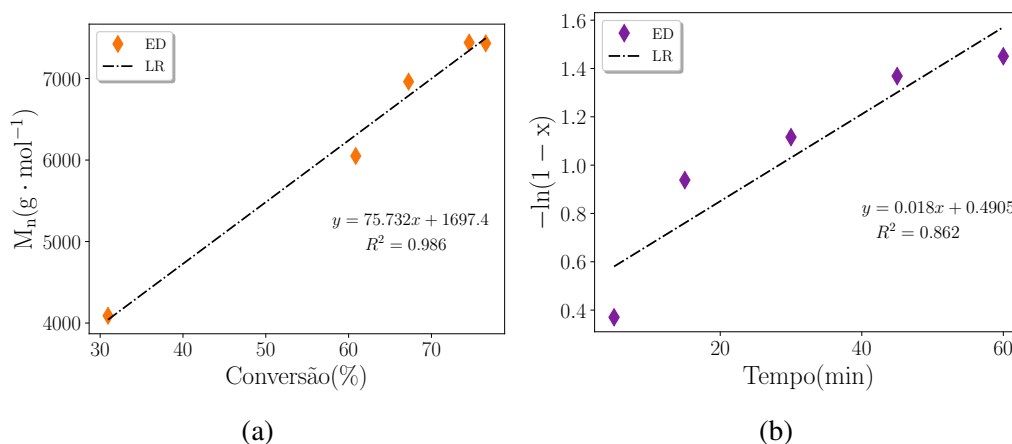


Figura 5.10: Estudo cinético da polimerização por coordenação de mircene: (a) dependência de M_n da conversão de monômero e (b) perfis de número de cadeias geradas por sítio e de $\ln(1-x)$ ao longo do tempo. $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 1.15 \times 10^{-3}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 150$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 25$. (ED = dado experimental, LR = regressão linear)

5.2.2.1 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Para permitir a descrição apropriada das trajetórias dinâmicas das massas molares médias e das conversões de mircene, os parâmetros cinéticos foram estimados usando os dados experimentais da reação de coordenação de mircene, produzidos usando $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$. Neste caso, as constantes de velocidade cinética estimadas foram representadas na forma $k_p = \exp(\Theta_p)$, $k_x = \exp(\Theta_x)$ e $k_d = \exp(\Theta_d)$, pois os dados experimentais foram obtidos no valor de temperatura único de $70\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, a concentração inicial de CTA foi reconciliada para quantificar a quantidade de DIBAH usado como agente de transferência de cadeia na reação.

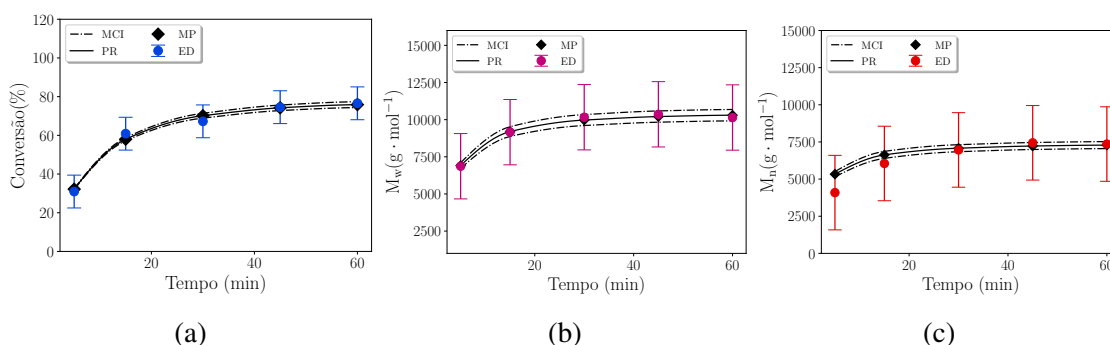


Figura 5.11: Dinâmica da polimerização por coordenação de mircene: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero. $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}\text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$. (PR = regressão polinomial, MP = predição do modelo, ED = dado experimental)

A comparação entre os dados experimentais e os resultados da simulação, usando o Modelo II (representado na Tabela 5.3), para as massas molares médias e a conversão de

Tabela 5.3: Mecanismo cinético proposto para descrever as polimerizações por coordenação de β -mirceno.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	Modelo II
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} D_n + C^*$	
Transferência de cadeia reversível para dormente	$R_n + D_m \xrightleftharpoons[k_{cap^{-1}}]{k_{cap}} D_n + R_m$	
Desativação catalítica	$C^* \xrightarrow{k_d} C_d$	

monômero, é mostrada na Figura 5.11, em que é possível notar que o modelo se ajusta bem aos dados experimentos disponíveis, com 95 % de confiança. O procedimento de reconciliação estimou que apenas cerca de 25 % do DIBAH experimental inicial foi utilizado para controlar a polimerização, reforçando a hipótese de que o alumínio participa de etapas de reação secundárias indesejadas. É importante ressaltar que o procedimento de reconciliação pode estimar com sucesso a concentração de CTA nos diferentes regimes de polimerização, incluindo aqueles onde a cinética de desativação ocorre.

Tabela 5.4: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.87, estimados da reação de polimerização por coordenação de β -mirceno. $T = 70^\circ C$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação		
			Θ_p	Θ_x	Θ_d
Θ_p	6.30	6.29 6.32	1.00	0.90	0.94
Θ_x	6.27	6.18 6.35	0.90	1.00	0.89
Θ_d	2.62	2.59 2.65	0.94	0.89	1.00

Os valores dos parâmetros estimados e seus respectivos intervalos de confiança são apresentados na Tabela 5.4. Semelhante às estimações apresentadas na seção anterior, os parâmetros obtidos por meio de Modelo II apresentaram intervalos de confiança estreitos, o que significa que esses parâmetros exercem efeitos significativos nas respostas do modelo. No entanto, os parâmetros Θ_p , Θ_x e Θ_d apresentaram alta correlação, conforme mostra a Tabela 5.4. Tal comportamento demonstra que o procedimento de estimação não fornece parâmetros do Modelo II independentes, uma vez que flutuações em um parâmetro cinético podem afetar a qualidade dos demais parâmetros (SCHWAAB and PINTO, 2007b).

É importante ressaltar que as constantes cinéticas estimadas das etapas de propagação de cadeia e de transferência de cadeia para CTA apresentam valores aproximadamente iguais ($k_p = 544.57$ mL mol $^{-1}$ s $^{-1}$ e $k_x = 528.47$ mL mol $^{-1}$ s $^{-1}$), enquanto a constante cinética de desativação do catalisador é expressivamente menor ($k_d = 13.73$ s $^{-1}$). O valor de k_p é ligeiramente maior do que k_x , o que implica na transferência de cadeia reversível

concomitante ao crescimento da cadeia, conforme mostra a Figura 5.11. A relação linear entre a massa molar média numérica e a conversão, cuja projeção da reta intercepta o eixo vertical em $M_n = 1697.4 \text{ g mol}^{-1}$, demonstram que a transferência de cadeia não deve predominar no início da reação, mas sim apresentar valor de taxa semelhante à propagação. Isto porque, segundo HUSTAD *et al.* (2008), à medida em que a razão entre a taxa de propagação e a taxa de transferência de cadeia cresce, a cadeia cresce atingindo altos valores de M_n antes de sofrer transferência; ao passo que quando esta razão se aproxima do zero, a transferência de cadeia ocorre no início da reação, quando M_n é baixo. A constante de desativação catalítica k_d , por outro lado, expressa a ocorrência da desativação (corroborada pela Figura 5.10), porém, este mecanismo não deve predominar diante dos demais mecanismos da reação. A região de confiança baseada nos cálculos do PSO, utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, foram aproximadamente elípticos, como pode ser visto na Figura 5.12, em que os pontos vermelhos representam os valores dos parâmetros estimados.

Embora o polimirceno obtido apresente baixo índice de polidispersão e cadeias curtas, é possível concluir que a polimerização por coordenação de mirceno, analisada no presente estudo cinético, não possui a característica comum à polimerização viva, a ausência de reações de terminação. Esse desvio da natureza viva pode ser atribuído à desativação do catalisador porque, apesar dos esforços para minimizar este efeito, o sistema catalítico empregado é excessivamente sensível à desativação (BAHENA *et al.*, 2020). Além disso, o mirceno comercial empregado nas reações é um monômero natural composto de uma mistura de β -mirceno e seus isômeros, além de alguns tipos de impurezas resultantes de sua origem natural (YAO and TANG, 2013). Assim, a condição experimental de alta razão $n_M/n_{Nd} = 250$ combinada com a baixa quantidade inicial de Nd ($n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4} \text{ mol}$) pode contribuir para o desvio da polimerização de coordenação do mirceno do regime CCTP.

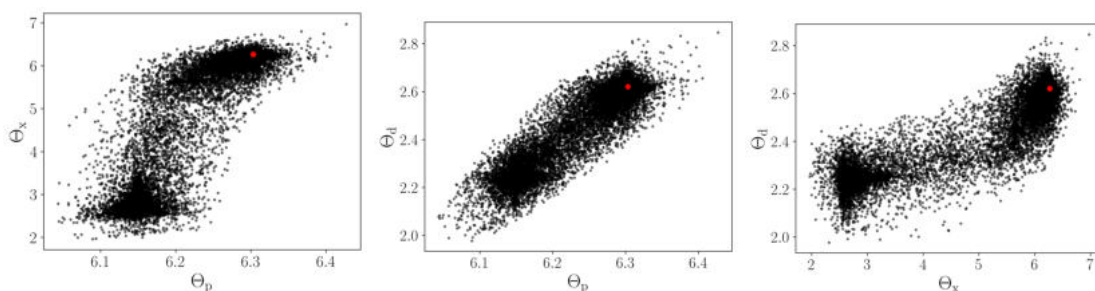


Figura 5.12: Região de confiança dos parâmetros Θ_p , Θ_x e Θ_d . $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

Outra conclusão muito relevante obtida a partir deste estudo cinético diz respeito à importância da avaliação das trajetórias dinâmicas das massas molares médias e da conversão de monômero para entender o mecanismo de polimerização do mirceno. As aná-

lises anteriores, baseadas nos dados coletados apenas ao final da reação, sugerem que a polimerização de mirceno realizada nesta condição experimental ($n_{Nd} = 5.96 \times 10^{-4}$ mol, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$) leva a uma polimerização em regime CCTP. Esta conclusão foi baseada na alta conversão de monômero e no baixo índice de polidispersão e massas molares médias obtidos na reação. No entanto, o estudo cinético mostra aspectos significativos da dinâmica do processo que leva à consideração do fenômeno de desativação do sítio no mecanismo cinético. Por esta razão, fica evidente a importância de avaliar o comportamento da polimerização por coordenação de mirceno, ao longo do tempo, em diferentes condições experimentais, a fim de analisar o seu comportamento e descrever as constantes cinéticas da reação de forma mais precisa e inequívoca.

5.2.3 Análise dos efeitos das variáveis na polimerização por coordenação de β -mirceno

Conforme discutido nas seções anteriores, o estudo cinético é importante para permitir a descrição adequada da polimerização por coordenação de mirceno. Além disso, foi demonstrado que as condições experimentais influenciam no regime da polimerização, a partir das quais a reação pode ocorrer em regime CCTP ou segundo polimerização por coordenação típica. Por isso, um conjunto de estudos cinéticos foi realizado, a fim de se compreender o mecanismo cinético completo da polimerização por coordenação de mirceno, abrangendo os aspectos dinâmicos da reação. Os experimentos foram realizados usando $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, variando o valor de n_{Nd} (4.6×10^{-4} , 2.29×10^{-4} e 9.17×10^{-4} mol), a razão n_M/n_{Nd} (250, 476 e 137) e a temperatura (60 °C e 70 °C), como pode-se observar na Tabela 5.5. Os experimentos replicados MY1_(1-60°C) e MY1_(2-60°C) são representados como MY1_(60°C) em termos de propriedades médias.

Tabela 5.5: Condições experimentais das polimerizações por coordenação de mirceno ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 20$).

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume total (mL)	n_{Nd} (mol)	n_M/n_{Nd}
MY1 _(1-60°C)	60	60	130.30	4.6×10^{-4}	250
MY1 _(2-60°C)	60	60	130.30	4.6×10^{-4}	250
MY1 _(70°C)	30	70	130.30	4.6×10^{-4}	250
MY2 _(60°C)	80	60	124.14	2.29×10^{-4}	476
MY2 _(70°C)	60	70	124.14	2.29×10^{-4}	476
MY3 _(60°C)	60	60	142.62	9.17×10^{-4}	137
MY3 _(70°C)	50	70	142.62	9.17×10^{-4}	137

Os resultados obtidos das reações são apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14, em que é possível observar que o efeito da temperatura na conversão de monômero e nas massas

molares médias não foi tão pronunciado quanto o efeito da razão n_M/n_{Nd} e da concentração inicial de n_{Nd} . Todos os experimentos alcançaram altas conversões, no final da polimerização, independente da temperatura, com massas molares médias aproximadamente iguais em ambas temperaturas, com exceção do desvio local na massa molar média mássica da reação MY2_(60°C) em 30 minutos, que pode ser atribuído a erro experimental.

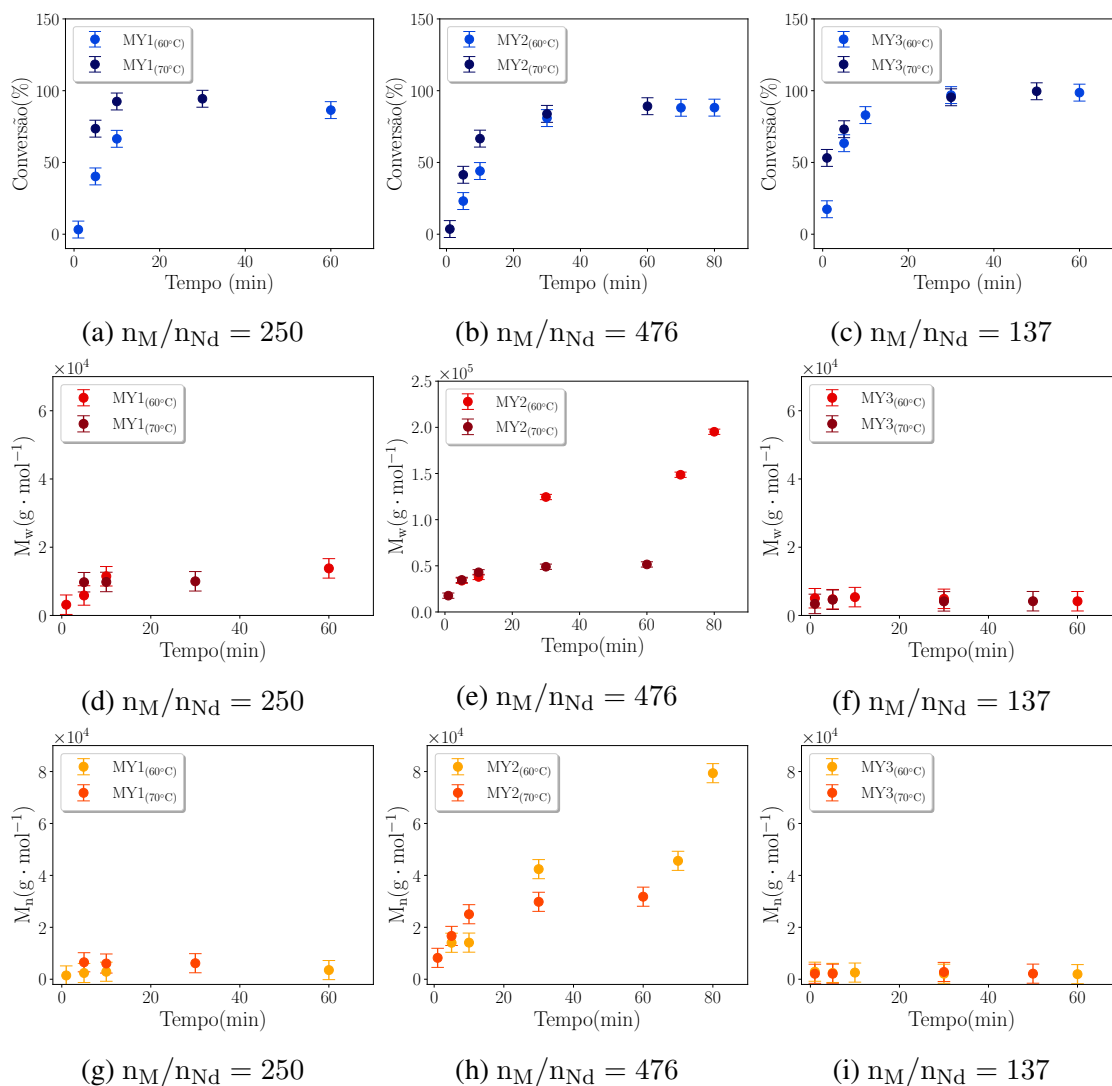


Figura 5.13: Evolução da conversão de monômero e das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a,d,g) $n_{Nd} = 4.60 \times 10^{-4}$ mol; (b,e,h) $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}$ mol e (c,f,i) $n_{Nd} = 9.17 \times 10^{-4}$ mol. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

A razão n_M/n_{Nd} e a quantidade de n_{Nd} , por outro lado, apresentaram efeito expressivo nas massas molares médias, como era esperado. O aumento da razão n_M/n_{Nd} de 250 para 476, combinado com a diminuição da quantidade de catalisador (de 4.6×10^{-4} para 2.29×10^{-4} mol), leva ao aumento das massas molares médias, conforme pode ser visto na Figura 5.13. Esse comportamento se deve à maior quantidade relativa de monômero em relação ao número de sítios ativos, o que favorece a etapa de reação de propagação de cadeia. Por outro lado, a diminuição da razão n_M/n_{Nd} de 250 para 137, junto ao aumento

da concentração inicial de Nd de 4.6×10^{-4} para 9.17×10^{-4} mol promove a geração de cadeias curtas devido ao maior número de sítios ativos disponíveis no meio reacional.

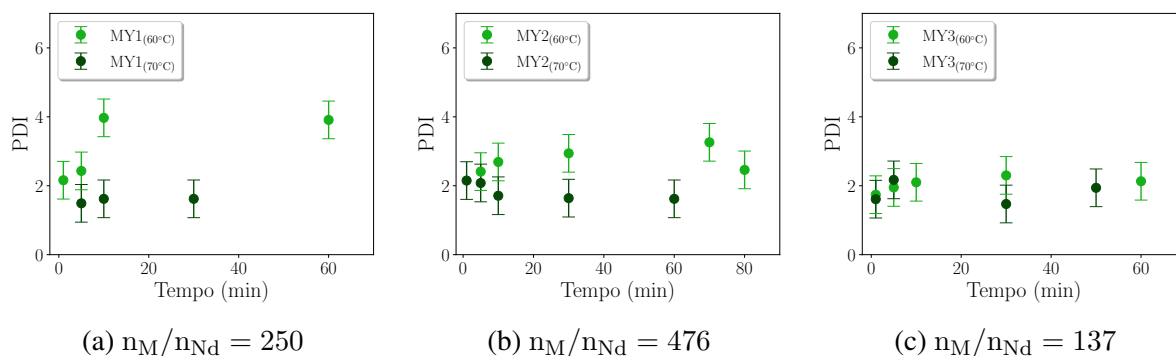


Figura 5.14: Evolução do índice de polidispersão ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a) $n_{Nd} = 4.60 \times 10^{-4}$ mol; (b) $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}$ mol e (c) $n_{Nd} = 9.17 \times 10^{-4}$ mol. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$; $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

A Figura 5.14 mostra que o polimirceno obtido a partir das polymerizações por coordenação, realizadas nas diferentes condições experimentais, apresentaram um índice de polidispersão relativamente alto, suficiente para supor que as reações não foram realizadas de acordo com o regime CCTP. Esta suposição foi corroborada ao se traçar a relação $-\ln(1-x)$ ao longo do tempo de polymerização na Figura 5.15, em que pode-se observar que a conversão de monômero não possui cinética de primeira ordem, como esperado na polymerização viva (FRIEBE *et al.*, 2002, 2004, 2006). Conforme discutido na seção anterior, a relação não linear entre a conversão de monômero e o tempo sugere que há uma terminação de cadeia irreversível ocorrendo na polymerização (NUYKEN, 2006).

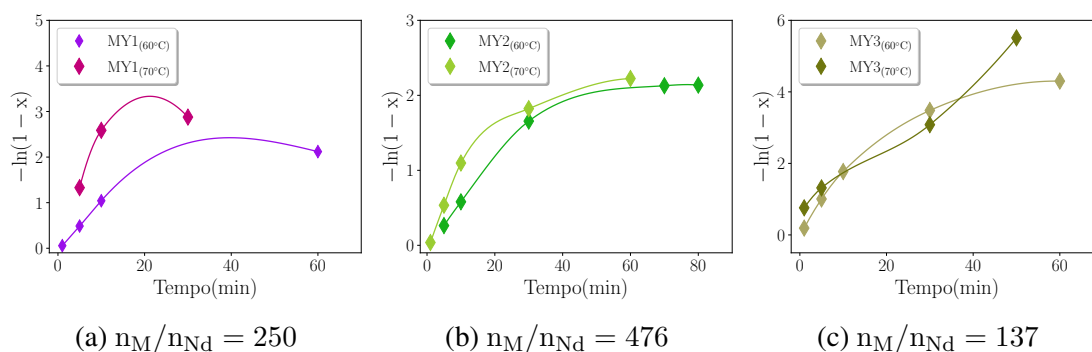


Figura 5.15: Dependência de $-\ln(1-x)$ do tempo de polymerização: (a) $n_M/n_{Nd} = 250$, (b) $n_M/n_{Nd} = 476$ e (c) $n_M/n_{Nd} = 137$. $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$

Nesse contexto, é possível concluir que a razão n_M/n_{Nd} tem um papel importante no curso da polymerização por coordenação de mirceno, pois é uma variável influente na mudança do regime da reação, que pode deixar de ser uma polymerização por transferência de cadeia coordenativa (experimentos realizados nas condições mostradas na Tabela 5.1) e passar a ser uma polymerização por coordenação típica (experiências aqui apresentadas).

Assim, a fim de descrever as reações apresentadas na Tabela 5.5 de maneira adequada, as etapas de reação referentes à transferência irreversível de cadeia e à desativação do catalisador foram adicionadas ao modelo, gerando o Modelo III (representado na Tabela 5.6), cujos parâmetros cinéticos foram estimados. Os resultados comparativos do Modelo III e dos dados experimentais são discutidos na seção a seguir.

Tabela 5.6: Mecanismo cinético proposto para descrever as polimerizações por coordenação de β -mirceno.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo III
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} P_n + R_1$	
Desativação catalítica	$C^* \xrightarrow{k_d} C_d$	

5.2.3.1 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Todo o conjunto de dados experimentais, obtidos a partir das polimerizações por coordenação de mirceno, realizadas nas condições apresentadas na Table 5.5, foi usado para estimar os parâmetros cinéticos, enquanto o valor da quantidade de DIBAH usado como CTA foi reconciliado usando um procedimento padrão de reconciliação de dados. As predições do modelo obtidas para conversões de monômero e massas molares médias, usando os parâmetros cinéticos estimados, foram traçados com relação às conversões e massas molares médias experimentais, na Figura 5.16.

Como pode ser observado na Figura 5.16, o modelo se ajusta bem aos dados experimentais de conversão de monômero e de massas molares médias durante as polimerizações, nas diferentes condições analisadas, apresentando alguns desvios locais, principalmente na massa molar média mássica dos experimentos realizados com $n_M/n_{Nd} = 476$ e $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}$ mol. Apesar dos desvios locais, é possível afirmar que o procedimento de estimação foi bem sucedido e que o modelo descreve bem as polimerizações por coordenação do mirceno, considerando que todos os dados experimentais foram usados simultaneamente para estimar os parâmetros cinéticos, os quais podem ser utilizados para descrever o comportamento do sistema em toda a faixa de condições experimentais investigada.

Os resultados da quantidade reconciliada de DIBAH usado como CTA durante as polimerizações são traçados em relação à concentração inicial experimental de DIBAH, na Figura 5.17. Como esperado, os valores de CTA reconciliados foram inferiores ao valor inicial de DIBAH, e tendem a diminuir com o aumento da razão n_M/n_{Nd} combinado com a diminuição da concentração inicial n_{Nd} (veja Figura 5.18). Esse comportamento era esperado, pois a alta concentração de monômero e a baixa concentração de sítios catalíticos favorecem o mecanismo de propagação de cadeia em detrimento aos efeitos

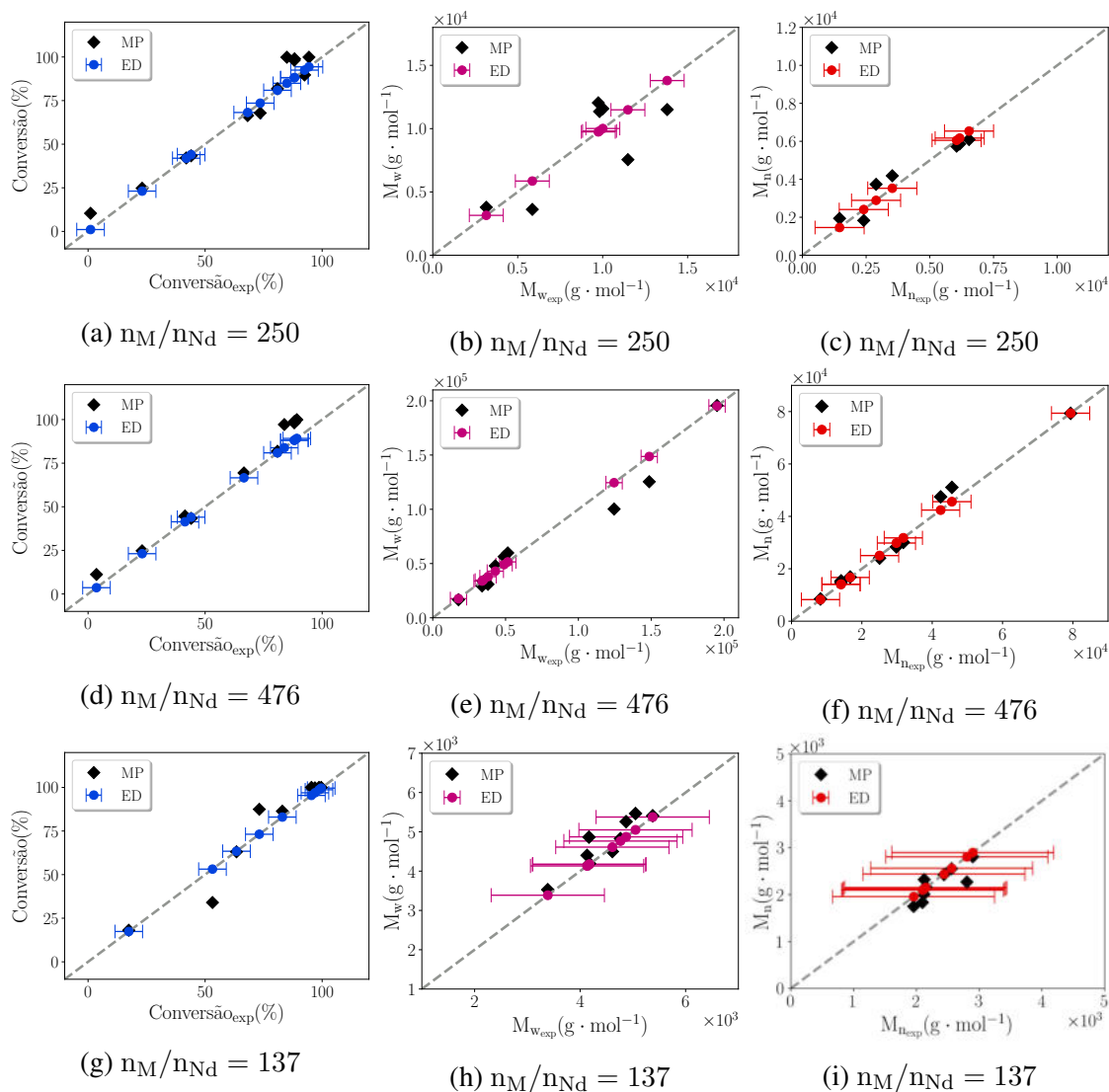


Figura 5.16: Evolução da conversão de monômero e das massas molares médias ao longo do tempo para diferentes temperaturas: (a,d,g) $n_{Nd} = 4.60 \times 10^{-4}$ mol; (b,e,h) $n_{Nd} = 2.29 \times 10^{-4}$ mol e (c,f,i) $n_{Nd} = 9.17 \times 10^{-3}$ mol. $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Al}/n_{Nd} = 20$.

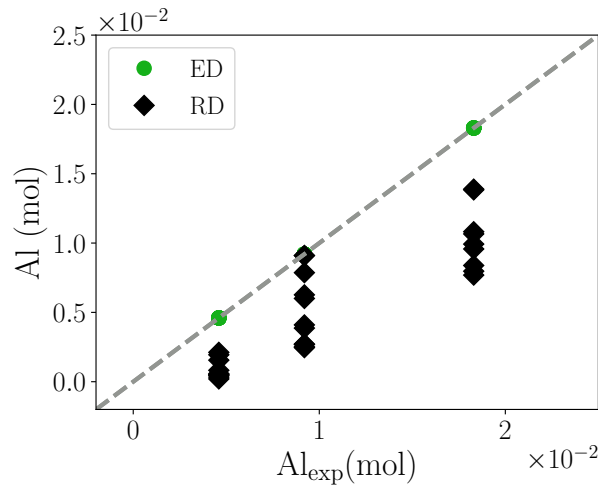


Figura 5.17: Comparação entre valores de DIBAH experimental e reconciliado para diferentes condições reacionais presentes na Tabela 5.5. (ED - dado experimental, RD - dado reconciliado)

de transferência de cadeia, aumentando, assim, o consumo de DIBAH por indesejados reações.

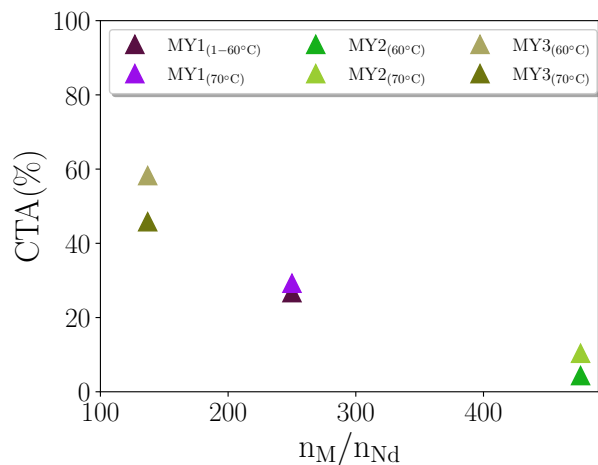


Figura 5.18: Dependência de $CTA(\%)$ da razão n_M/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_{Al}/n_{Nd} = 20$, $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$.

Os parâmetros cinéticos estimados das etapas de propagação de cadeia, transferência de cadeia e de desativação do catalisador são apresentados na Tabela 5.7, em que é possível observar que os intervalos de confiança dos parâmetros estimados do Modelo III foram sempre muito estreitos, o que significa que a estimativa foi capaz de capturar efeitos significativos dos parâmetros no modelo. Além disso, as correlações paramétricas apresentaram, em sua maioria, valores pequenos, com exceção das fortes correlações entre os parâmetros η_p , ϕ_p , η_d e ϕ_d , devido ao efeito simultâneo de k_p e k_d nas distribuições de massa molar obtidas. Conforme discutido anteriormente, SCHWAAB *et al.* (2008b) relatam que a reparametrização da equação de Arrhenius pode não ser suficiente para re-

duzir a correlação de parâmetros quando múltiplas constantes de velocidade cinética são usadas para descrever a reação. Nesses casos, os autores sugerem o uso de diferentes temperaturas de referência para os distintos parâmetros de taxa cinética. No entanto, mais uma vez, a aplicação desta abordagem está além do propósito do presente estudo.

Tabela 5.7: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.83, estimados para a polimerização por coordenação de mirceno para as diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 5.5.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação					
			η_p	ϕ_p	η_x	ϕ_x	η_d	ϕ_d
η_p	9.01	8.99 9.02	1.00	0.49	0.83	0.53	0.97	0.48
ϕ_p	27.33	26.44 28.21	0.49	1.00	0.26	0.62	0.41	0.97
η_x	8.42	8.39 8.44	0.83	0.26	1.00	0.67	0.84	0.25
ϕ_x	56.50	55.09 57.91	0.53	0.62	0.67	1.00	0.51	0.56
η_d	4.29	4.27 4.32	0.97	0.41	0.84	0.51	1.00	0.43
ϕ_d	28.92	27.13 30.72	0.48	0.97	0.25	0.56	0.43	1.00

A Tabela 5.7 também mostra que os parâmetros cinéticos estimados, correspondentes às reações de propagação de cadeia e de transferência de cadeia, apresentam ordens de grandeza aproximadamente semelhantes com os mesmos parâmetros cinéticos estimados nas seções anteriores, enquanto os parâmetros cinéticos da etapa de desativação catalítica estimados neste estudo apresentaram valores expressivamente superiores aos parâmetros previamente estimados, usando dados coletados do estudo cinético realizado em condição experimental constante. Esse resultado pode ser explicado pelo efeito mais pronunciado da desativação do catalisador nas reações realizadas com maior razão n_M/n_{Nd} e menor concentração inicial n_{Nd} , como dito anteriormente. As regiões de confiança baseadas nos cálculos de PSO, utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, são mostradas na Figura 5.19, em que os pontos vermelhos representam os valores dos parâmetros estimados.

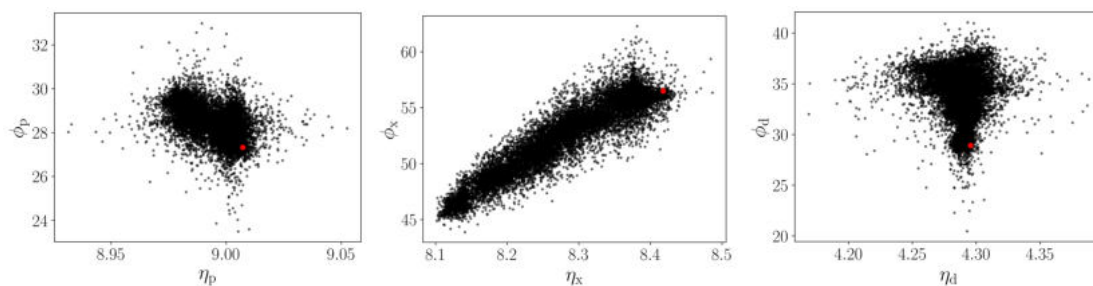


Figura 5.19: Regiões de confiança dos pares de parâmetros cinéticos estimados para as condições experimentais apresentadas na Tabela 5.5.

Embora o Modelo I, o Modelo II e o Modelo III se ajustem bem aos respectivos valores de conversão de monômero e de massas molares médias, nas diferentes condições

reacionais analisadas, as distribuições de massa molar calculadas pelos modelos (resolvendo um número suficientemente alto de equações de balanço de massa para cadeias de diferentes tamanhos) não representaram as distribuições de massa molar experimentais apropriadamente, como ser observado na Figura 5.20. No entanto, é possível notar que as distribuições de massa molar calculadas pelo modelo melhoram gradualmente do Modelo I para o Modelo II e Modelo III. Neste ponto, ainda não está claro por que essas diferenças ocorrem, pois essas discrepâncias podem ter sido causadas por efeitos cinéticos ou efeitos de caracterização. No entanto, é evidente que o regime vivo da polimerização via CCTP impõe dificuldades à descrição adequada da distribuição de massa molar, conforme foi discutido anteriormente. A análise minuciosa desses aspectos está além do escopo do presente trabalho e deve ser melhor investigado em um futuro próximo.

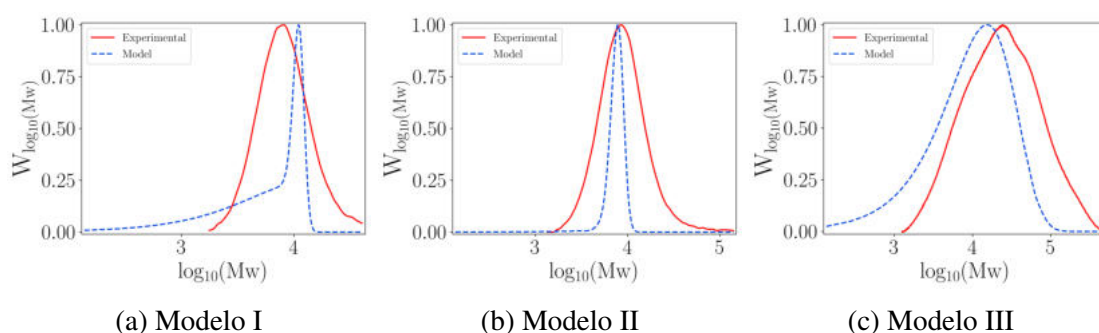


Figura 5.20: Comparação entre distribuição de massa molar experimental e calculada usando: (a) Modelo I, (b) Modelo II e (c) Modelo III.

Em resumo, os modelos propostos são simples, mas muito robustos, pois foram capazes de descrever a conversão de monômero e as massas molares médias das amostras de polimirceno produzidas através da polimerização por transferência de cadeia coordenativa e da polimerização por coordenação, descrevendo com sucesso as trajetórias dinâmicas das propriedades médias em diferentes condições de reação. Além disso, o método utilizado de reconciliação da quantidade de alumínio utilizada como agente de transferência de cadeia mostrou-se uma ferramenta poderosa para evitar a descrição de um mecanismo complexo e detalhado para as reações paralelas em que o alumínio é envolvido.

5.3 Conclusões Finais

O mecanismo cinético da polimerização por coordenação de β -mirceno em diferentes regimes foi investigado no presente trabalho. Os experimentos foram divididos em três conjuntos. O primeiro conjunto de polimerizações foi realizado inicialmente em diferentes temperaturas e concentrações iniciais, a fim de analisar as propriedades médias do polímero no final das reações. A segunda polimerização foi realizada em uma única condição experimental, visando observar as trajetórias dinâmicas das propriedades do

polímero durante a reação. Por fim, o último conjunto de polimerizações foi realizado variando a temperatura, a quantidade inicial de neodímio e as razões de monômero e sítio ativo, observando a evolução das conversões de monômero e das massas molares médias do polímero, ao longo do tempo. O primeiro conjunto de polimerizações realizadas com uma relação n_M/n_{Nd} menor combinada com uma maior razão n_{Al}/n_{Nd} e concentração inicial de neodímio, produziu polimirceno com baixas massas molares médias e baixos índices de polidispersão, indicando que ocorrem polimerizações vivas/controladas em todas as diferentes condições experimentais analisadas. No entanto, o estudo cinético feito no segundo conjunto de reações forneceu informações dinâmicas sobre a polimerização por coordenação do mirceno, que sugeriram que ocorreu desativação do catalisador durante a reação, quando a razão n_M/n_{Nd} aumentou. Essas suposições foram corroboradas pelo terceiro conjunto de reações, segundo o qual o polimirceno obtido apresentou um índice de polidispersão mais elevado, além de massas molares médias maiores, mostrando que a reação ocorreu em um regime de polimerização por coordenação típica, com transferência irreversível de cadeia e desativação do catalisador.

O aumento da concentração inicial de monômero, combinado com a diminuição da quantidade inicial de neodímio, altera drasticamente a polimerização viva, promovendo mudanças em suas trajetórias dinâmicas. Essas variáveis podem alterar a reação de β -mirceno realizada utilizando o sistema catalítico ternário $NdV_3/Me_2SiCl_2/DIBAH$, mudando o regime da reação que pode deixar de ser polimerização por transferência de cadeia coordenativa e passar a ser polimerização por coordenação típica. A concentração inicial de DIBAH também tem um papel importante no controle da polimerização. O aumento da relação alumínio e neodímio promoveu a formação de cadeias com massas molares médias menores e a formação de cadeias adicionais por sítio ativo na polimerização de mirceno via CCTP.

Três mecanismos cinéticos simples e robustos (Modelo I, II e III) foram propostos para descrever as propriedades médias do polimirceno produzido por polimerizações por coordenação, nas diferentes condições de reação analisadas. Os modelos mostraram-se capazes de representar os diferentes regimes de polimerização, estimando-se os parâmetros cinéticos e as concentrações iniciais de DIBAH atuando como agente de transferência de cadeia. As estimativas da quantidade de DIBAH usada como CTA foi realizada por meio de um procedimento de reconciliação padrão, que mostrou ser uma ferramenta promissora para evitar o uso de mecanismos complexos necessários para descrever os papéis do DIBAH como ativador de sítios e removedor de impurezas. De acordo com o procedimento de reconciliação, apenas uma fração dos valores iniciais de DIBAH (abaixo de 60%) é usada como agente de transferência em cadeia.

Embora existam desvios significativos entre as distribuições de massa molar experimental e calculadas, principalmente no regime CCTP, os modelos propostos representam adequadamente as propriedades médias de polimirceno em todas as condições experimen-

tais. A avaliação dos aspectos dinâmicos da polimerização por coordenação de mirceno foi extremamente importante para a decisão de incluir as etapas de desativação catalítica e de transferência irreversível de cadeia, no mecanismo cinético.

Capítulo 6

Polimerização por Coordenação de β -Farneceno

Neste capítulo, são apresentados resultados obtidos das polimerizações por coordenação de β -farneceno utilizando o sistema catalítico Ziegler-Natta composto por $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$. Inicialmente é feita uma introdução sobre o estado da arte das polimerizações por coordenação de farneceno, em seguida são apresentados os resultados obtidos a partir do estudo acerca dessas reações. Os parâmetros cinéticos necessários para simular as reações são estimados, e a quantidade de DIBAH usado como agente de transferência de cadeia é obtido por uma estratégia de reconciliação de dados, haja vista que este composto pode participar de reações colaterais, como mencionado em capítulos anteriores. Vários experimentos foram realizados em diferentes condições, a fim de avaliar o impacto de variáveis-chave de operação no controle da conversão de monômero e das massas molares médias. Esses e outros aspectos serão discutidos nas seções a seguir.

6.1 Introdução

Os estudos a respeito da polimerização de β -farneceno são muito recentes. Por isso, não é possível encontrar na literatura grande variedade de técnicas de polimerização aplicadas a esse monômero renovável, como encontramos de mirceno. SAHU and BHOWMICK (2019) analisaram a polimerização em emulsão de β -farneceno. No entanto, sabe-se que, embora o β -farneceno possa polimerizar, a síntese desse politerpeno com alta performance requer controle sobre a sua microestrutura (BAHENA *et al.*, 2020), o qual só é possível por meio da polimerização aniônica (WAHLEN *et al.*, 2020), polimerização radicalar mediada por nitróxido (LUK and MARÍĆ, 2021a; LUK and MARIĆ, 2019; LUK and MARIC, 2021b; LUK *et al.*, 2021c) e polimerização por coordenação (BAHENA *et al.*, 2020; DÍAZ DE LEÓN *et al.*, 2018; JING *et al.*, 2020; LAMPARELLI *et al.*, 2020; LAUR *et al.*, 2017; RAYNAUD *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2021). Por esse motivo, a maior

parte dos trabalhos que analisam a polimerização de farneceno e a copolimerização desse monômero com outros monômeros, como estireno e etileno, aplica a técnica de polimerização por coordenação, utilizando diferentes sistemas catalíticos, como catalisadores à base de ferro (JING *et al.*, 2020; RAYNAUD *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2021), de titânio (LAMPARELLI *et al.*, 2020) e de neodímio (BAHENA *et al.*, 2020; DÍAZ DE LEÓN *et al.*, 2018; LAUR *et al.*, 2017). Em todos os casos, foram registradas elevadas atividades catalíticas e polímeros com alta estereosseletividade, ricos em espécies 1,4-*cis* ou 1,4-*trans*.

Embora os estudos disponíveis na literatura tenham contribuído para o entendimento do processo de polimerização por coordenação de farneceno, especialmente no que diz respeito ao desempenho dos sistemas catalíticos e os efeitos que variáveis importantes do processo, tais como temperatura e concentrações iniciais, exercem sobre o polímero final obtido, não existe disponível na literatura qualquer trabalho que proponha modelagem mecanística que descreva as polimerizações por coordenação de β -farneceno.

Logo, o presente trabalho desenvolve modelo matemático baseado no método dos momentos para descrever as polimerizações por coordenação de β -farneceno. Para tanto, foram realizadas diversas polimerizações de farneceno em diferentes condições experimentais de temperatura e concentrações iniciais de monômero, catalisador e cocatalisador. Dados de conversão de monômero e massas molares médias foram coletados ao longo das reações. Os resultados obtidos através do estudo são apresentados nas seções a seguir.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Análise da influência de variáveis na polimerização por coordenação de β -farneceno

Uma série de polimerizações por coordenação de β -farneceno foram realizadas, abrangendo ampla faixa de condições experimentais, com o objetivo de investigar a influência de variáveis-chave de operação no controle da polimerização. Os ensaios foram realizados em diferentes condições de temperatura, concentração inicial de neodímio, e razões molares de alimentação de monômero e neodímio, e alumínio e neodímio, conforme mostra a Tabela 6.1. As reações expressas como F1_(60°C) até F5_(2-70°C) na Tabela 6.1 foram conduzidas com amostras coletadas apenas no final da reação, ao passo que o experimento FA₁ foi realizado avaliando a cinética da reação, por meio da coleta de amostras ao longo da reação, em intervalos de tempo pré-estabelecidos, com o intuito de avaliar a trajetória dinâmica das reações. Todas as reações foram realizadas com razão cloro/neodímio igual a 0,5, uma vez que este valor favorece a formação de um único tipo de espécie catalítica, diminuindo a formação de espécies heterogêneas no meio (GÓMEZ *et al.*, 2016), além de ter promovido a polimerização de isopreno e β -mirceno com boa

atividade catalítica e elevada conversão de monômero.

Tabela 6.1: Condições experimentais das polimerizações por coordenação de β -farneceno ($n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$).

Experimento	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Volume total (mL)	n_{Nd} (mol)	n_M/n_{Nd}	n_{Al}/n_{Nd}
F1 _(60°C)	45	60	169.3	6.89×10^{-4}	150	15
F1 _(70°C)	30	70	169.3	6.89×10^{-4}	150	15
F2 _(60°C)	45	60	172.7	6.89×10^{-4}	150	20
F2 _(70°C)	30	70	172.7	6.89×10^{-4}	150	20
F3 _(60°C)	60	60	176.2	6.89×10^{-4}	150	25
F3 _(70°C)	45	70	176.2	6.89×10^{-4}	150	25
F4 _(60°C)	30	60	179.6	6.89×10^{-4}	150	30
F5 _(1-70°C)	45	70	167.2	3.98×10^{-4}	250	25
F5 _(2-70°C)	30	70	167.2	3.98×10^{-4}	250	25
FA ₁	45	70	167.2	3.98×10^{-4}	250	25

Os valores finais de conversão de monômero, índice de polidispersão e massas molares médias dos polifarnecenos obtidos nos experimentos F1 a F5 são apresentados nas Figuras 6.1 e 6.2. Em todos os experimentos, a conversão de monômero atingiu valores próximos a 100 %, em tempos curtos de reação, o que evidencia a elevada performance das polimerizações de farneceno utilizando o sistema catalítico ternário NdV₃/DIBAH/Me₂SiCl₂. GONZÁLEZ-ZAPATA *et al.* (2020) obtiveram resultados semelhantes utilizando o mesmo sistema catalítico empregado neste trabalho. Além disso, na literatura existem trabalhos que evidenciam a alta reatividade do farneceno, empregando-se diferentes sistemas catalíticos para homopolimerização e copolimerização deste monômero renovável (BAHENA *et al.*, 2020; ZHU *et al.*, 2021).

O índice de polidispersão do polímero obtido, por outro lado, apresentou variabilidade de acordo com as condições experimentais. Nas reações em que a razão n_{Al}/n_{Nd} empregada foi maior (F3, F4 e F5), o índice de polidispersão observado foi menor, o que era esperado, tendo em vista o importante papel do DIBAH como agente de transferência de cadeia, responsável por controlar a reação. Ao observar as reações conduzidas com mesma razão $n_{Al}/n_{Nd} = 25$ e diferentes quantidades de neodímio e razão monômero catalisador (experimentos F3 e F5), nota-se que o aumento na concentração de monômero combinado com a diminuição de catalisador levou à formação de polímeros com maiores massas molares médias. Porém, o controle sobre a polimerização foi mantido, tendo em vista os valores dos índices de polidispersão mantidos aproximadamente iguais.

As massas molares médias do polifarneceno obtido aumentam à medida em que a razão n_{Al}/n_{Nd} diminui, bem como com o aumento na concentração inicial de monômero, como pode ser observado na Figura 6.2. Tal comportamento é esperado, pois a maior quantidade de monômero disponível e a menor concentração de agente de transferência de cadeia presentes no meio reacional favorecem o crescimento da cadeia polimérica.

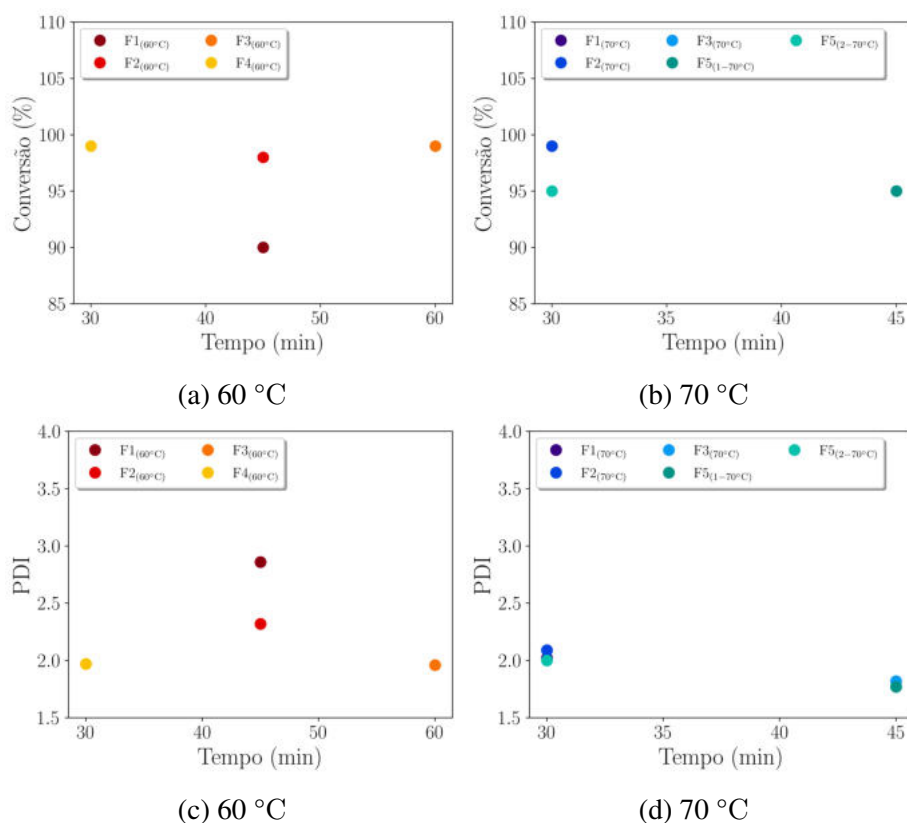


Figura 6.1: Conversão de monômero e índice de polidispersão do polifarneceno obtido nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1.

A relação entre a massa molar média numérica e a razão n_{Al}/n_{Nd} é apresentada na Figura 6.3, em que é possível observar o efeito de transferência de cadeia provocado pelo agente de transferência de cadeia sobre a cadeia viva polimérica. O aumento na razão n_{Al}/n_{Nd} levou à diminuição na massa molar média numérica, haja vista que na etapa de transferência de cadeia o polímero vivo propagante transfere radical e passa a ser polímero morto. De acordo com as propriedades do polifarneceno obtido, as variações na temperatura de 60 °C para 70 °C não afetaram significativamente o andamento das polymerizações. Este comportamento também foi observado durante as polymerizações de isopreno e mirceno conduzidas neste trabalho.

Como tem sido discutido ao longo deste trabalho, o estudo cinético das polymerizações por coordenação de isopreno, β -mirceno e β -farneceno é importante para entender o comportamento dessas reações, e assim poder propôr modelos para essas reações e caracterizá-las como polymerizações por transferência de cadeia coordenativa (CCTP) ou polymerizações por coordenação típicas. Neste sentido, foi realizado o estudo cinético da polymerização de farneceno FA₁, na temperatura de 70 °C, com razão molar $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$, $n_{Nd} = 3.98 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $n_M/n_{Nd} = 250$ e $n_{Al}/n_{Nd} = 25$, conforme mostra a Tabela 6.1.

As trajetórias dinâmicas das propriedades do polifarneceno obtido na reação FA₁ são

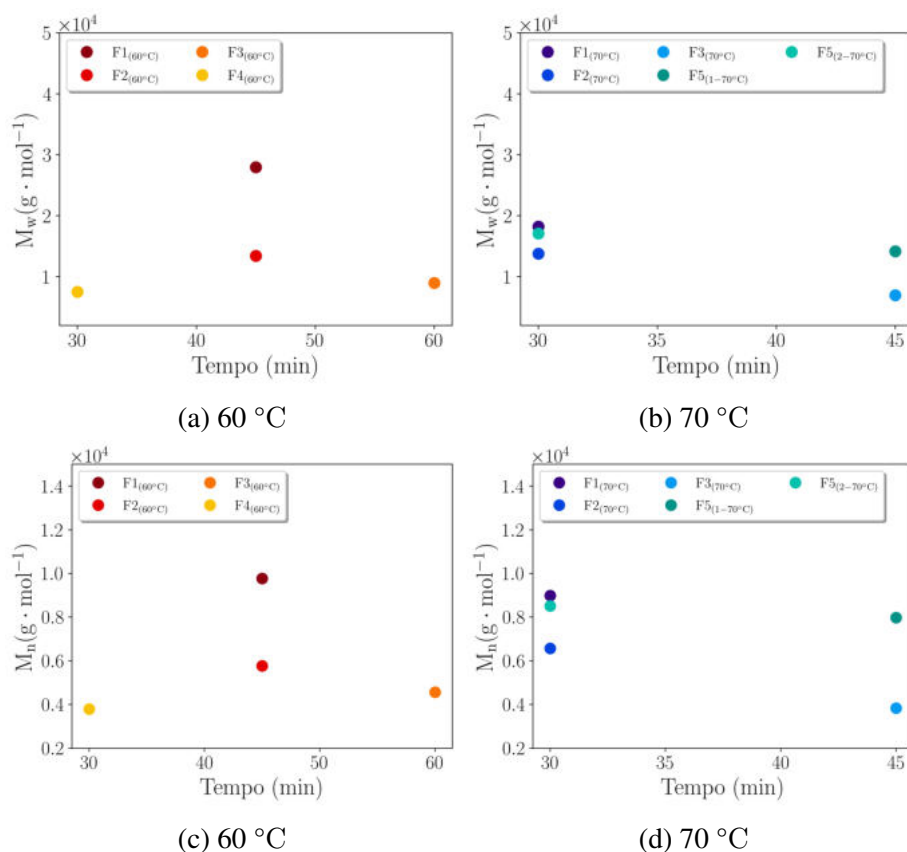


Figura 6.2: Massa molar média numérica e massa molar média mássica do polifarneceno obtido nas diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1.

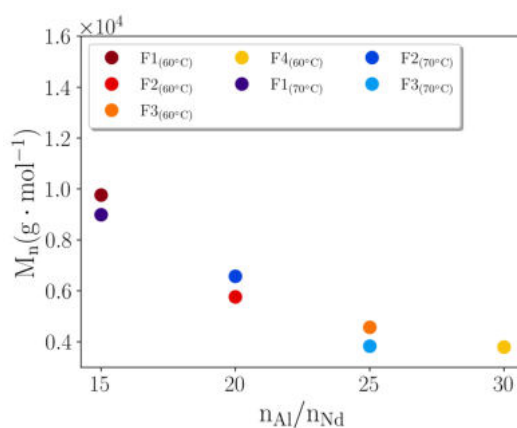


Figura 6.3: Dependência de M_n da razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} . $n_M/n_{Nd} = 150$.

apresentadas na Figura 6.4, em que é possível observar crescimento das massas molares médias mássica e numérica, ao longo do tempo, enquanto o índice de polidispersão é mantido baixo (< 2.0) durante toda a reação. A massa molar média mássica apresenta um valor acima da trajetória esperada, possivelmente em decorrência de erro experimental. Ao final da reação, a conversão de monômero é aproximadamente igual a 100 %.

As distribuições de massa molar medidas a partir das amostras coletadas durante a

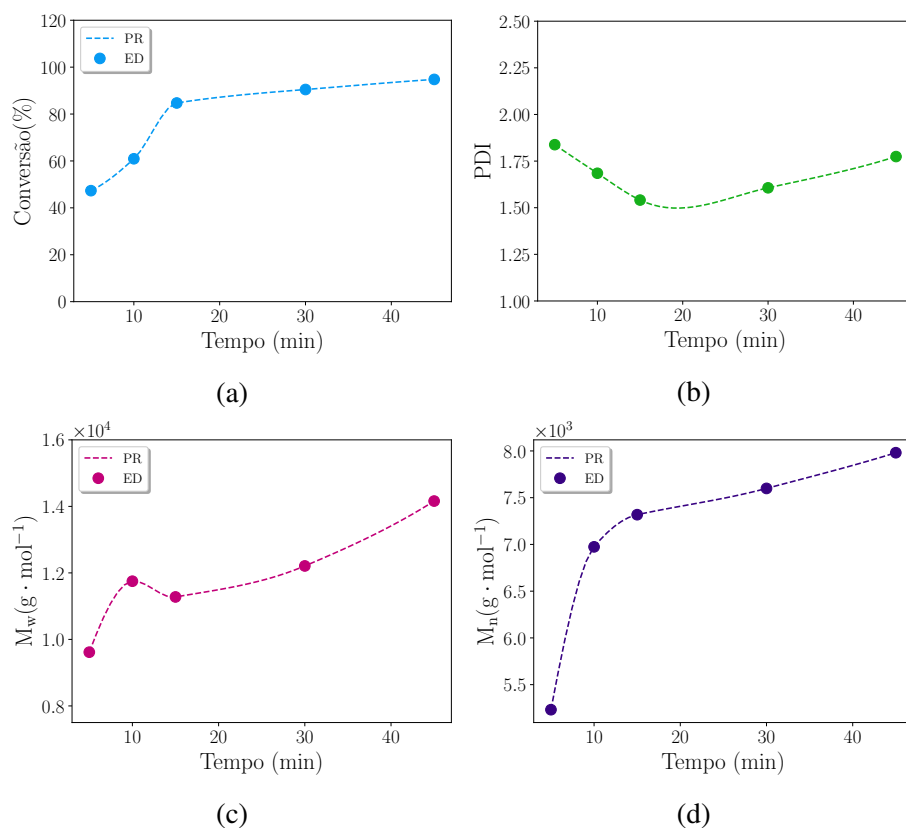


Figura 6.4: Dinâmica da polimerização por coordenação de farneceno do experimento FA₁: (a) conversão de monômero; (b) índice de polidispersão; (c) massa molar média mássica e (d) massa molar média numérica. (PR = regressão polinomial, ED = dado experimental).

polimerização FA₁ são apresentadas na Figura 6.5. É possível notar que o deslocamento da MWD no sentido do crescimento da cadeia é quase imperceptível, à medida em que a reação avança de 10 minutos a 45 minutos, havendo quase uma sobreposição entre as curvas. Este é um comportamento diferente das curvas de MWD obtidas nas polimerizações vivas/controladas, em que se observa deslocamento das curvas para a direita, em decorrência do crescimento linear da massa molar média com a conversão de monômero (DAI *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2013). Além disso, nota-se que, embora as curvas de distribuição de massa molar obtidas da polimerização de farneceno sejam unimodais, são relativamente largas, indicando, mais uma vez, que pode não estar ocorrendo polimerização viva via CCTP, mas tão somente polimerização por coordenação regular.

Conforme discutido em capítulos anteriores, uma forma eficiente de avaliar se a polimerização por coordenação ocorre em regime CCTP é por meio do ajuste da relação linear entre M_n e conversão de monômero, bem como de conversão de monômero ao longo do tempo. Os resultados desses ajustes para a reação FA₁ são apresentados na Figura 6.6, em que se observa que a cinética de primeira ordem representa bem a conversão de monômero, ao passo que a massa molar média numérica não cresce linearmente com a conversão de monômero. Este comportamento está de acordo com o observado nos estudos

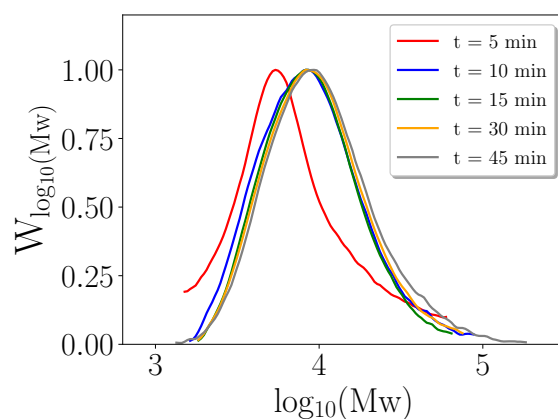


Figura 6.5: Distribuição de massa molar da polimerização por coordenação de farneceno FA₁, ao longo do tempo.

cinéticos das polimerizações de mirceno anteriores, em que se concluiu que o aumento da razão n_M/n_{Nd} e a diminuição da quantidade inicial de neodímio promoveram a geração de efeitos de desativação catalítica e de transferência de cadeia irreversível, desviando a trajetória da polimerização do regime CCTP para polimerização por coordenação comum com um sítio ativo. Tais resultados foram atribuídos à natureza do monômero empregado, que é uma mistura de β -mirceno e seus isômeros, tal como o farneceno, que é composto de uma mistura de β -farneceno e seus isômeros. Além disso, esses monômeros de origem renovável possuem impurezas resultantes de sua origem natural (YAO and TANG, 2013), as quais expõem o meio reacional a efeitos indesejados (BAHENA *et al.*, 2020).

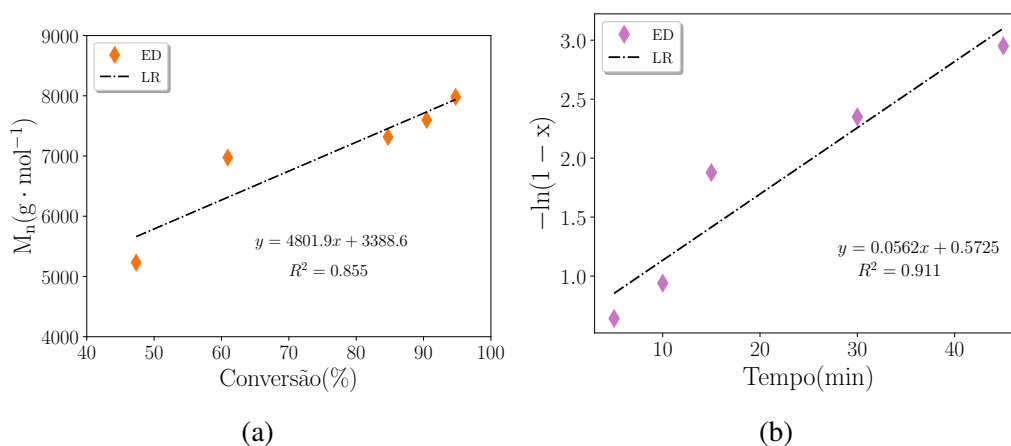


Figura 6.6: Estudo cinético da polimerização por coordenação de farneceno FA₁: (a) dependência de M_n da conversão de monômero e (b) perfil de $\ln(1-x)$ ao longo do tempo. (LR = regressão linear, ED = dado experimental)

Dessa forma, a partir das observações realizadas a respeito das polimerizações por coordenação de farneceno foi possível propor o Modelo IV para descrever essas polimerizações de maneira adequada, e assim estimar os parâmetros cinéticos envolvidos por meio do procedimento de estimação de parâmetro com reconciliação da quantidade de

DIBAH utilizado como agente de transferência de cadeia. Os resultados dessas análises são apresentados na seção a seguir.

6.2.1.1 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

Diante do que foi exposto na seção anterior, pode-se concluir que as polimerizações de farneceno utilizando o sistema catalítico $\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ apresentaram um certo grau de controle sobre a sua trajetória, que pode ser atribuído à transferência de cadeia para o centro ativo do DIBAH, o qual atua também como agente de transferência de cadeia. No entanto, os resultados obtidos não apontam para polimerizações via CCTP, uma vez que em muitos casos o índice de polidispersão atingiu valores superiores a 2.0, e o estudo cinético demonstrou que a massa molar média numérica não cresce linearmente com o aumento da conversão. Segundo destacaram HUSTAD *et al.* (2008), em seu estudo exploratório acerca dos efeitos da reversibilidade da transferência de cadeia em polimerizações por coordenação de olefinas, o índice de polidispersão atinge valores maiores do que 2 quando há rápida transferência de cadeia inicial, levando ao esgotamento da concentração de CTA, o que faz com que as transferências irreversíveis e as terminações de cadeia passem a ser dominantes durante a polimerização.

Logo, neste trabalho, considera-se que as polimerizações de farneceno acontecem conforme regime de polimerização por coordenação típica, apresentando etapa de transferência de cadeia irreversível para o agente de transferência de cadeia, o DIBAH. Em vista disso, o Modelo IV (representado na Tabela 6.2) foi proposto para descrever todas as polimerizações por coordenação de *trans*- β -farneceno apresentadas na Tabela 6.1. Além disso, fez-se a estimativa dos parâmetros referentes às constantes cinéticas das etapas de propagação (Θ_p) e de transferência de cadeia para CTA (Θ_x). A quantidade de DIBAH utilizado como agente de transferência de cadeia foi estimado, por meio de procedimento de reconciliação, conforme explicado anteriormente.

Tabela 6.2: Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização por coordenação de *trans*- β -farneceno.

Iniciação	$C^* + M \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo IV
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightarrow{k_x} P_n + C^*$	

É importante destacar que o aumento na razão n_M/n_{Nd} combinado com a diminuição da quantidade de neodímio provocaram reações indesejadas de desativação catalítica e transferência irreversível nas polimerizações anteriores de β -mirceno; porém, a desativação catalítica não parece ocorrer nas polimerizações de *trans*- β -farneceno, conforme mostram os resultados abaixo. BAHENA *et al.* (2020) também relataram o favorecimento do efeito de desativação catalítica por parte do β -mirceno, em detrimento ao β -farneceno,

ao realizar a polimerização *in situ* desses monômeros, utilizando o mesmo sistema catalítico ternário do presente trabalho ($\text{NdV}_3/\text{DIBAH}/\text{Me}_2\text{SiCl}_2$) com modificadores de superfície de óxido de grafeno. Os autores sugerem que o maior volume estérico da molécula do *trans*- β -farneceno previne o processo de desativação catalítica, o qual é mais pronunciado nas polimerizações conduzidas com β -mirceno, que por sua vez, apresenta menor volume estérico.

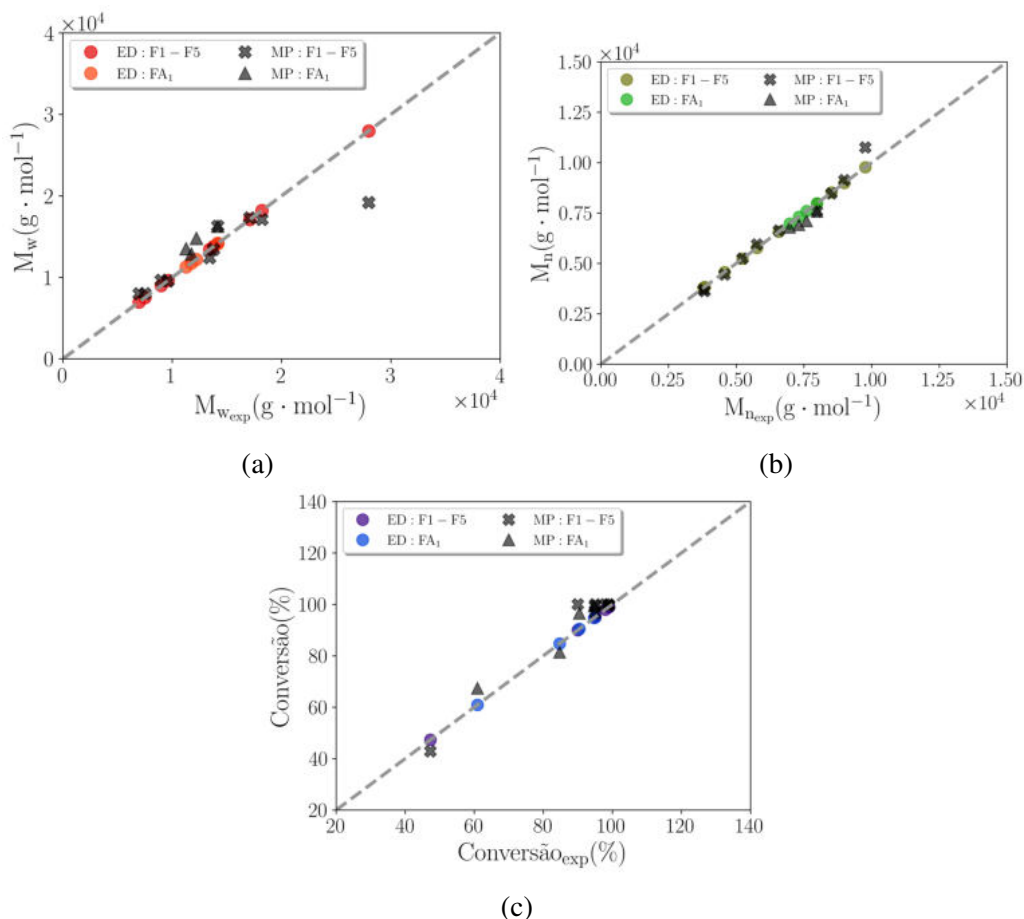


Figura 6.7: Comparação entre valores experimentais e calculados: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar média numérica e (c) conversão de monômero, para as condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1. (MP = predição do modelo)

A Figura 6.7 mostra que o Modelo IV se ajusta bem aos dados experimentais, representando de maneira satisfatória os dados de conversão de monômero e de massas molares médias, em todos os casos, com exceção da massa molar média mássica predita do experimento F1_(60°C), que apresentou um desvio local com relação ao M_w experimental. Os valores de CTA calculados são apresentados na Figura 6.8, em que é possível observar que o valor de CTA calculado é sempre menor do que a quantidade inicial de DIBAH utilizado, como era esperado, pela atuação deste composto também como cocatalisador e agente limpante do meio reacional.

Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 6.3, em que se observa um intervalo de confiança estreito dos parâmetros, bem como baixo valor de correlação parâ-

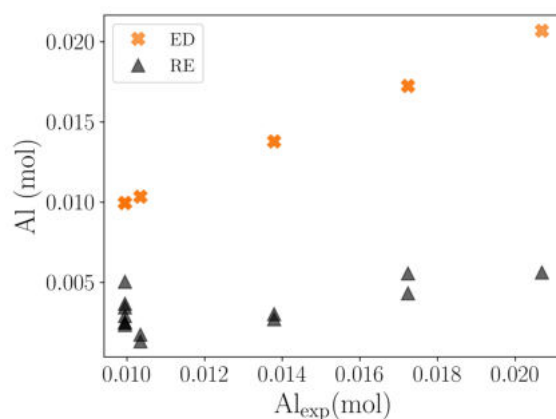


Figura 6.8: Comparação entre concentração de DIBAH experimental e os valores reconciliados de CTA, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1. (ED = dado experimental, RE = reconciliado)

trica, indicando que a estimação foi bem sucedida. A região de confiança dos parâmetros estimados por meio do PSO, utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, é apresentada na Figura 6.9, em que o ponto vermelho representa o valor do parâmetro estimado.

Os valores estimados das constantes k_p e k_x indicam que as etapas de propagação de cadeia e de transferência de cadeia para CTA ocorrem com taxas aproximadamente iguais, dependendo da quantidade de monômero e de DIBAH presentes no meio. Considerando que a concentração inicial de monômero utilizado neste trabalho pode ser até dez vezes maior do que a concentração de DIBAH, o qual ainda participa de reações paralelas de ativação de sítio e de resgate de impurezas, pode-se inferir que, embora a transferência de cadeia ocorra desde o início da polimerização, ela não é suficiente para controlar a reação devido ao esgotamento da concentração de CTA e à consequente predominância da etapa de propagação de cadeia, que fazem com que a reação ocorra como uma polimerização por coordenação típica. Tal comportamento justifica os índices de polidispersão medidos maiores ou iguais a 2.0 em altas conversões e as distribuições de massa molar largas (HUSTAD *et al.*, 2008).

Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.87, estimados das polimerizações por coordenação de β -farneceno realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação	
			Θ_p	Θ_x
Θ_p	6.664	6.663 - 6.665	1.00	-0.17
Θ_x	6.056	6.051 - 6.061	-0.17	1.00

O percentual de DIBAH usado como CTA, dado pela razão entre a concentração de CTA reconciliada e a quantidade experimental inicial de DIBAH, pode ser correlacionado

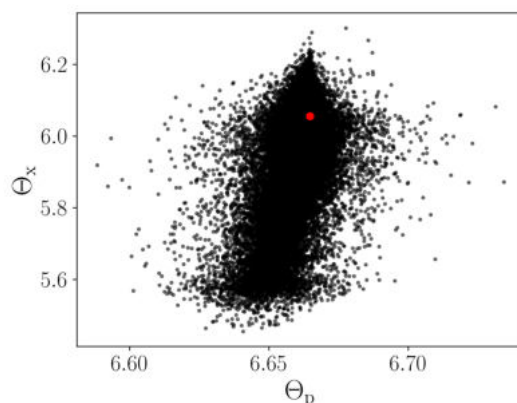


Figura 6.9: Região de confiança para o par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 6.1.

com a razão n_{Al}/n_{Nd} e o valor de n_{Nd} como mostra a Figura 6.10. O aumento da razão n_{Al}/n_{Nd} para uma mesma concentração inicial de Nd (experimentos F1_(60°C) a F4_(60°C)) leva ao aumento da quantidade de alumínio atuando como CTA. Logo, pode-se concluir que, à medida que quantidades adicionais de DIBAH são adicionadas ao meio reacional, frações maiores de DIBAH participam do mecanismo de transferência de cadeia, como esperado, mesmo com a competição entre a reação do CTA e outras reações paralelas. Este resultado está de acordo com o estudo relatado anteriormente sobre a polimerização por transferência de cadeia coordenativa de isopreno e mirceno.

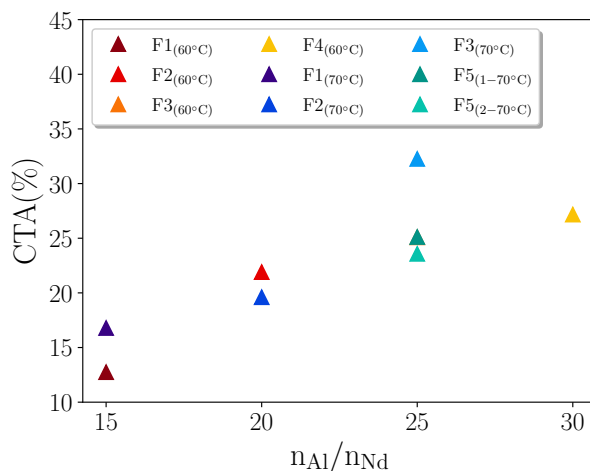


Figura 6.10: Dependência de $CTA(\%)$ da razão n_{Al}/n_{Nd} para diferentes temperaturas e valores de n_{Nd} e n_M/n_{Nd} .

Comparando experimentos com a mesma razão n_{Al}/n_{Nd} (F3_(60°C), F3_(70°C), F5_(1-70°C) e F5_(2-70°C)) na Figura 6.10, é possível observar que a diminuição da quantidade de Nd combinado com o aumento da razão n_M/n_{Nd} leva à diminuição da quantidade reconciliada de alumínio atuando como CTA. Este resultado sugere que quantidades adicionais de monômero combinados com a baixa concentração inicial de neodímio favorecem a etapa do mecanismo de propagação de cadeia, resultando em uma fração menor de alu-

mínio usado como CTA. Esta observação foi corroborada pelas massas molares médias dos polifarnecenos produzidos, apresentados na Figura 6.2. Ao comparar experimentos que ocorrem com mesma temperatura, razão n_{Al}/n_{Nd} e tempo final de reação (experimentos F3_(70°C) e F5_(1-70°C)), percebe-se que o aumento da razão n_M/n_{Nd} combinado com a diminuição da concentração inicial de Nd leva ao aumento das massas molares médias do polímero, mantendo as altas conversões. O efeito inverso foi observado quando excesso de sítio ativo foi adicionado ao meio de reação, promovendo a produção de polímeros com cadeias curtas devido à interação entre os sítios ativos e o monômero livre por iniciação rápida (FAN *et al.*, 2010; REN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012). Este comportamento também está de acordo com o estudo relatado anteriormente sobre a polimerização por transferência de cadeia coordenativa de mirceno.

Na Figura 6.11 estão representadas curvas de distribuição de massa molar medidas e previstas pelo modelo, resolvendo um número suficientemente alto de equações de balanço de massa para cadeias de diferentes tamanhos, para as diferentes condições experimentais utilizadas no presente trabalho. Como pode ser observado na Figura 6.11, as distribuições de massa molar calculadas pelo modelo não representaram as distribuições de massa molar experimentais apropriadamente. Conforme foi discutido em seções anteriores, ainda não está claro o motivo para tais discrepâncias ocorrerem, podendo ser devido a efeitos cinéticos não abordados no modelo cinético simplificado, ou efeitos de caracterização do polímero formado. A análise minuciosa desses aspectos está além do escopo do presente trabalho e deve ser melhor investigado em um futuro trabalho.

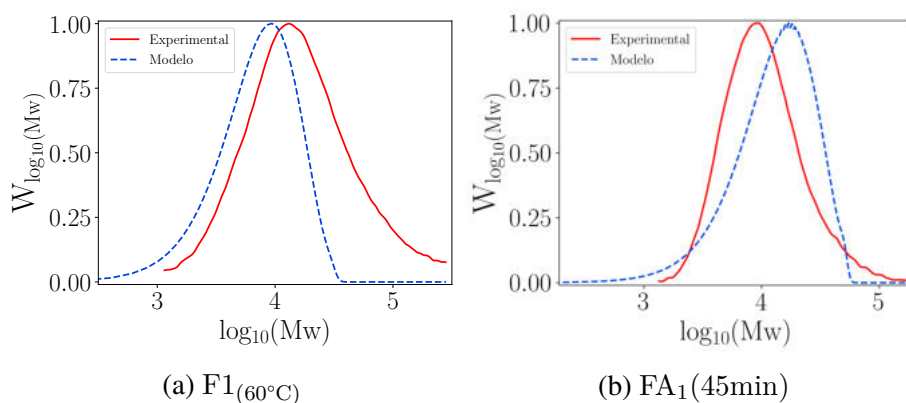


Figura 6.11: Comparação entre distribuição de massa molar experimental e calculada nas condições experimentais: (a) F1_(60°C) e (b) FA₁(45min).

Finalmente, pode-se concluir que o Modelo IV foi capaz de descrever a conversão de monômero e as massas molares médias das amostras de polifarneceno produzidas através da polimerização por coordenação, descrevendo com sucesso as trajetórias dinâmicas das propriedades médias em diferentes condições de reação. Mais uma vez, o modelo simples proposto se mostrou muito robusto, e o método utilizado de reconciliação da quantidade de CTA mostrou-se uma ferramenta poderosa para evitar a descrição de mecanismos com-

plexos das reações paralelas em que o alumínio é envolvido.

6.3 Conclusões Finais

No presente trabalho, foi proposto, pela primeira vez, mecanismo cinético para descrever a polimerização por coordenação de β -farneceno. Os experimentos foram realizados em dois conjuntos. O primeiro conjunto de polimerizações foi realizado inicialmente em diferentes temperaturas (60 e 70 °C), e diferentes quantidades de neodímio (6.89×10^{-4} e 3.98×10^{-4} mol), razões de monômero e sítio ativo (150 e 250), e razões de alumínio e sítio ativo (15, 20, 25 e 30), a fim de analisar as propriedades médias do polímero no final das reações. A segunda série de polimerização foi um estudo cinético realizado na temperatura de 70 °C, quantidade de neodímio de 3.98×10^{-4} , razão de monômero e sítio ativo de 250 e razão de alumínio e sítio ativo de 25, visando observar as trajetórias dinâmicas das propriedades do polímero durante a reação. Em todos os experimentos adotou-se a razão $n_{Cl}/n_{Nd} = 0.5$.

O primeiro conjunto de polimerizações atingiu altas conversões, em todas as diferentes condições experimentais, enquanto as massas molares médias e o índice de polidispersão variaram de acordo com as concentrações iniciais de monômero, alumínio e neodímio empregadas. Nas reações em que a razão n_{Al}/n_{Nd} utilizada foi maior, as massas molares médias diminuíram, bem como o índice de polidispersão, como consequência do efeito controlador do DIBAH que atua como agente de transferência de cadeia. No entanto, em aproximadamente 80 % dos casos o índice de polidispersão foi maior ou igual a 2.0. Por outro lado, o aumento na razão n_M/n_{Nd} , combinado com a diminuição na quantidade inicial de neodímio, gerou polímeros com maiores massas molares médias e índice de polidispersão, em decorrência do favorecimento da etapa de propagação de cadeia, em detrimento à etapa de transferência de cadeia para o CTA. No segundo conjunto de experimentos, também observou-se alta conversão de monômero e aumento progressivo das massas molares médias, enquanto o índice de polidispersão é mantido em valores relativamente baixos. No entanto, observou-se que a relação entre M_n e conversão de monômero foi não-linear, indicando que ocorre transferência de cadeia irreversível para o CTA.

Logo, considerando os altos índices de polidispersão (>2.0) e as características de transferência de cadeia irreversível apontadas, foi proposto o Modelo IV para descrever todos os conjuntos de polimerizações, realizadas em diferentes condições experimentais. Para tanto, as constantes cinéticas k_p e k_x foram estimadas, assim como a quantidade de DIBAH utilizado como agente de transferência de cadeia. O Modelo IV se mostrou capaz de representar as diferentes condições experimentais, e a quantidade de CTA reconciliado foi sempre menor do que a quantidade inicial de DIBAH, conforme era esperado. As constantes cinéticas estimadas mostraram que as etapas de transferência de cadeia para CTA e de propagação podem ocorrer de maneira concomitante, desde o início da reação,

sendo a etapa de transferência de cadeia dependente do esgotamento da quantidade de CTA no meio, o qual leva à predominância da etapa de propagação, conseqüentemente, à perda de controle da reação. Por esse motivo, percebe-se altos índices de polidispersão em maiores conversões e distribuições de massa molar largas.

Finalmente, pode-se concluir que o modelo simples proposto é robusto e representa de forma satisfatória as polimerizações por coordenação de *trans*- β -farneceno realizadas em diferentes condições experimentais, utilizando o sistema catalítico ternário NdV₃/DIBAH/Me₂SiCl₂. Mais uma vez, o procedimento de reconciliação da quantidade de DIBAH utilizado como CTA se mostrou uma ferramenta importante para evitar etapas complexas de modelagem da polimerização deste monômero de origem natural.

Capítulo 7

Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido de Estireno

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos das polimerizações radiculares mediadas por nitróxido de estireno, em diferentes condições experimentais de temperatura e relação TEMPO/INICIADOR. Inicialmente, é feita uma introdução sobre o estado da arte da modelagem das polimerizações de estireno via NMRP. Em seguida, são apresentados os resultados experimentais e simulados obtidos a partir do estudo acerca dessas reações. Os parâmetros cinéticos necessários para simular as reações são estimados. Esses e outros aspectos serão discutidos nas seções a seguir.

7.1 Introdução

Na literatura, existem diversos estudos que avaliam a polimerização de estireno via NMRP em massa (DEVONPORT *et al.*, 1997; FUKUDA *et al.*, 1996; GALHARDO and LONA, 2009; NABIFAR *et al.*, 2009), em solução (BURGUIÈRE *et al.*, 2001; LEFAY *et al.*, 2006; ROSENFELD *et al.*, 2007) e em emulsão (CANO-VALDEZ *et al.*, 2017; ZAPATA-GONZÁLEZ *et al.*, 2011). No que diz respeito à modelagem deste processo, podem ser encontrados diversos trabalhos na literatura que desenvolveram modelos para a polimerização de estireno via NMRP em massa. ROA-LUNA *et al.* (2007) propuseram um modelo, baseado na Teoria do Volume Livre, que considera o efeito do controle da reação por difusão, comparando o desempenho dos iniciadores BPO e AIBN. Os autores concluíram que o efeito de controle da difusão não traz grandes benefícios e que o AIBN permite maiores taxas de polimerização. O efeito de difusão é menos importante por conta de redução dos efeitos associados às taxas de terminação, mais susceptíveis ao efeito gel (ROA-LUNA *et al.*, 2008). ROA-LUNA *et al.* (2008) realizaram experimentos na presença de pré-polímeros de diferentes massas molares, em diferentes proporções e temperaturas, com o objetivo de promover aumento da viscosidade do meio e visua-

lizar mais claramente o possível efeito difusivo na reação. Mais uma vez, chegou-se à conclusão que considerar tal fenômeno na modelagem do processo não traz grandes contribuições, confirmando as observações

No que diz respeito à modelagem da polimerização de estireno via NMRP em solução, existem alguns trabalhos clássicos, como o estudo de ZHANG and RAY (2002a), em que foram desenvolvidos modelos para descrever a homopolimerização e copolimerização via NMRP e via RAFT de estireno e acrilato de butila em solução, em processos com diferentes regimes de operação: batelada, semi-batelada e CSTR. Os estudos validaram os modelos com dados experimentais. Os autores também avaliaram a influência de variáveis operacionais como a relação $[\text{TEMPO}]/[\text{INICIADOR}]$, a temperatura, a presença de iniciador e o tempo de residência no sistema. Neste trabalho, mostrou-se que é possível provocar um efeito indutivo no sistema reacional (baixa taxa de reação) quando se adiciona excesso de TEMPO. Provou-se também a existência da iniciação térmica nesse sistema a altas temperaturas e a influência do modo de operação do reator sobre as propriedades do polímero formado. Tendo em vista esta última observação, os autores deram continuidade ao estudo, em um reator tubular, a fim de avaliar sob que condições este tipo de reator pode ser melhor candidato para conduzir reações via NMRP, uma vez que já se tem conhecimento do potencial deste tipo de operação para alcançar alto nível de produção (ZHANG and RAY, 2002b). ZHANG and RAY (2002b) avaliaram ainda a homopolimerização e a copolimerização em blocos de estireno e acrilato de butila, variando o tipo de operação e a conformação dos reatores. Observou-se que é possível produzir copolímero uniforme com baixo PDI, alimentando o monômero mais reativo em diferentes estágios do reator tubular.

ASTEASUAIN *et al.* (2011) também desenvolveram um modelo matemático para a homopolimerização e a copolimerização de estireno, AMS e MMA via NMRP, em solução, em reator tubular, cuja operação com alimentação lateral possibilitou a produção de polímeros com diferentes estruturas e propriedades. O modelo em estado estacionário foi capaz de reproduzir as distribuições de massas molares e de composição do copolímero medidas experimentalmente. Para descrever a MWD, utilizou-se a técnica da função de geratriz de probabilidades (em inglês, *probability generating functions*, pgf), a qual se baseia na transformação das infinitas equações de balanço de massa para o domínio da pgf, obtendo-se um sistema mais simples de equações e que descreve a transformada pgf da distribuição (ASTEASUAIN and BRANDOLIN, 2010).

LEME (2015) também estudou a homopolimerização e a copolimerização em solução de estireno, AMS e MMA em reator tubular, variando os modos de alimentação do comonômero, tendo sido comprovada a importância deste tipo de operação do reator tubular para produzir polímeros com características previamente determinadas. A autora também destacou que a presença de AMS na etapa principal de formação das cadeias vivas inibe a copolimerização, pois este composto, junto ao TEMPO, gera espécies estáveis, cujo acú-

mulo provoca o efeito do radical persistente no meio reacional. Em contrapartida, a adição de MMA não gerou mudanças tão significativas quanto a adição de AMS no comportamento do sistema. A fim de solucionar este problema do radical persistente, adicionou-se um segundo iniciador, com tempo de meia-vida mais longo, com o objetivo de diminuir a razão $[\text{TEMPO}]/[\text{INICIADOR}]$ e assim deslocar o equilíbrio para a formação de radicais ativos. Neste trabalho, ainda foram desenvolvidos modelos da homopolimerização e da copolimerização de estireno, AMS e MMA e alguns parâmetros foram estimados, tendo sido comprovado que muitos parâmetros da literatura não se adequavam ao referido sistema. Por fim, obtiveram polímeros com altas conversões e baixos PDI, além de copolímeros em blocos, comprovando a eficiência da operação deste tipo de reação em reator tubular.

Em particular, alguns poucos trabalhos realizaram a estimativa das constantes cinéticas das etapas de captura e descaptura da polimerização de estireno via NMRP, em massa, utilizando aproximação linear para o cálculo da conversão de monômero (FUKUDA *et al.*, 1996; GRESZTA and MATYJASZEWSKI, 1996). Até onde se sabe, apenas BECKWITH *et al.* (1992) realizaram a estimativa dos parâmetros cinéticos da Equação de Arrhenius para as constantes k_{cap} e k_{uncap} , porém, os autores utilizaram outro tipo de alcóxamina neste estudo, o 1,3,3-tetrametil-isoindolino-2-óxido (TMIO). LEME (2015), por outro lado, realizou a estimativa do fator de correção dessas constantes disponíveis na literatura.

Logo, no presente trabalho, faz-se, pela primeira vez, um estudo rigoroso acerca da estimativa dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius reparametrizada das constantes cinéticas referentes às etapas de captura e descaptura do radical polimérico, que ocorrem na polimerização de estireno via NMRP, em solução. São mostrados, também, alguns resultados comparativos entre o modelo e dados experimentais da polimerização de estireno via NMRP, em diferentes condições de temperatura e relação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$. As propriedades comparadas foram a conversão, obtida experimentalmente por gravimetria, e a distribuição de massa molar, obtida experimentalmente por meio de análise feita em GPC.

7.2 Resultados e Discussão

7.2.1 Análise da influência das variáveis na polimerização de estireno via NMRP

Polimerizações de estireno em solução via NMRP foram realizadas mudando a concentração inicial de agente controlador e a temperatura da reação, como mostra a Tabela 7.1. As condições experimentais adotadas neste trabalho foram baseadas no trabalho de LEME (2015), em que a autora obteve poliestireno com conversão aproximadamente igual a 60 % e PDI igual a 1.2, em 6 h de reação, ao realizar a polimerização de estireno em solu-

ção de tolueno (80/20 m/m) via NMRP, em batelada, utilizando como agente controlador o TEMPO e como iniciador o BPO, com razão molar $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$, na temperatura de 135 °C. Diante das boas propriedades alcançadas pela autora, os valores de concentrações iniciais foram adotados, bem como a temperatura. Porém, tendo em vista a influência da relação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, apontada por ZHANG and RAY (2002a), sobre o mecanismo cinético e, conseqüentemente, sobre as propriedades do produto final, decidiu-se variar esta relação a fim de averiguar essa influência experimentalmente, e também para fins de estimação dos parâmetros cinéticos da etapa de captura por TEMPO. Além disso, ZHANG and RAY (2002a) também apontaram a influência da temperatura sobre a polimerização de estireno via NMRP, tendo observado aumentos consideráveis na conversão, que passou de aproximadamente 30 % para 70 %, ao aumentar a temperatura de reação de 115 °C para 135 °C. Os autores atribuem este efeito ao fato do estireno sofrer iniciação térmica, mesmo em polimerização controlada, quando esta é feita em altas temperaturas. Com isso, o presente trabalho também variou a temperatura do sistema, pretendendo estudar o efeito da variação da temperatura sobre o sistema, além de fazê-lo para efeito de estimação de parâmetros cinéticos.

Tabela 7.1: Condições experimentais das homopolimerizações de estireno via NMRP em solução de tolueno (80/20 m/m). ($V = 24 \text{ mL}$)

Experimento	Estireno (mol L^{-1})	Tolueno (mol L^{-1})	BPO (mol L^{-1})	$[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	Temperatura (°C)
ST _{120-1.6}	6.57	1.86	0.005	1.6	120
ST _{120-1.8}	6.57	1.86	0.005	1.8	120
ST _{120-2.0}	6.57	1.86	0.005	2.0	120
ST _{125-1.6}	6.57	1.86	0.005	1.6	125
ST _{125-1.8}	6.57	1.86	0.005	1.8	125
ST _{125-2.0}	6.57	1.86	0.005	2.0	125
ST _{135-1.6}	6.57	1.86	0.005	1.6	135
ST _{135-1.8}	6.57	1.86	0.005	1.8	135
ST _{135-2.0}	6.57	1.86	0.005	2.0	135

Avaliando o comportamento dos perfis da Figura 7.1, nota-se que, para as três relações $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, aumentar a temperatura da reação gera um aumento na conversão do sistema, o que já era esperado, haja vista que a maior temperatura gera mais radicais vivos, devido à iniciação térmica do monômero. Essa diferença fica evidente para ambos os casos de $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$, e para a reação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$ apenas com relação à temperatura de 135 °C, pois para os casos de 120 e 125 °C o comportamento foi aproximadamente o mesmo. Comparando os resultados para uma mesma temperatura, variando-se a relação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, observa-se que quanto maior essa relação, maior o efeito indutivo sobre a conversão, o que já era previsto, uma vez que o excesso de TEMPO captura os radicais vivos e gera

um atraso na taxa de polimerização do estireno.

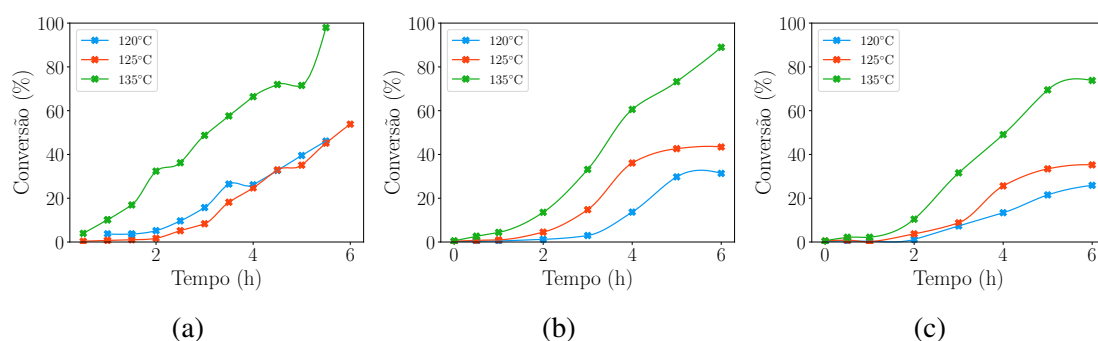


Figura 7.1: Conversão de monômero obtida a partir das polimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições da Tabela 7.1: (a) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$

ZHANG and RAY (2002a) obtiveram resultados com comportamentos parecidos aos observados neste trabalho, ao variar a temperatura de 115 °C a 125°C e 135°C, observando um aumento da conversão de, aproximadamente, 30 % (a 115 °C) para 45 % (a 125 °C) e 70 % (a 135 °C) na polimerização de estireno via NMRP utilizando relação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.1$. Ao aumentar esta relação para $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.3$, mantendo a temperatura de 125 °C, os autores observaram uma diminuição na conversão de aproximadamente 45 % para aproximadamente 25 %. Além disso, os autores observaram um período de indução provocado pelo excesso de nitróxido adicionado, havendo um atraso considerável na inicialização da polimerização, em que se observou baixa conversão de monômero por um período de até 2 h. Tais fatos corroboram os resultados experimentais obtidos neste trabalho, variando-se as condições da polimerização controlada de estireno via NMRP.

Na Figura 7.2 são apresentadas as massas molares médias numérica e mássica do poliestireno obtido, nas diferentes condições experimentais, ao longo da reação, bem como os índices de polidispersão. Como pode ser observado, as massas molares médias crescem ao longo do tempo, ao mesmo tempo em que o índice de polidispersão é mantido sempre baixo (< 1.6), como é esperado das reações controladas utilizando o agente de captura TEMPO. Ao comparar as massas molares médias do poliestireno obtido utilizando diferentes razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ em uma mesma temperatura, observa-se o efeito controlador do excesso de nitróxido sobre o crescimento da cadeia polimérica, representado pelos menores valores de massas molares médias. É importante destacar que a reação $\text{ST}_{135-2.0}$, embora utilize maior razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, apresentou maior índice de polidispersão. Este é um resultado inesperado, tendo em vista que o excesso de nitróxido contribui para o maior controle da reação. Finalmente, analisando os resultados obtidos, conclui-se que as reações de estireno via NMRP em solução de tolueno, conduzidas a 135 °C e com relação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$ resultaram em melhores resultados de conversão (98 %), sem comprometer o controle do processo, permitindo

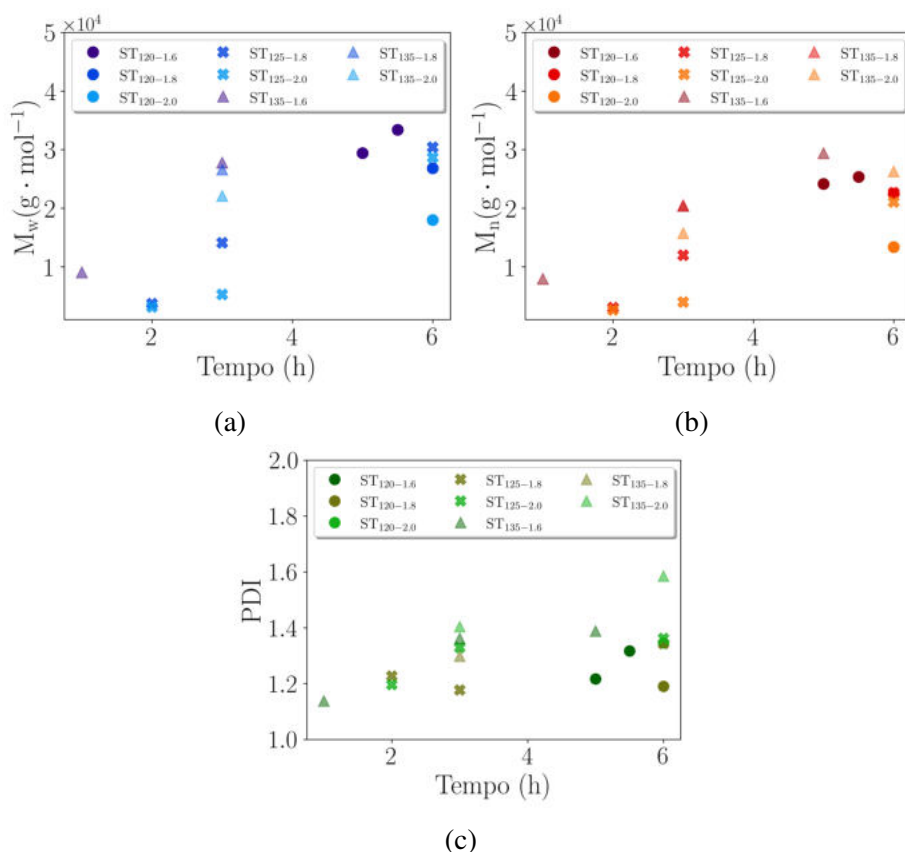


Figura 7.2: Dados medidos das polymerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições da Tabela 7.1: (a) massa molar média mássica; (b) massa molar numérica e (c) índice de polidispersão.

obter baixos índices de polidispersão (1.39).

Como já foi discutido, uma forma de avaliar o possível comportamento vivo das reações é por meio da observação do comportamento linear de $-\ln(1-x)$ ao longo do tempo e M_n pela conversão de monômero. Devido à pouca disponibilidade de dados de massa molar, apenas as curvas $-\ln(1-x)$ ao longo do tempo foram traçadas na Figura 7.3.

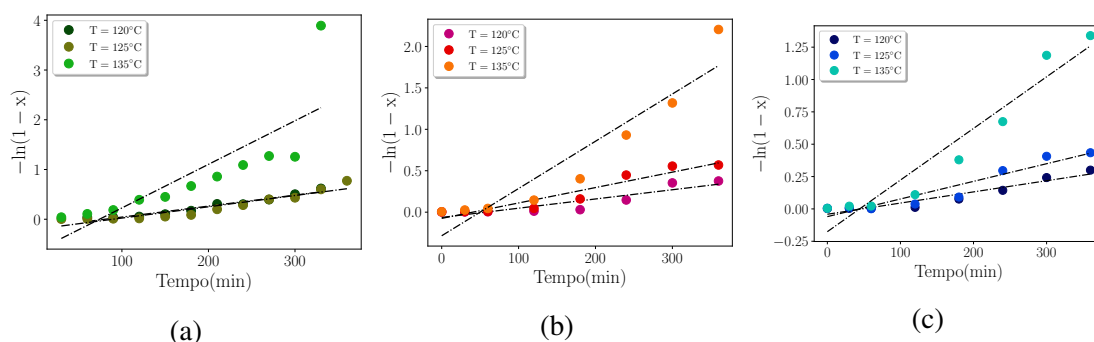


Figura 7.3: Perfil de $-\ln(1-x)$ ao longo do tempo para as polymerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições da Tabela 7.1: (a) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$

A Figura 7.3 mostra que a cinética de primeira ordem descreve, de maneira aproxi-

mada, o consumo de estireno nas polimerizações controladas utilizando nitróxido, nas diferentes razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, quando a temperatura reacional foi igual a 120 °C e 125 °C. Nas reações em que a temperatura foi igual a 135 °C, a relação $-\ln(1 - x)$ não se comporta de maneira linear, evidenciando a ocorrência de terminação de cadeia ir-reversível (NUYKEN, 2006). Logo, pode-se concluir que as polimerizações de estireno via NMRP ocorrem de forma controlada, sem evidência de polimerização viva. Por esse motivo, o modelo proposto para descrever as polimerizações de estireno via NMRP (Modelo V) compreende mecanismos cinéticos responsáveis por desviar as polimerizações do caráter vivo, tais como terminação de cadeia e transferência de cadeia irreversível. Mais detalhes sobre o modelo e a comparação entre os resultados preditos e os dados experimentais são abordados na seção a seguir.

7.2.1.1 Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

O Modelo V proposto para descrever a homopolimerização de estireno via NMRP considera como etapas mecanísticas a iniciação por decomposição do iniciador, iniciação térmica de estireno, propagação de cadeia, transferência de cadeia para monômero, transferência de cadeia para o agente controlador nitróxido e terminação de cadeia por combinação. Tais mecanismos cinéticos são comumente considerados na modelagem das polimerizações controladas de estireno, utilizando como agente controlador o nitróxido (BUTTÉ *et al.*, 1999; LEME, 2015; ZHANG and RAY, 2002a,b). Os parâmetros cinéticos foram estimados, conforme mostra a Tabela 7.3, a partir dos valores de referência das constantes cinéticas encontradas na literatura, apresentadas na Tabela 7.2. Desta forma, é possível avaliar o ajuste do modelo aos dados experimentais da polimerização de estireno via NMRP, sob diferentes temperaturas e relação $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$.

Tabela 7.2: Parâmetros cinéticos de referência da homopolimerização de estireno via NMRP ($R = 1.987 \text{ cal g mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Parâmetros cinéticos	Unidade	Referência
$k_d^0 = 1.7 \times 10^{15} \exp(-30000/RT)$	s^{-1}	ZHANG and RAY (2002a)
$k_i^0 = 2.19 \times 10^5 \exp(-27440.47/RT)$	$\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	ZHANG and RAY (2002a)
$k_p^0 = 1.302 \times 10^9 \exp(-7759.23/RT)$	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	MATTI (2010)
$k_{tm}^0 = 8.5792 \times 10^8 \exp(-13585/RT)$	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	MATTI (2010)
$k_{tc}^0 = 1.7 \times 10^9 \exp(-2268/RT)$	$\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	MELO <i>et al.</i> (2014)

A Figura 7.4 mostra a comparação entre os valores de conversão de monômero e massas molares médias preditos pelo modelo, utilizando os parâmetros estimados, e os dados experimentais. Nota-se que o Modelo V (apresentado na Tabela 7.3) representa os dados experimentais de maneira satisfatório, nas diferentes condições experimentais,

apresentando apenas alguns desvios locais. Para tanto, fez-se a estimação dos parâmetros apresentados na Tabela 7.4.

Tabela 7.3: Mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização radicalar de estireno mediada por nitróxido.

Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{k_d} 2R_0$	
Iniciação térmica	$3M \xrightarrow{k_i} 2R_0$	
Iniciação de cadeia	$M + R_0 \xrightarrow{k_1} R_1$	
Propagação de cadeia	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}$	Modelo V
Transferência de cadeia para estireno	$R_n + M \xrightarrow{k_{tm}} R_1 + P_n$	
Transferência de cadeia para CTA	$R_n + X \xrightleftharpoons[k_{uncap}]{k_{cap}} D_n$	
Terminação por combinação	$R_n + R_m \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$	

Conforme explicado anteriormente, é possível encontrar na literatura os parâmetros cinéticos das etapas de iniciação térmica, propagação de cadeia, transferência de cadeia para monômero e terminação por combinação das polimerizações via radicais livres envolvendo estireno. No entanto, alguns desses parâmetros estão profundamente relacionados ao aparato experimental utilizado, de tal forma que é necessário realizar a estimação de um fator de correção do fator pré-exponencial das constantes de referência. Além disso, os parâmetros referentes às etapas de captura e descaptura das cadeias vivas de estireno são bastante escassos. Conforme mencionado anteriormente, até onde se sabe, na literatura existem disponíveis apenas os parâmetros cinéticos obtidos por GRESZTA and MATYJASZEWSKI (1996) e FUKUDA *et al.* (1996), os quais realizaram a estimação utilizando dados de polimerização em massa, e BECKWITH *et al.* (1992), que realizaram a estimação dos parâmetros cinéticos k_{cap} e k_{uncap} , utilizando como alcoxiamina o TMIO. Com isso, é fácil inferir que esses parâmetros não necessariamente devem ser aplicáveis ao sistema estudado, fazendo-se necessário estimar novos parâmetros cinéticos.

Inicialmente, fez-se a estimação do fator de correção da constante cinética de terminação de cadeia por combinação (Θ_{tc}) junto aos demais parâmetros. No entanto, este parâmetro estimado apresentou valor aproximadamente igual a zero, com intervalo de confiança incluindo o zero, de tal forma que $10^{\Theta_{tc}} \approx 1$. Por esse motivo, utilizou-se o valor de k_{tc}^0 direto, e procedeu-se a estimação dos demais parâmetros, como mostra a Tabela 7.4.

Além dos fatores de correção e dos parâmetros cinéticos, fez-se também a estimação do fator de eficiência do iniciador (f), o qual representa a fração de radicais produzidos na reação de homólise do iniciador que inicia cadeias poliméricas (ODIAN, 2004). O valor de f é geralmente menor do que um, devido a reações de desperdício, e varia entre 0.5 e 0.6 para o caso do BPO (ZHANG and RAY, 2002a).

Os valores dos parâmetros estimados e seus intervalos de confiança são mostrados na

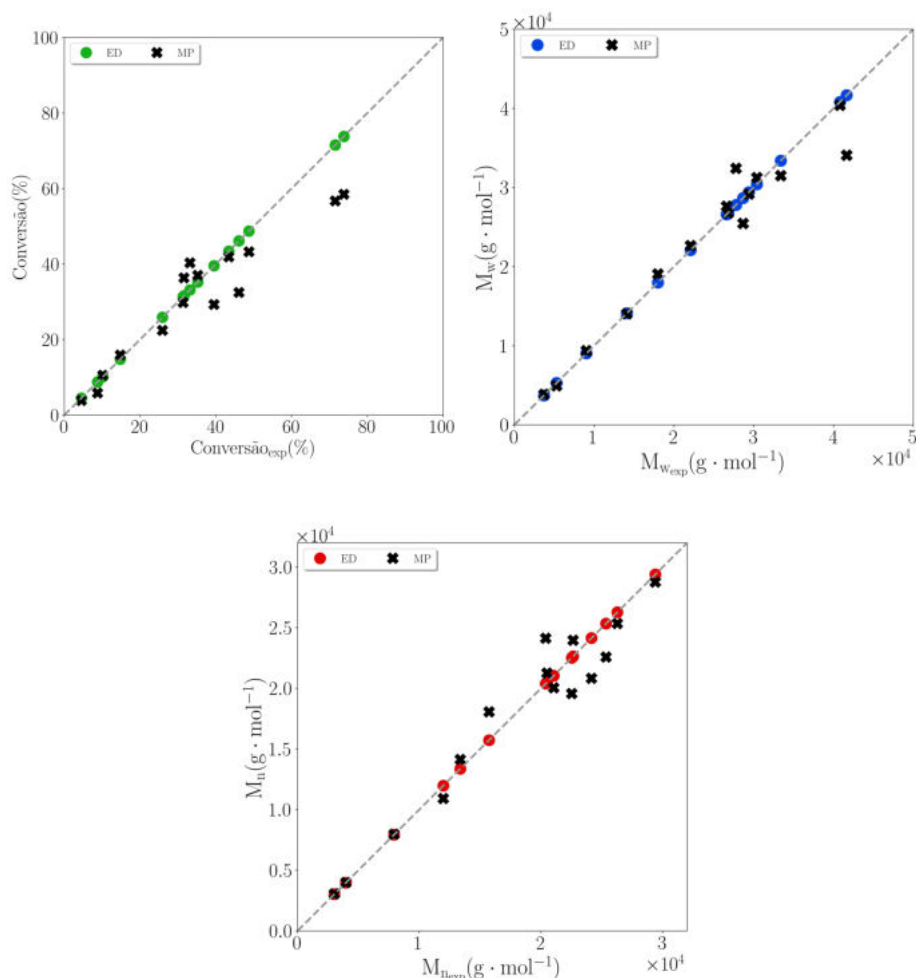


Figura 7.4: Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais apresentadas na Tabela 7.1. (MP = previsões do modelo, ED = dado experimental).

Tabela 7.4: Parâmetros cinéticos, conforme Equações 3.83 e 3.88, estimados para as homopolimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança
η_{cap}	14.77	14.73 - 14.82
ϕ_{cap}	141.81	138.28 - 148.35
η_{uncap}	-5.91	-5.96 - -5.86
ϕ_{uncap}	94.56	91.34 - 97.78
Θ_i	0.557	0.554 - 0.559
Θ_p	-1.905	-1.909 - -1.901
Θ_{tm}	-1.62	-1.63 - -1.61
f	0.569	0.567 - 0.571

Tabela 7.4, em que nota-se que os parâmetros são significativos, apresentando um intervalo de confiança estreito em todos os casos. Os parâmetros cinéticos de captura e descap-

tura estimados neste trabalho a 120 °C ($k_{cap} = 2.5 \times 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{uncap} = 1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e $k_{eq} = k_{uncap}/k_{cap} = 6.6 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) apresentaram valores discrepantes dos valores estimados por GRESZTA and MATYJASZEWSKI (1996) ($k_{cap} = 8 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{uncap} = 8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $k_{eq} = 1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$), na mesma temperatura. Da mesma forma, FUKUDA *et al.* (1996) estimaram o valor da constante de equilíbrio ($k_{eq} = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$), a 125 °C, algumas ordens de grandeza inferior ao valor estimado neste trabalho na mesma temperatura ($k_{eq} = 1.03 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$). Os referidos autores realizaram estimação baseando-se em dados de polimerização de estireno via NMRP em massa. Portanto, é evidente a importância de realizar o procedimento de estimação de parâmetros para as reações realizadas nas condições experimentais adotadas neste trabalho.

A matriz de correlação paramétrica é apresentada na Tabela 7.5, segundo a qual os parâmetros possuem baixa correlação, com exceção dos parâmetros η_{cap} e η_{uncap} , e Θ_p e Θ_{tm} , os quais possuem correlação igual a 0.97 entre si, indicando que não é possível identificar com clareza os diferentes efeitos provocados por estes parâmetros no comportamento do modelo (SCHWAAB and PINTO, 2007b). Tal comportamento pode ser atribuído tanto ao desenho experimental simples adotado neste trabalho, quanto à natureza do modelo proposto. As regiões de confiança dos parâmetros estimados por meio do PSO, utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, são apresentadas na Figura 7.5.

Tabela 7.5: Matriz de correlação dos parâmetros cinéticos estimados para as homopolimerizações de estireno via NMRP realizadas nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.

Matriz de correlação paramétrica								
	η_{cap}	ϕ_{cap}	η_{uncap}	ϕ_{uncap}	Θ_i	Θ_p	Θ_{tm}	f
η_{cap}	1.00	0.54	0.97	0.69	0.016	0.33	0.35	-0.13
ϕ_{cap}	0.54	1.00	0.45	0.88	-0.09	-0.09	-0.11	0.25
η_{uncap}	0.97	0.45	1.00	0.67	0.08	0.36	0.38	-0.25
ϕ_{uncap}	0.69	0.88	0.67	1.00	0.10	0.07	0.08	-0.08
Θ_i	0.01	-0.09	0.08	0.10	1.00	-0.27	-0.15	-0.83
Θ_p	0.34	-0.09	0.36	0.07	-0.27	1.00	0.97	-0.25
Θ_{tm}	0.35	-0.11	0.38	0.08	-0.14	0.97	1.00	-0.35
f	-0.13	0.25	-0.25	-0.08	-0.83	-0.25	-0.35	1.00

Foram realizadas simulações utilizando o modelo proposto por este trabalho e os parâmetros cinéticos estimados, a fim de descrever a trajetória dinâmica da conversão de monômero e a distribuição de massa molar do poliestireno obtido nas diferentes condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.

As Figuras 7.6 a 7.8 exibem a comparação entre a conversão de monômero e as curvas de distribuição de massas molares calculadas e os respectivos dados experimentais. Para além do que já foi discutido na seção anterior a respeito do comportamento

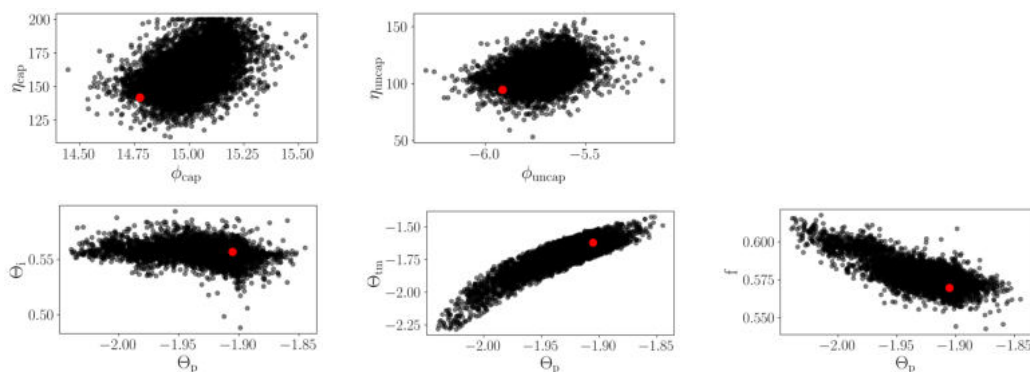


Figura 7.5: Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas condições experimentais apresentadas na Tabela 7.1.

da conversão de monômero e das massas molares médias obtidas nas diferentes razões $[TEMPO]_0/[BPO]_0$ e temperatura, as Figuras 7.6 a 7.8 mostram que o Modelo V apresenta boa aderência aos dados experimentais, nas diferentes condições apresentadas na Tabela 7.1, apresentando alguns desvios na conversão de monômero, conforme discutido anteriormente. É importante salientar que, embora os dados de conversão tenham sido coletados a cada 30 min de reação, no procedimento de estimação foram utilizadas apenas as conversões coletadas nos tempos em que as massas molares também foram medidas. Espera-se que a inclusão de mais medidas de conversão de monômero e de massas molares possa melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais, em trabalhos futuros.

No que concerne às distribuições de massas molares, o modelo foi capaz de representar as MWD obtidas experimentalmente de forma bastante satisfatória, especialmente para as temperaturas de 100 °C e 120 °C, em que se observa uma excelente aderência das curvas previstas pelo modelo às curvas experimentais. Para as simulações realizadas considerando a temperatura de 135 °C, o resultado mais relevante observado nas curvas de distribuição de massa molar, nas diferentes razões $[TEMPO]_0/[BPO]_0$, diz respeito ao desvio das curvas simuladas com relação à curva obtida pelo GPC. Em todos os casos, o modelo calcula uma curva de MWD mais estreita em relação à curva experimental, e ligeiramente deslocada para a esquerda no caso em que $[TEMPO]_0/[BPO]_0 = 2.0$. A MWD mais estreita prevista pelo modelo acontece porque a temperatura elevada favorece a etapa de captura em detrimento à etapa de descaptura, fazendo com que mais radicais vivos se tornem dormentes, e assim o crescimento da cadeia seja controlado. Além disso, o procedimento de obtenção das curvas de distribuição experimentais possui erros inerentes.

7.3 Conclusões Finais

No presente trabalho, foi proposto mecanismo cinético para descrever a polimerização de estireno via NMRP. Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas

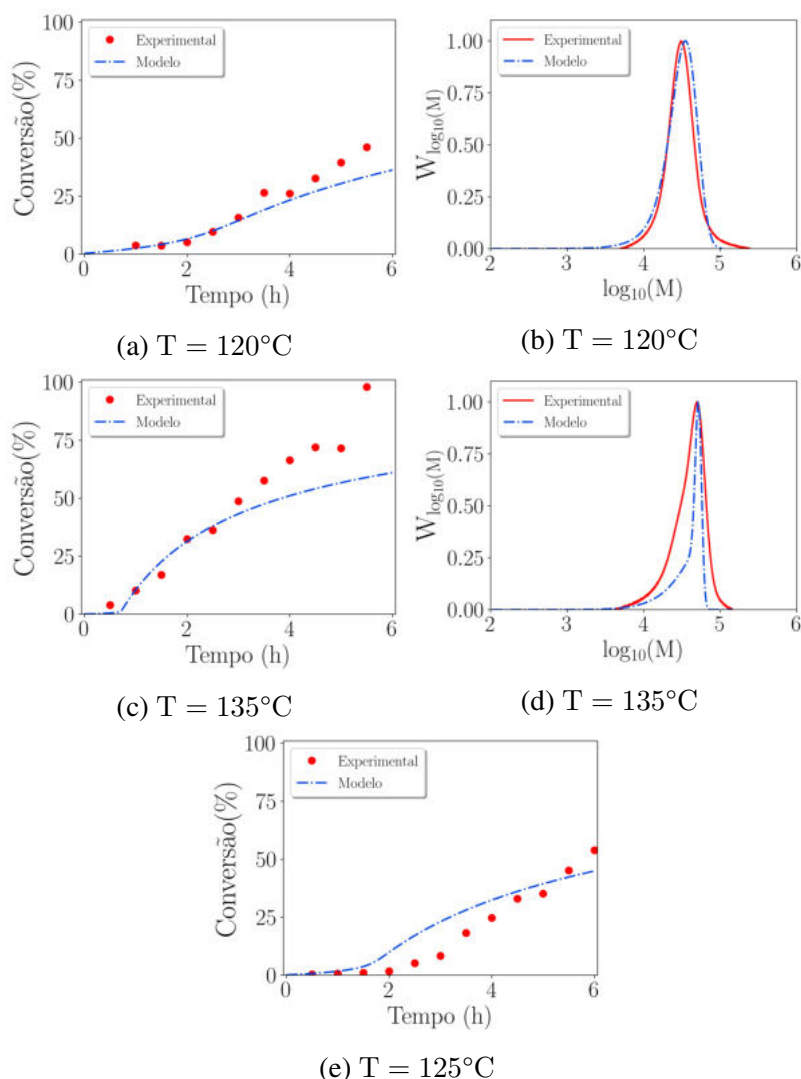


Figura 7.6: Comparação entre valores preditos pelo modelo e dados experimentais da conversão de monômero e distribuição de massa molar, para os experimentos em que $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$.

(120, 125 e 135 °C), e diferentes razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ (1.6, 1.8 e 2.0), a fim de analisar as propriedades médias do polímero durante a reação.

Os resultados experimentais mostraram que o aumento na razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ promove maior controle da reação, diminuindo o índice de polidispersão. No entanto, o excesso de agente controlador no meio reacional provoca a diminuição na taxa de polimerização, em decorrência do efeito indutivo. Por esse motivo, a reação conduzida na temperatura de 135 °C e razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$ apresentou melhores propriedades, como elevada conversão de monômero (98 %) ao mesmo tempo em que a polimerização se manteve controlada ($\text{PDI} = 1.39$). Conforme era esperado das reações via NMRP de estireno, o aumento na temperatura reacional promove a propagação da cadeia, bem como a iniciação térmica deste monômero.

A partir dos dados experimentais, foi realizada a estimação dos fatores de correção dos

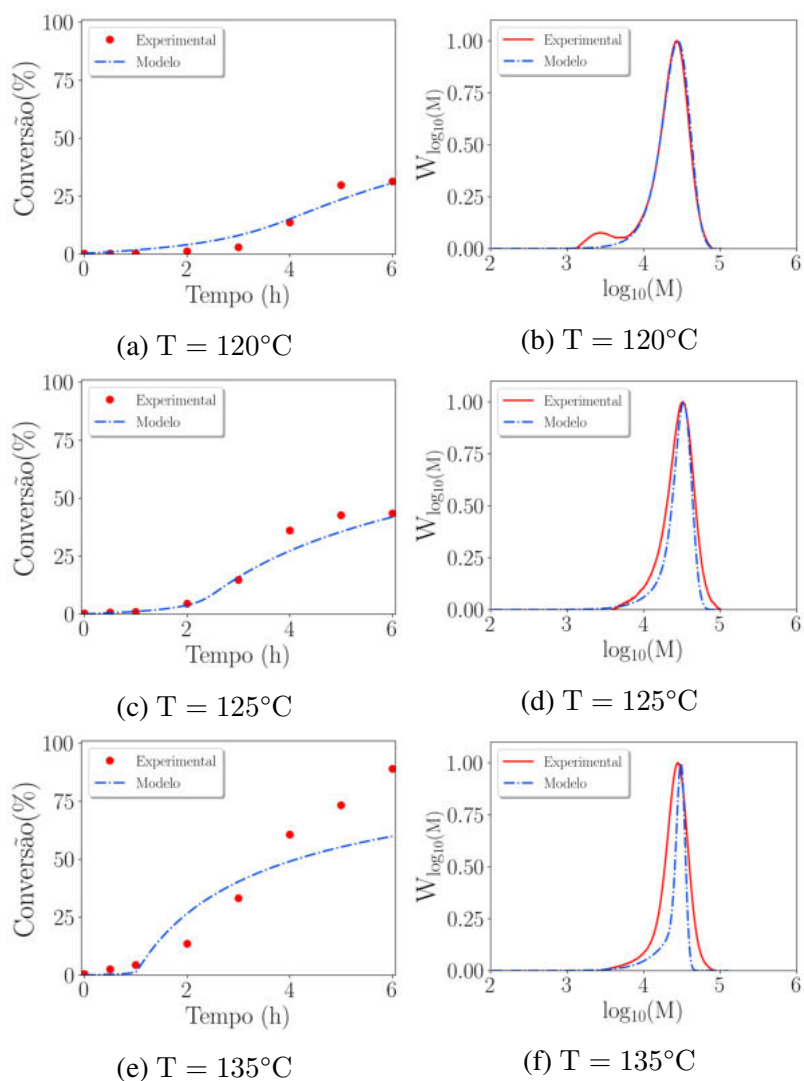


Figura 7.7: Comparação entre valores preditos pelo modelo e dados experimentais da conversão de monômero e distribuição de massa molar, para os experimentos em que $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$.

parâmetros cinéticos, bem como o fator de eficiência do iniciador e as constantes cinéticas da equação reparametrizada das etapas de captura e descaptura dos radicais poliméricos. Os parâmetros estimados foram significativos, e o Modelo V descreveu de forma bastante satisfatória as trajetórias das propriedades do poliestireno obtido, nas diferentes condições experimentais.

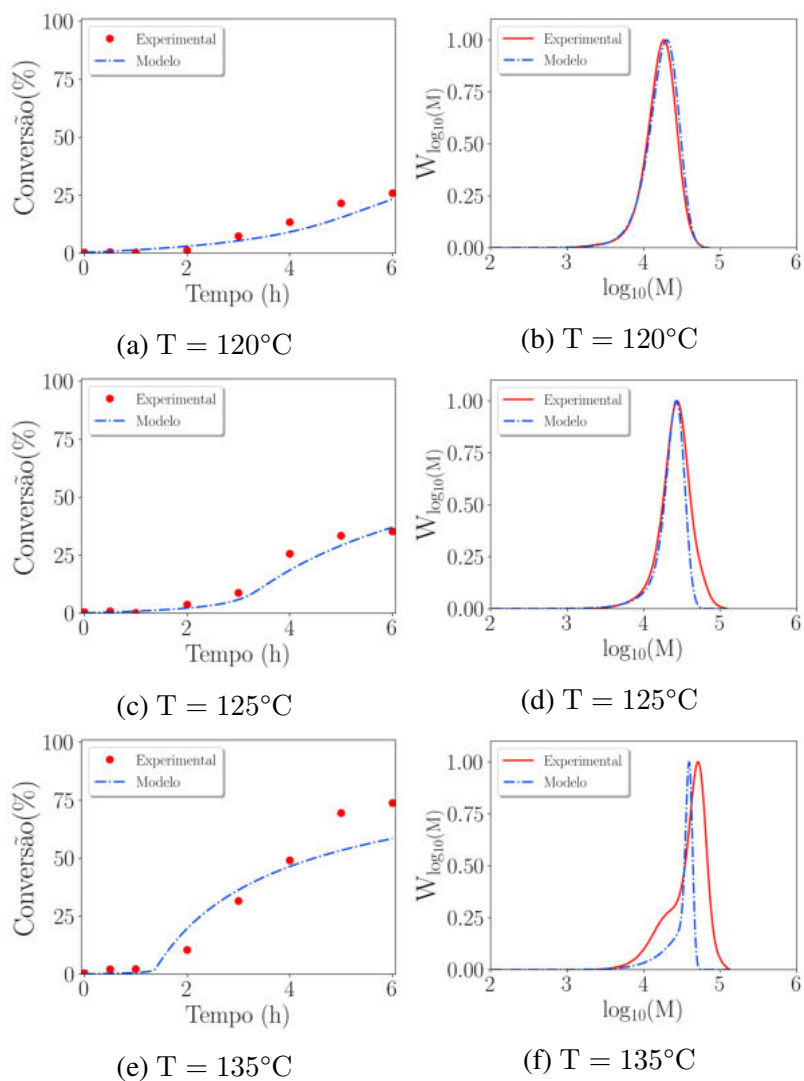


Figura 7.8: Comparação entre valores preditos pelo modelo e dados experimentais da conversão de monômero e distribuição de massa molar, para os experimentos em que $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$.

Capítulo 8

Polimerização Radicalar de β -mirceno e Copolimerização de β -mirceno e Estireno

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos das homopolimerizações de β -mirceno, via radicais livres e via NMRP, em diferentes condições experimentais de temperatura, presença de iniciador e relação TEMPO/INICIADOR. Além disso, são avaliados os resultados obtidos das copolimerizações de β -mirceno e estireno, via radicais livres e via NMRP. Inicialmente, é feita uma breve introdução sobre o estado da arte das homopolimerizações de mirceno via radicais livres e NMRP, e das copolimerizações de mirceno e estireno via radicais livres e NMRP. Em seguida, são apresentados os resultados experimentais obtidos das polimerizações realizadas em diferentes condições de temperatura e de razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$. Ademais, neste capítulo propõe-se um modelo baseado na abordagem de pseudo-homopolimerização para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres. As propriedades médias do copolímero calculadas a partir do modelo são comparadas aos dados experimentais, utilizando-se parâmetros cinéticos que também foram estimados. Esses e outros aspectos serão discutidos nas seções a seguir.

8.1 Introdução

Na literatura, existem trabalhos que estudam a homopolimerização de β -mirceno e a copolimerização de mirceno e estireno em massa (TRUMBO, 1993), em emulsão (CHOI and RITTER, 2007; SARKAR and BHOWMICK, 2016b) e por coordenação (GEORGES *et al.*, 2014a; NADDEO *et al.*, 2017). No que diz respeito à polimerização controlada de mirceno, em massa, HILSCHMANN and KALI (2015) desenvolveram o primeiro trabalho que estudou a homopolimerização de mirceno e a copolimerização de mirceno e

estireno via RAFT, em que se produziu copolímero em bloco com baixo índice de polidispersão, sob o regime de polimerização viva. BAUER *et al.* (2017) também produziram polimirceno via RAFT usando agentes de transferência de cadeia e iniciadores diferentes, em diferentes temperaturas, tendo observado polimerização viva em todos os sistemas, representado pelo aumento linear da massa molar com a conversão e os baixos índices de polidispersão obtidos. MÉTAFIOT *et al.* (2017) foram os primeiros a fazerem polimerização de mirceno via NMRP em massa, utilizando SG1 como a alcoxiamina controladora da reação, obtendo polimirceno com baixo índice de polidispersão, o qual foi utilizado como macroiniciador para a copolimerização com estireno e com metacrilato de glicidila, também via NMRP (MÉTAFIOT *et al.*, 2018). Finalmente, MÉTAFIOT *et al.* (2019) realizaram a copolimerização de mirceno e IBOMA via NMRP em massa e em solução, utilizando como alcoxiamina controladora também o SG1 funcionalizada, obtendo copolímero com baixo índice de polidispersão e crescimento linear da massa molar média numérica em relação à conversão de monômero. Os copolímeros MY-IBOMA produzidos foram utilizados como macroiniciadores em reações de extensão de cadeia utilizando mirceno, IBOMA e estireno.

Apesar desses trabalhos contribuírem para o entendimento das polimerizações de mirceno, que envolvem o agente controlador de nitróxido (NMRP) e as copolimerizações de mirceno e estireno, em massa, não são registrados na literatura estudos que avaliem a utilização de TEMPO como alcoxiamina controladora da reação, avaliando o efeito da razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ sobre a reação. Além disso, não existem trabalhos que descrevam a copolimerização de estireno e mirceno, via radicais livres, por meio de modelo cinético. Neste contexto, o presente trabalho realiza, pela primeira vez, uma investigação acerca do uso do TEMPO como agente controlador das polimerizações de mirceno e copolimerizações de mirceno e estireno, em massa, e propõe um modelo cinético para descrever a copolimerização de mirceno e estireno via radicais livres. Os parâmetros cinéticos da copolimerização de estireno e mirceno são, pela primeira vez, estimados e avaliados, e os valores preditos pelo modelo são comparados aos dados experimentais.

8.2 Resultados e Discussão

8.2.1 Homopolimerização Radicalar de β -Mirceno

Foram realizadas polimerizações de β -mirceno em massa, em diferentes temperaturas (100, 120 e 135 °C), com e sem iniciador, a fim de avaliar se este monômero está sujeito à iniciação térmica, e comparar o efeito que a adição de iniciador provoca no meio, bem como o efeito do aumento da temperatura. As condições experimentais adotadas são apresentadas na Tabela 8.1.

Os dados de conversão de monômero, obtidos nas diferentes condições experimentais

Tabela 8.1: Condições experimentais das homopolimerizações de β -mirceno em massa via radicais livres ($V = 18 \text{ mL}$, $\text{BPO} = 0.5 \text{ \% m/m}$).

Experimento	β -mirceno (mol)	BPO (mol)	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
MY ₁₀₀	1.05×10^{-1}	-	100
MY ₁₂₀	1.05×10^{-1}	-	120
MY ₁₃₅	1.05×10^{-1}	-	135
MY _{100i}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	100
MY _{120i}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	120
MY _{135i}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	135

da Tabela 8.1, são apresentados na Figura 8.1, em que pode-se perceber que o mirceno foi capaz de polimerizar mesmo na ausência de iniciador, chegando a alcançar alta conversão ($\approx 60 \text{ \%}$), na temperatura mais elevada de $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamento era esperado pois, segundo RUNCKEL and GOLDBLATT (1946), β -mirceno apresenta elevada reatividade, podendo sofrer polimerização espontaneamente, até mesmo durante sua estocagem. Por esse motivo, é necessário estocar este monômero sob baixa temperatura e em presença de inibidor.

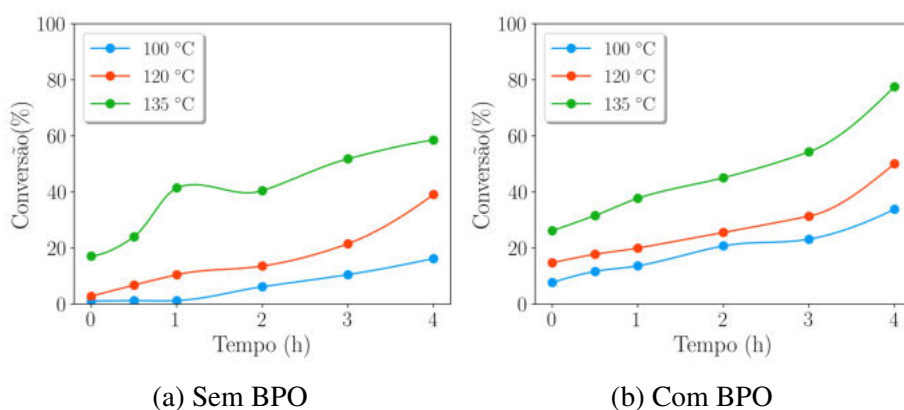


Figura 8.1: Perfis de conversão de monômero ao longo do tempo obtidos nas polimerizações de β -mirceno em massa, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 8.1.

No que diz respeito à influência da temperatura nas polimerizações de mirceno, observando a Figura 8.1, nota-se que o aumento na temperatura reacional levou ao aumento na conversão de monômero, uma vez que a iniciação térmica é favorecida pelo aquecimento do sistema reacional. Da mesma forma, a adição de iniciador ao meio reacional promoveu o aumento na conversão, pois a decomposição deste composto gera ainda mais radicais vivos poliméricos acarretando, portanto, no aumento da incorporação de monômero à cadeia polimérica viva. A presença de BPO aumenta consideravelmente a conversão, que chega a alcançar valor próximo a 80 \% na temperatura de $135 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

As polimerizações apresentadas na Tabela 8.1 foram realizadas utilizando β -mirceno

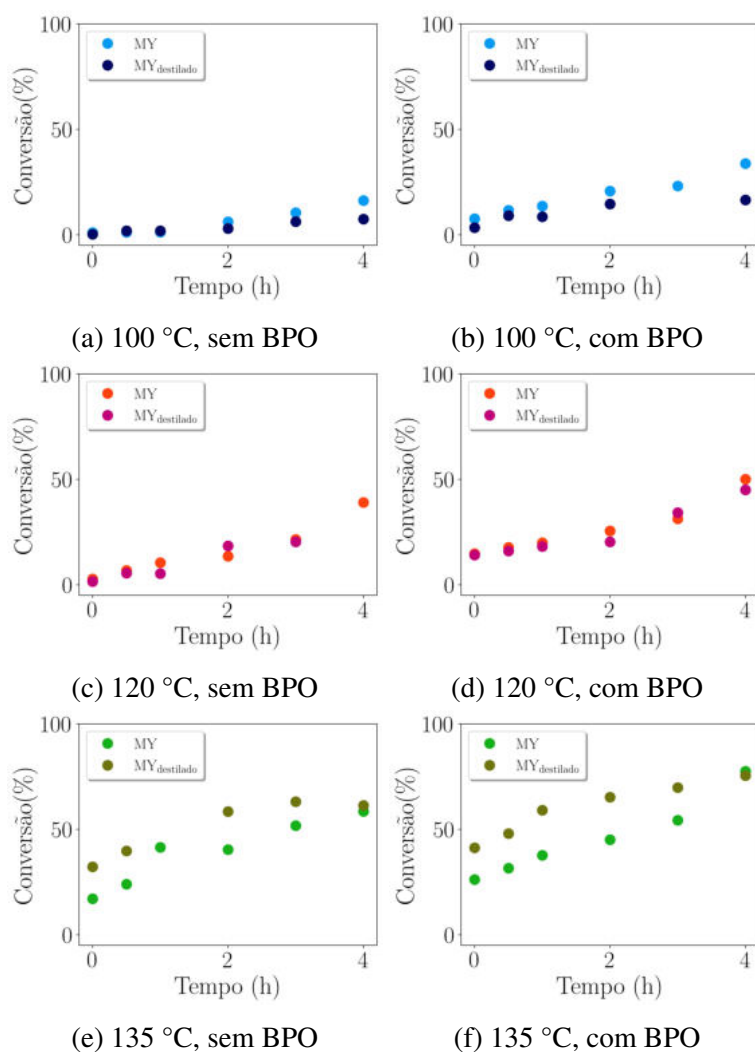


Figura 8.2: Comparação entre os perfis de conversão de monômero obtidos nas polimerizações de β -mirceno via radicais livres, nas condições experimentais apresentadas na Tabela 8.1. (MY = β -mirceno usado conforme recebido, MY_{destilado} = β -mirceno destilado)

conforme adquirido da Sigma Aldrich, com concentração mássica menor do que 0.2 % de α -tocoferol, o estabilizante químico empregado para inibir a polimerização espontânea deste monômero altamente reativo. Como pode ser observado na Figura 8.1, as polimerizações apresentaram elevada conversão, mesmo com a presença do estabilizante. Para efeito de comparação, foram realizadas polimerizações nas mesmas condições apresentadas na Tabela 8.1, agora utilizando β -mirceno destilado na presença de sódio, e os resultados são apresentados na Figura 8.2. Como pode ser observado, a destilação do mirceno não apresentou efeito significativo na conversão de monômero, nas elevadas temperaturas adotadas. Por esse motivo, todas as polimerizações via radicais livres envolvendo o mirceno, apresentadas neste capítulo, foram realizadas utilizando o mirceno como foi adquirido. Por outro lado, vale ressaltar que este mesmo comportamento não é esperado nas polimerizações por coordenação, pois neste caso utiliza-se sistemas catalíticos sensíveis

aos estabilizantes e misturas de isômeros presentes neste monômero, bem como a outras impurezas (BAHENA *et al.*, 2020).

8.2.2 Copolimerização Radicalar de β -mirceno e Estireno

Na literatura, o único registro de copolimerização em massa de β -mirceno e estireno diz respeito ao trabalho de TRUMBO (1993), que avaliou a reatividade deste monômero em relação a outros comonômeros além de estireno, tais como metacrilato de metila e p-fluoroestireno. A maior parte das copolimerizações de mirceno e estireno presentes na literatura são conduzidas utilizando sistemas catalíticos (GEORGES *et al.*, 2014a; NADDEO *et al.*, 2017) e agentes controladores em polimerizações vivas/controladas (HILSCHMANN and KALI, 2015; MÉTAFIOT *et al.*, 2017, 2018, 2019). Alguns autores avaliaram a copolimerização de estireno e mirceno em emulsão (CHOI and RITTER, 2007; JOHANSON *et al.*, 1948), com destaque para SARKAR and BHOWMICK (2016b), que testaram diferentes proporções em massa de estireno/mirceno (10/90, 30/70, 50/50, 70/30 e 90/10) para a copolimerização em emulsão desse sistema, tendo obtido borracha com maior potencial de aplicação como substituinte da SBR, ao utilizar a proporção 70/30, depois de 20 h de reação e depois de vulcanizada.

Logo, tendo em vista a escassez de estudos sobre a copolimerização de mirceno e estireno em massa e em solução, no presente trabalho adotou-se a proporção 70/30 (m/m) de estireno/mirceno, para as copolimerizações desses monômeros via radicais livres, em solução e em massa, baseando-se nos resultados obtidos por SARKAR and BHOWMICK (2016b). Devido também à escassez de informações sobre a copolimerização de mirceno e estireno em solução, adotou-se inicialmente a proporção de monômero/solvente igual a 60/40 m/m. No entanto, vale destacar que faz-se necessário avaliar em trabalhos futuros o efeito de diferentes proporções dos comonômeros e do percentual de sólidos no andamento da reação.

Uma vez tendo estabelecido a relação mássica entre os monômeros, a escolha das temperaturas se deu também considerando os reagentes envolvidos no meio. Sabe-se que o estireno polimeriza em solução sob alta temperatura (ZHANG and RAY, 2002a,b), diferentemente de β -mirceno, que polimeriza espontaneamente, mesmo em temperatura ambiente (RUNCKEL and GOLDBLATT, 1946). Além disso, é sabido que agentes de controle baseados em TEMPO possuem elevada energia de ativação, necessitando assim de maiores temperaturas para utiliza-los (120 °C a 130 °C) (MÉTAFIOT *et al.*, 2018). Por esses motivos, escolheu-se uma alta faixa de temperatura para as reações de copolimerização de estireno e mirceno em solução e em massa (100 °C, 120 °C e 135 °C).

Uma outra análise feita experimentalmente foi a influência da presença do iniciador no comportamento do sistema e no produto final obtido, pretendo-se observar o efeito da iniciação térmica dos monômeros no desenrolar da reação. Com isso, são estabelecidas

todas as condições experimentais das copolimerizações de estireno e mirceno em solução sem iniciador (ST/MY_{S-135}) e com iniciador (ST/MY_{S-135i}); bem como as condições experimentais das copolimerizações de estireno e mirceno em massa em diferentes temperaturas sem iniciador (ST/MY_{M-100}, ST/MY_{M-120} e ST/MY_{M-135}) e com iniciador (ST/MY_{M-100i}, ST/MY_{M-120i} e ST/MY_{M-135i}), apresentadas na Tabela 8.2.

Tabela 8.2: Condições experimentais das copolimerizações de estireno e β -mirceno em massa e em solução de tolueno (40/60 m/m). ($V = 18$ mL, $[ST]_0/[MY]_0 = 70/30$ m/m e $t = 4$ horas).

Experimento	Estireno (mol L ⁻¹)	Mirceno (mol L ⁻¹)	Tolueno (mol L ⁻¹)	BPO (mol L ⁻¹)	Temperatura (°C)
ST/MY _{S-135}	2.34	0.77	5.67	-	135
ST/MY _{S-135i}	2.34	0.77	5.67	0.005	135
ST/MY _{M-100}	5.86	1.92	-	-	100
ST/MY _{M-120}	5.86	1.92	-	-	120
ST/MY _{M-135}	5.86	1.92	-	-	135
ST/MY _{M-100i}	5.86	1.92	-	0.013	100
ST/MY _{M-120i}	5.86	1.92	-	0.013	120
ST/MY _{M-135i}	5.86	1.92	-	0.013	135

8.2.2.1 Copolimerização em solução

Na Figura 8.3 e na Tabela 8.3 são apresentados os resultados de gravimetria e GPC da reação de copolimerização de estireno e mirceno em solução de tolueno, a 135 °C, com e sem BPO. Pode-se observar na Figura 8.3 que a reação com BPO obteve maior conversão do que a reação sem BPO, o que já era esperado, pelo efeito da geração de mais radicais poliméricos vivos na presença de BPO. Com relação às massas molares médias e à distribuição de massas molares, nota-se que ambos os casos, com e sem BPO, apresentam pico de distribuição aproximadamente no mesmo local, o que significa dizer que a presença de BPO não afetou significativamente os valores médios da curva, embora a tenha tornado mais larga e tenha contribuído para que a massa molar média numérica seja menor. Esse efeito é provavelmente devido à geração de diferentes populações de radicais, provenientes da decomposição do iniciador e da iniciação térmica espontânea dos monômeros envolvidos.

Embora a reação de copolimerização em solução tenha permitido obter resultados de conversão interessantes (acima de 80 % com BPO), o aspecto do polímero formado não pareceu interessante para futuras aplicações como substituinte de butadieno para formação da borracha SBR, pois sua textura se mostrou bastante líquida e muito pouco viscosa. Este comportamento pode ser decorrente de possível transferência de cadeia para o solvente. É preciso fazer análises mais precisas sobre as características morfológicas e reológicas desse copolímero formado em solução, bem como realizar experimentos

Tabela 8.3: Massas molares médias e índice de polidispersão dos copolímeros de estireno e β -mirceno obtidos nas polimerizações em solução.

Experimento	Tempo (min)	M_w (g mol ⁻¹)	M_n (g mol ⁻¹)	PDI
ST/MY _{S-135}	120	75605	31609	2.39
	180	88184	40834	2.16
ST/MY _{S-135i}	60	66453	22836	2.91
	180	84013	27298	3.08

em diferentes condições. Porém, de antemão, decidiu-se prosseguir com as reações de copolimerização em massa, cujo poli(ST-co-MY) formado apresentou aspectos melhor ajustados à aplicação pretendida para o polímero. Porém, é importante ressaltar que, a despeito da não funcionalidade do copolímero proveniente da reação em solução para este trabalho, este polímero pode ter potencial de aplicação como um aditivo ou mesmo como agente adesivo em outros processos.

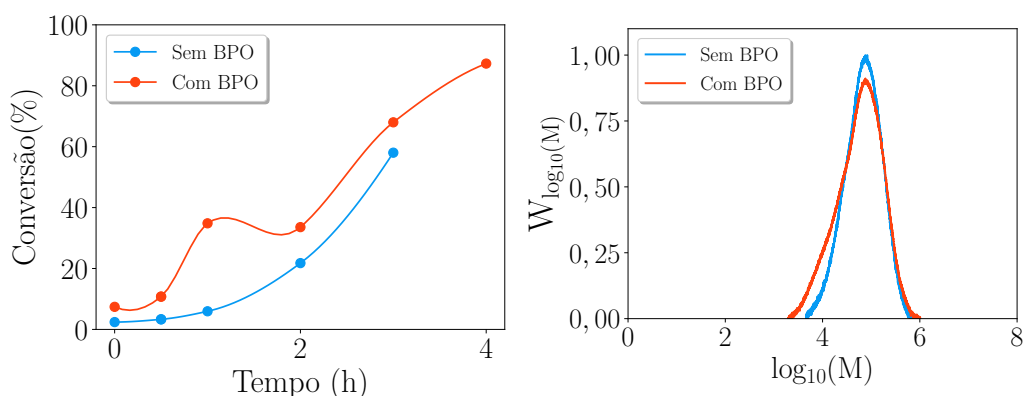


Figura 8.3: Conversão de monômero e distribuição de massa molar das copolimerizações de estireno e β -mirceno em solução.

8.2.2.2 Copolimerização em massa

Os resultados da copolimerização de estireno e mirceno em massa, sem e com BPO, são apresentados na Figura 8.4, em que é possível observar mais uma vez o efeito da iniciação térmica evidenciado pela maior conversão com o aumento da temperatura, em ambos os casos, bem como a ocorrência da polimerização mesmo sem a utilização do iniciador. Ainda, é evidente a contribuição da presença de iniciador para que a conversão de monômero atinja valores mais altos, nas diferentes temperaturas, se comparado ao caso sem iniciador.

No que diz respeito às distribuições de massas molares, a Figura 8.4 mostra que a presença de iniciador gera curvas de distribuição mais largas, em decorrência da contribuição do iniciador para a geração de radicais poliméricos em tempos diferentes dos

radicais provenientes da iniciação térmica, conforme foi comentado anteriormente. Além disso, a Figura 8.4 mostra que as polimerizações sem presença de iniciador produziram polimirceno com maiores massas molares médias, representado pelo deslocamento das curvas de distribuição de massa molar para a direita em relação às curvas do polimirceno obtido nas reações com iniciador. Este comportamento pode ser atribuído à maior predominância da etapa de iniciação de cadeia, que gera radicais poliméricos com menor comprimento de cadeia, em decorrência da combinação das etapas de iniciação térmica e de decomposição do iniciador, ao passo que nas polimerizações sem iniciador os radicais são formados apenas por iniciação térmica, de tal forma que a etapa de propagação se torna preponderante.

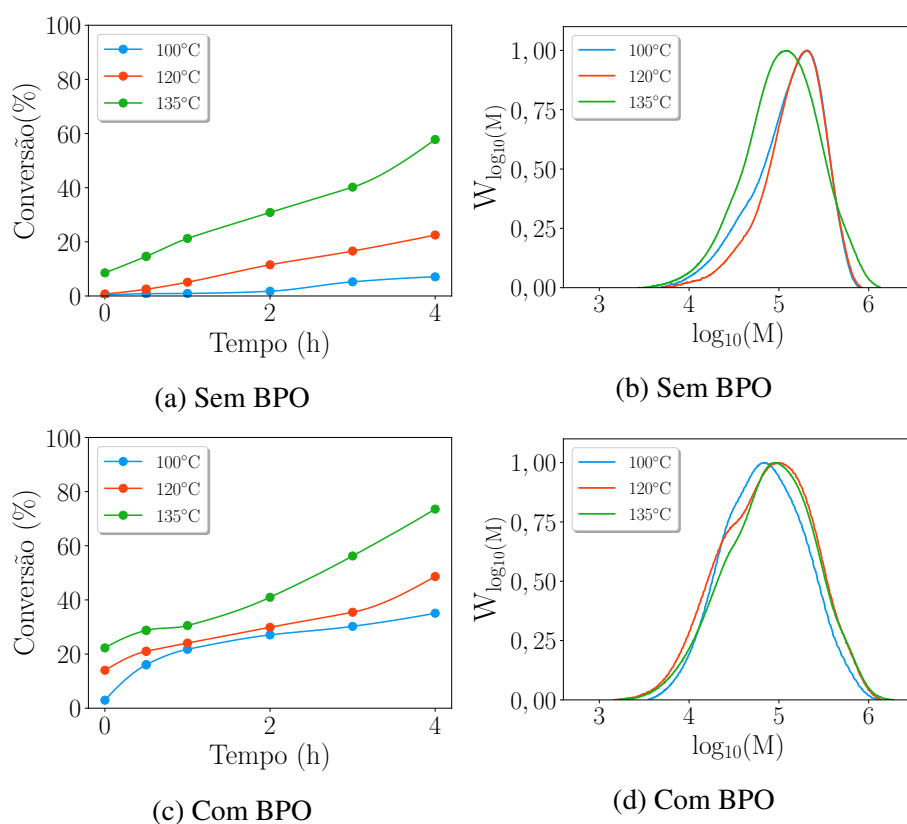


Figura 8.4: Perfis de conversão de monômero e distribuições de massa molar no tempo final das copolimerizações de estireno e β -mirceno em massa: (a,b) sem iniciador e (c,d) com iniciador.

A Figura 8.5, na sua coluna direita, também evidencia as massas molares médias maiores das polimerizações sem iniciador, comparadas às reações com iniciador. Além disso, a figura também enfatiza as observações feitas a respeito das distribuições de massa molar, evidenciando os maiores índices de polidispersão das polimerizações com BPO, comparando-se com as polimerizações realizadas sem iniciador na mesma temperatura. A coluna esquerda da Figura 8.5 mostra as propriedades médias obtidas das copolimerizações com BPO, em que pode-se observar perfis de crescimento das massas molares ao longo do tempo. No entanto, o efeito da temperatura nas massas molares médias não

fica claro neste estudo, sendo necessário um estudo cinético mais abrangente dessas copolimerizações envolvendo estireno e β -mirceno, considerando que a literatura clássica estabelece que o aumento da temperatura provoca diminuição das massas molares médias em polimerizações via radicais livres (ODIAN, 2004).

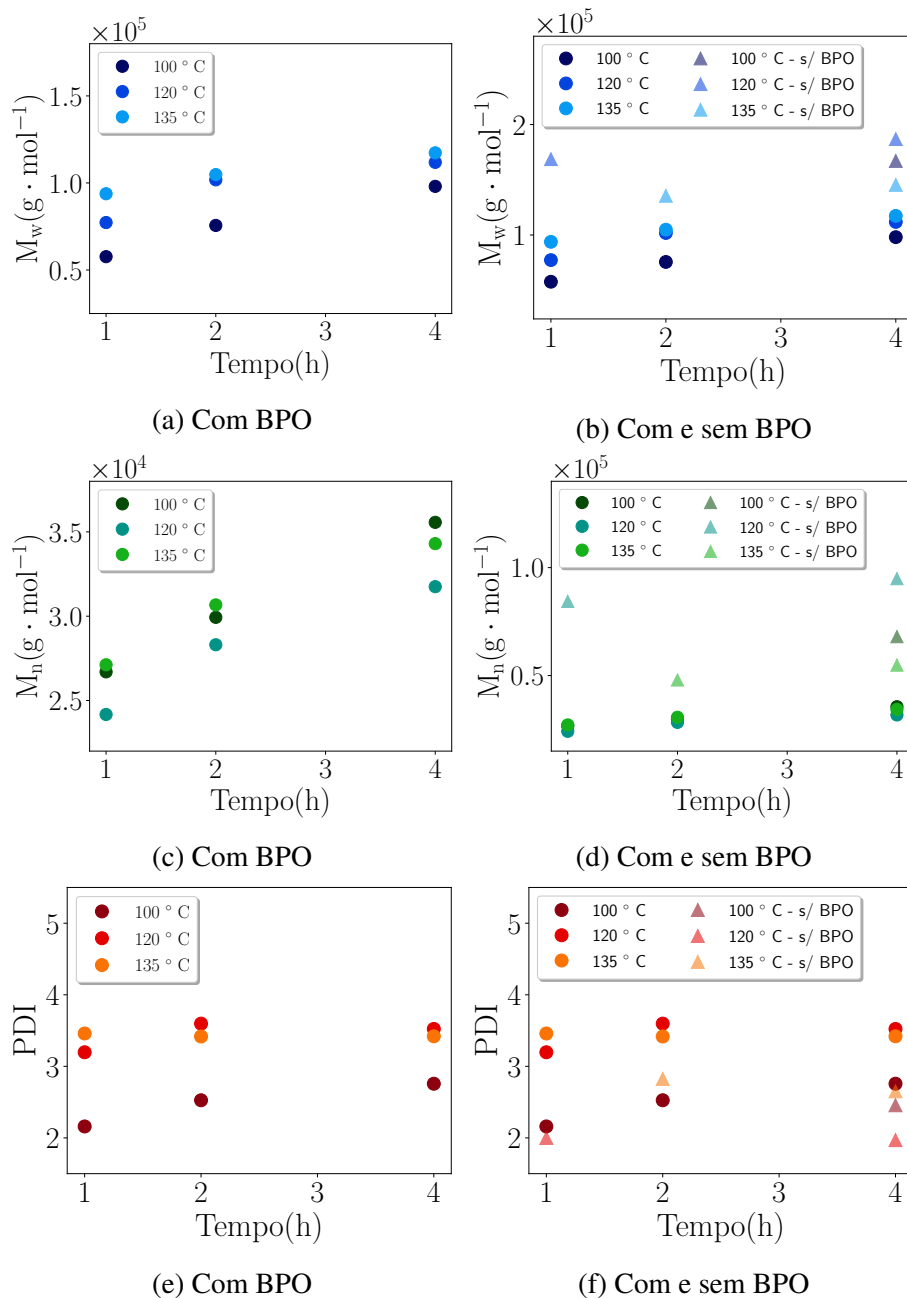


Figura 8.5: Dados experimentais de massas molares médias e índice de polidispersão do copolímero de estireno e β -mirceno em massa.

Com o objetivo de avaliar se o β -mirceno foi realmente incorporado na cadeia do copolímero, a composição do copolímero poli(ST-co-MY) foi analisada qualitativamente pela técnica de espectroscopia por ressonância magnética nuclear de próton (1H RMN), cujo resultado é apresentado na Figura 8.6. Esta análise foi feita para a reação de estireno

e mirceno nas proporções 70/30 m/m, a 100 °C, sem a presença de iniciador, ao final de 4 h de reação. Na Figura 8.6 são destacados os conglomerados de picos referentes aos grupos CH do anel aromático de estireno, localizados em $\delta = 7.00 - 7.24$ ppm, e referentes aos grupos metila presentes no final da cadeia do mirceno, em $\delta = 1.60 - 1.70$ ppm. A partir da área dos picos correspondentes a estireno (p_{ST}) e β -mirceno (p_{MY}), fez-se o cálculo da composição mássica de mirceno no copolímero (ω_{MY}), segundo a Equação 8.1.

$$\omega_{MY}(\%m/m) = \frac{p_{MY}M_{MY}}{p_{MY}M_{MY} + p_{ST}M_{ST}} \quad (8.1)$$

A fração mássica de mirceno no copolímero calculada é 21.40 %, enquanto de estireno é 78.60 %. Este valor é aproximadamente equivalente às frações mássicas de alimentação (70 % de estireno e 30 % de mirceno), o que significa que a copolimerização foi azeotrópica; ou seja, a composição do copolímero é igual à composição do monômero no meio reacional. Este tipo de copolimerização apresenta como vantagem o maior controle sobre a reação, produzindo copolímero com distribuição de massa molar mais estreita, conforme a composição inicial de alimentação se aproxima da composição azeotrópica (ODIAN, 2004). Os resultados obtidos estão de acordo com SARKAR and BHOWMICK (2016b), que obtiveram copolímeros azeotrópicos de estireno e β -mirceno ao realizar a polimerização em emulsão a 70 °C, utilizando a fração mássica 70/30 m/m desses monômeros.

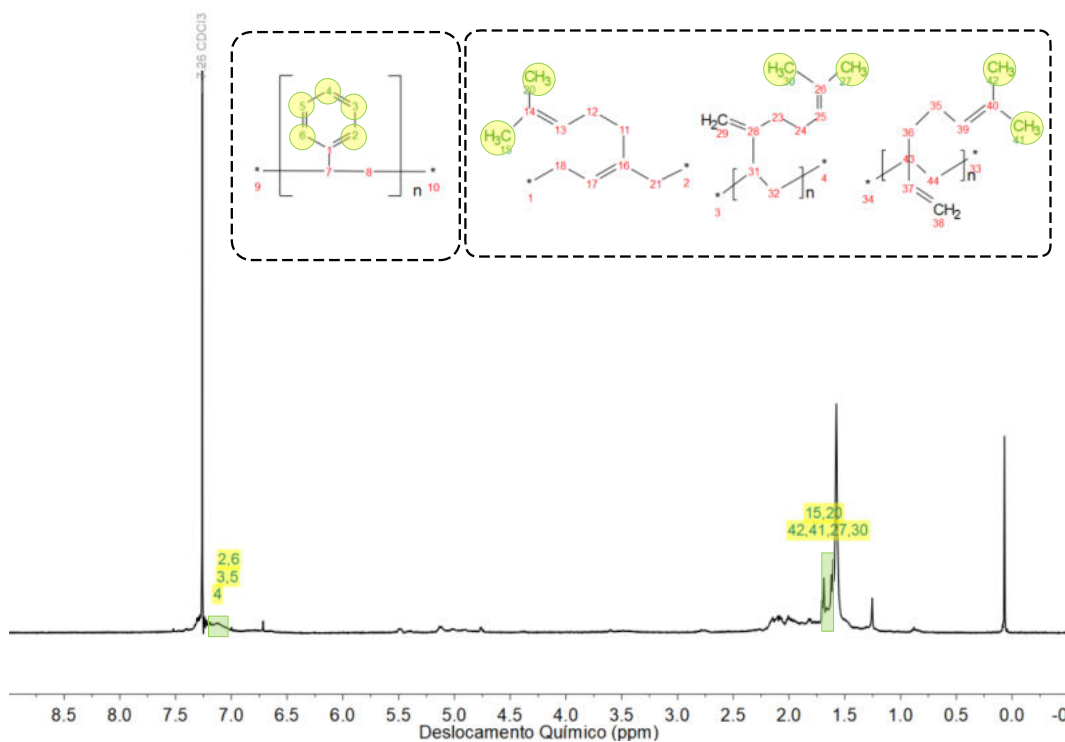


Figura 8.6: 1H -RMN da reação ST/ MY_{M-100} .

Comparação entre resultados simulados e dados experimentais

O Modelo VI proposto para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno é baseado no método de pseudo-homopolimerização e considera como etapas mecânicas a iniciação por decomposição do iniciador, a iniciação térmica dos monômeros, a propagação de cadeia, a transferência de cadeia para o monômero e a terminação de cadeia por combinação, conforme mostra a Tabela 8.4.

Tabela 8.4: Pseudo-homopolimerização proposta para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa (70/30 m/m).

	$I \xrightarrow{\bar{k}_d} 2R_0$	
Iniciação de cadeia	$3M \xrightarrow{\bar{k}_i} 2R_0$	
	$M + R_0 \xrightarrow{\bar{k}_1} R_1$	Modelo VI
Propagação de cadeia	$R_n + M \xrightarrow{\bar{k}_p} R_{n+1}$	
Transferência de cadeia para monômero	$R_n + M \xrightarrow{\bar{k}_{tm}} R_1 + P_n$	
Terminação por combinação	$R_n + R_m \xrightarrow{\bar{k}_{tc}} P_{n+m}$	

Os parâmetros cinéticos foram estimados a partir dos valores de referência das constantes cinéticas encontradas na literatura para homopolimerização de estireno, apresentadas na Tabela 7.2. Desta forma, é possível avaliar o ajuste do modelo aos dados experimentais da copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres com iniciador, em diferentes temperaturas.

Tabela 8.5: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.88, estimados para as copolimerizações de estireno e β -mirceno via radicais livres em massa.

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação						
			Θ_d	Θ_p	Θ_{tc}	Θ_{tm}	Θ_i	f	
Θ_d	-1.00	-1.04 -0.95	1.00	0.57	0.56	0.57	-0.93	-0.61	
Θ_p	-3.06	-4.26 -1.85	0.57	1.00	1.00	1.00	-0.35	-0.45	
Θ_{tc}	-2.85	-5.24 -0.45	0.56	1.00	1.00	1.00	-0.34	-0.44	
Θ_{tm}	-2.56	-3.77 -1.34	0.57	1.00	1.00	1.00	-0.35	-0.45	
Θ_i	0.012	-0.028 0.05	-0.93	-0.35	-0.34	-0.35	1.00	0.62	
f	0.59	0.58 0.60	-0.61	-0.45	-0.44	-0.45	0.62	1.00	

Em um primeiro momento, fez-se a estimação dos parâmetros de todas as etapas mecânicas ao mesmo tempo. Embora esta estimação tenha ajustado bem o modelo aos dados experimentais, conforme mostra a Figura 8.7, os parâmetros estimados Θ_{tc} e Θ_{tm} apresentaram elevada correlação (≈ 0.99), como pode ser visto na Tabela 8.5.

Logo, procedeu-se a estimação dos demais parâmetros fixando os valores de Θ_{tc} e Θ_{tm} conforme estimado anteriormente: $\Theta_{tc} = -2.85$ e $\Theta_{tm} = -2.56$. Dessa maneira,

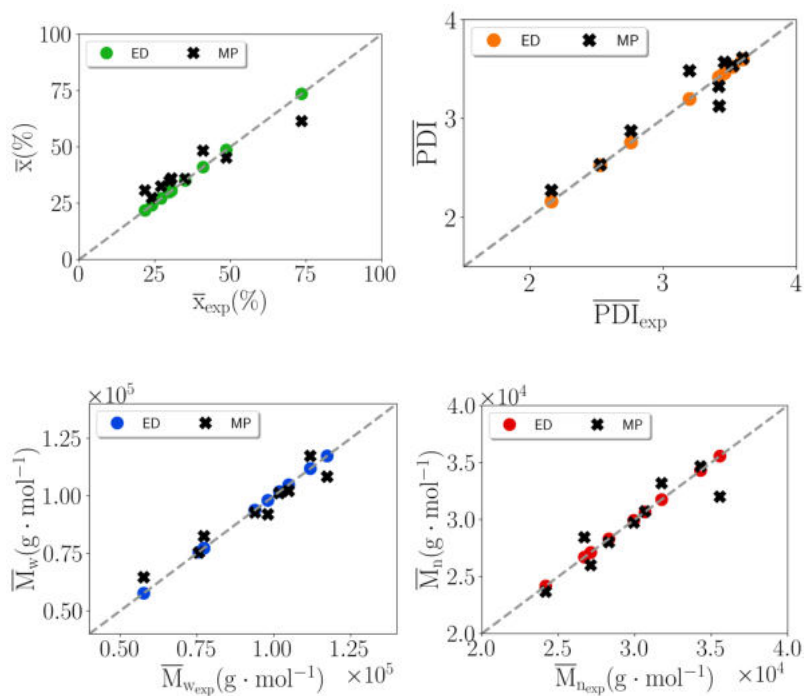


Figura 8.7: Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais das copolimerizações radiculares de estireno e β -mirceno em massa. (MP = predições do modelo, ED = dado experimental).

os parâmetros cinéticos estimados são apresentados na Tabela 8.6, bem como seus intervalos de confiança, em que nota-se que os parâmetros são significativos, apresentando um intervalo de confiança estreito em todos os casos. Além disso, a matriz de correlação paramétrica apresentada na Tabela 8.6 mostra que os parâmetros possuem baixa correlação. As regiões de confiança dos parâmetros estimados por meio do PSO, utilizando quinhentas partículas e realizando mil interações, são apresentadas na Figura 8.8.

Tabela 8.6: Parâmetros cinéticos, conforme Equação 3.88, estimados para as copolimerizações de estireno e β -mirceno via radicais livres em massa, sem Θ_{tc} e Θ_{tm} .

Parâmetro	Valor estimado	Intervalo de confiança	Matriz de correlação			
			Θ_d	Θ_p	Θ_i	f
Θ_d	-1.00	-1.01 -0.99	1.00	-0.18	0.02	-0.29
Θ_p	-3.05	-3.06 -3.04	-0.18	1.00	-0.19	0.72
Θ_i	0.012	0.002 0.02	0.02	-0.19	1.00	0.47
f	0.59	0.58 0.60	-0.29	0.72	0.47	1.00

A Figura 8.9 mostra a comparação entre os dados experimentais e os valores de conversão de monômero, massas molares médias e índice de polidispersão preditos pelo Modelo VI, utilizando os parâmetros estimados neste trabalho. Nota-se que o Modelo VI representa os dados experimentais de maneira satisfatória, nas diferentes temperaturas, apresentando alguns pequenos desvios locais.

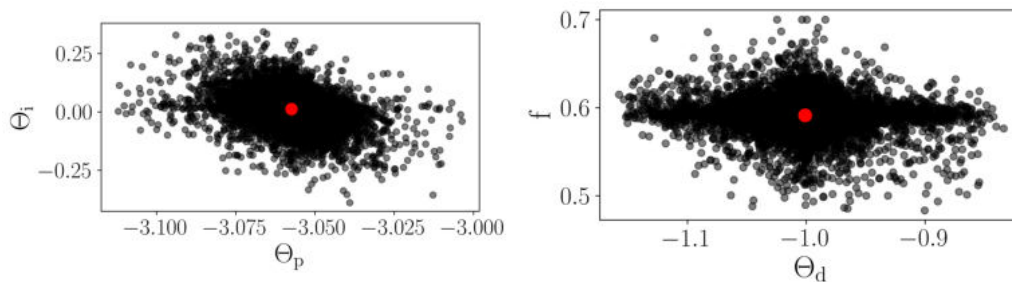


Figura 8.8: Regiões de confiança para cada par de parâmetros estimados nas copolimerizações em massa de estireno e β -mirceno, sem Θ_{tc} e Θ_{tm} .

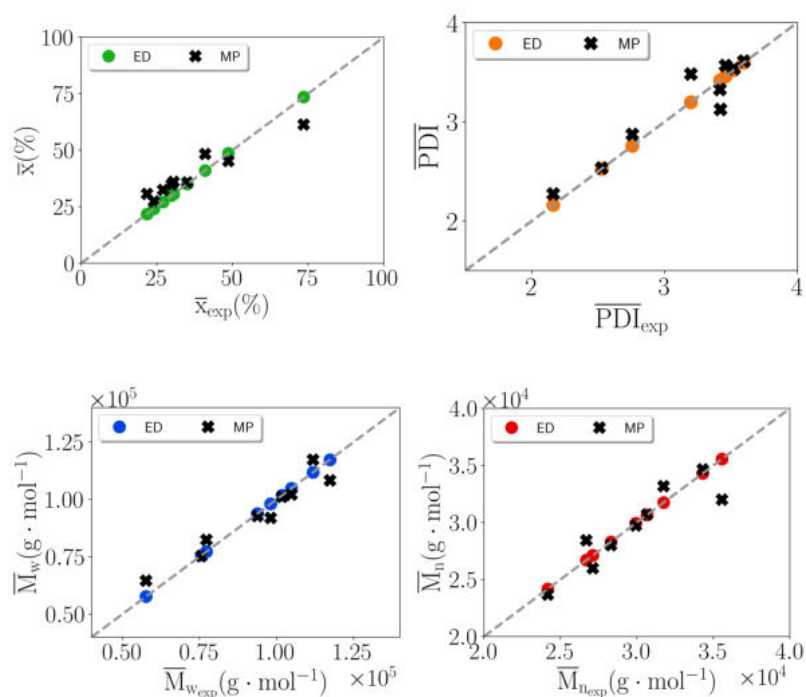


Figura 8.9: Comparação entre dados experimentais e resultados simulados para as diferentes condições reacionais das copolimerizações radiculares de estireno e β -mirceno em massa, sem Θ_{tc} e Θ_{tm} . (MP = predições do modelo, ED = dado experimental).

Logo, pode-se concluir que a estratégia de modelagem da copolimerização de estireno e β -mirceno baseado na pseudo-homopolimerização se mostrou um método eficiente para descrever este sistema, com a vantagem de simplificar os mecanismos cinéticos envolvidos na copolimerização, evitando o aumento expressivo no número de parâmetros cinéticos a serem estimados. Finalmente, até onde se sabe, não existe na literatura modelo fenomenológico que descreve a copolimerização de estireno e β -mirceno, sendo o Modelo VI proposto neste trabalho o primeiro a descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa via radicais livres.

8.2.3 Polimerização Radicalar Mediada por Nitróxido de β -mirceno

Na literatura, existem trabalhos que avaliam a aplicação do nitróxido de primeira geração TEMPO como agente controlador da polimerização de 1,3-butadieno em massa, utilizando AIBN e peróxido de hidrogênio como iniciadores da reação, variando a razão molar $[\text{TEMPO}]_0/[\text{INICIADOR}]_0$ de 0 a 1.87, em elevadas temperaturas (110 a 130 °C) (PRADEL *et al.*, 2000, 1999). KEOSHKERIAN *et al.* (1998), por outro lado, avaliaram o uso de um aditivo de açúcares redutores para reduzir o excesso de TEMPO no meio reacional, aplicado aos sistemas de polimerização de acrilatos, como butil-acrilato, e dienos como isopreno. No entanto, não há registros na literatura de trabalhos que avaliam o uso de TEMPO como agente controlador das polimerizações de β -mirceno, variando-se as relações $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, a fim de encontrar a melhor razão em que a polimerização não é inibida e ocorre de forma viva/controlada.

Neste contexto, o presente trabalho investiga as polimerizações de β -mirceno em massa, utilizando TEMPO como agente controlador. Para tanto, foram feitas reações de β -mirceno em massa na presença de nitróxido, sob diferentes temperaturas e relações $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, conforme mostra a Tabela 8.7. As razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ adotadas foram baseadas nos resultados anteriores obtidos das polimerizações de estireno via NMRP, em que foram produzidos poliestireno com altas conversões e baixos índices de polidispersão, nas diferentes condições experimentais. Além disso, pretende-se utilizar as mesmas razões para realizar a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa via NMRP, como será discutido na próxima seção.

Tabela 8.7: Condições experimentais das homopolimerizações de β -mirceno via NMRP em massa. (V = 18 m L, BPO = 0.5 % m/m)

Experimento	β -mirceno (mol)	BPO (mol)	$[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$	Temperatura (°C)
MY _{100-1.6}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	1.6	100
MY _{100-1.8}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	1.8	100
MY _{100-2.0}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	2.0	100
MY _{120-1.6}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	1.6	120
MY _{120-1.8}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	1.8	120
MY _{120-2.0}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	2.0	120
MY _{135-1.6}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	1.6	135
MY _{135-1.8}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	1.8	135
MY _{135-2.0}	1.05×10^{-1}	3×10^{-4}	2.0	135

Os valores de conversão de monômero obtidos são apresentados na Figura 8.10, em que é possível observar mais uma vez o efeito da iniciação térmica do monômero favorecido pelo aumento da temperatura, a partir do qual mais radicais poliméricos são gerados, consequentemente, maiores valores de conversão de monômero são alcançados. A Figura 8.10 ainda mostra um crescimento aproximadamente linear da conversão ao longo do

tempo para as reações a 100 °C, nas diferentes razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, ao passo que as polymerizações a 120 °C não apresentaram o mesmo comportamento de reação de primeira ordem, e as reações a 135 °C apresentaram desvios da linearidade, os quais foram reduzidos com o aumento da razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$. Como discutido anteriormente, o desvio da linearidade da conversão de mirceno em relação ao tempo pode ser atribuído a etapas de terminação, que fazem com que o sistema fuja da idealidade. Isto é possível porque o mirceno apresenta alta funcionalidade, é susceptível à reticulação, devido à presença de três ligações duplas na molécula, além da presença de isômeros e possíveis impurezas, decorrentes da sua origem natural (YAO and TANG, 2013).

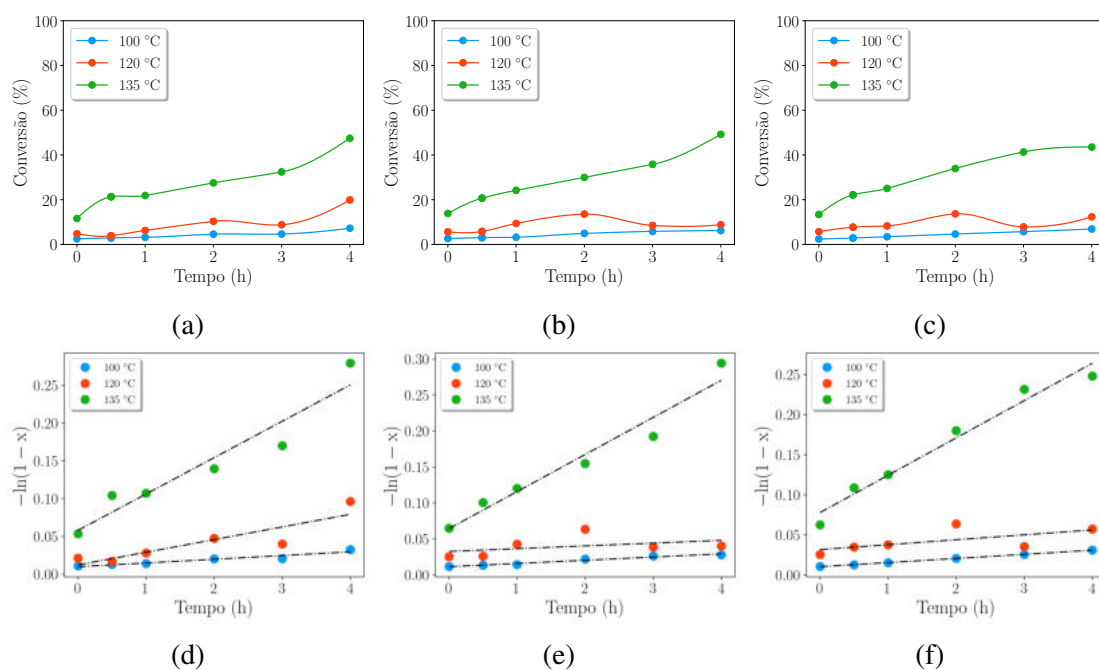


Figura 8.10: Conversão de monômero das polymerizações de β -mirceno via NMRP nas condições experimentais apresentadas na Tabela 8.7: (a,d) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b,e) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c,f) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$.

É possível notar também que, ao aumentar a quantidade de TEMPO no meio, gerou-se um efeito indutivo na conversão; isto é, o excesso de agente controlador captura os radicais vivos presentes no meio, retardando a taxa de polymerização. Porém, ao final das reações realizadas sob a mesma temperatura, observou-se que a conversão foi praticamente a mesma para todos os casos de $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, o que sugere que aumentar a quantidade de nitróxido no meio talvez não implique em melhor controle do sistema. Tal conclusão seria corroborada pela análise dos dados de GPC, a partir dos quais é possível constatar se está havendo controle da reação, observando-se a distribuição de massa molar. Porém, as leituras de GPC realizadas não registraram as massas molares do polimirceno produzido, o que sugere que talvez este polímero, que pode alcançar elevadas massas molares médias devido ao efeito de reticulação, pode não ter sido diluído pelo solvente THF utilizado no equipamento. Portanto, faz-se necessária a leitura do RMN

dessas amostras, em um trabalho futuro, a fim de analisar melhor as propriedades médias do polímero frente ao aumento do excesso de nitróxido presente no meio.

A despeito da ausência de dados de distribuição de massas molares, vale ressaltar que o TEMPO não é tão eficiente para controlar polimerizações com monômeros dienos e acrilatos, o que pode explicar a influência não tão expressiva da adição de excesso de TEMPO na conversão final. KEOSHKERIAN *et al.* (1998) explicam que, embora o TEMPO funcione extremamente bem para estireno e seus derivados, a extensão do seu uso para acrilatos e dienos pode ser problemática, pois as polimerizações com esses monômeros começam bem, mas à medida que continuam, as taxas de reação diminuem e as polimerizações eventualmente param devido a um acúmulo de nitróxido livre em excesso. Conforme tem sido discutido, o sucesso da polimerização radicalar mediada por nitróxido depende da quantidade de nitróxido livre na reação para manter os radicais poliméricos em propagação, de tal forma que as terminações são minimizadas, mas sem deslocar o equilíbrio para a captura do polímero, resultando no efeito indutivo (KEOSHKERIAN *et al.*, 1998; ZHANG and RAY, 2002a,b). KEOSHKERIAN *et al.* (1998) relatam que o aumento nos níveis de nitróxido livre pode ocorrer por diferentes razões, mas os autores se dedicaram a gerenciar ou reduzir o excesso de nitróxido pelo uso de um aditivo de açúcares redutores, os quais reagem com o excesso de nitróxido a fim de reduzir o seu nível até o ponto em que a propagação prosseguiu sem impedimentos.

Diante do exposto, pode-se inferir que as razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ empregadas geraram efeito indutivo, de tal forma que a menor razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$ foi capaz de provocar o deslocamento do equilíbrio para a captura de radicais poliméricos tal como as razões maiores, produzindo taxas de polimerizações similares. Logo, faz-se necessário analisar as mesmas polimerizações utilizando razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ menores, abrangendo uma ampla faixa, com o objetivo de avaliar os efeitos do excesso de nitróxido na polimerização de β -mirceno.

8.2.3.1 Copolimerização Radicalar Mediada por Nitróxido de β -mirceno e Estireno

Concomitante às homopolimerizações de β -mirceno via NMRP, foram realizadas copolimerizações de estireno e β -mirceno em massa, via NMRP, utilizando como agente controlador o TEMPO, variando-se a temperatura (100, 120 e 135 °C) e a razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$, conforme mostra a Tabela 8.8. Para efeito comparativo, utilizou-se a mesma proporção mássica estireno/mirceno (70/30 m/m) usada nas copolimerizações radicalares livres desses monômeros, bem como as razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ usadas nas homopolimerizações radicalares mediadas por nitróxido de estireno e β -mirceno (1.6, 1.8 e 2.0).

Os valores obtidos de conversão de monômero são apresentados na Figura 8.11, na qual é possível perceber um forte efeito de indução provocado pelo excesso de nitróxido, causando baixas conversões. Os maiores valores de conversão medidos ocorrem a 135

Tabela 8.8: Condições experimentais das copolimerizações de estireno e β -mirceno em massa (70/30 m/m) via NMRP. ($V = 18$ m L)

Experimento	Estireno (mol L ⁻¹)	β -mirceno (mol L ⁻¹)	BPO (mol L ⁻¹)	[TEMPO] ₀ /[BPO] ₀	Temperatura (°C)
ST + MY _{100-1.6}	5.86	1.92	0.013	1.6	100
ST + MY _{100-1.8}	5.86	1.92	0.013	1.8	100
ST + MY _{100-2.0}	5.86	1.92	0.013	2.0	100
ST + MY _{120-1.6}	5.86	1.92	0.013	1.6	120
ST + MY _{120-1.8}	5.86	1.92	0.013	1.8	120
ST + MY _{120-2.0}	5.86	1.92	0.013	2.0	120
ST + MY _{135-1.6}	5.86	1.92	0.013	1.6	135
ST + MY _{135-1.8}	5.86	1.92	0.013	1.8	135
ST + MY _{135-2.0}	5.86	1.92	0.013	2.0	135

°C, devido ao efeito da iniciação térmica, favorecida pela elevada temperatura. Porém, ainda assim foram obtidas baixas conversões, com valor médio de aproximadamente 20%. A baixa conversão pode ser explicada pelos mesmos motivos apresentados na discussão a respeito das homopolimerizações de β -mirceno via NMRP. O excesso de TEMPO para o sistema de copolimerização de estireno e β -mirceno está deslocando o equilíbrio para a captura dos radicais poliméricos, e o aumento desse excesso não provocou grandes mudanças nos perfis das conversões de monômero, tal como ocorreu na homopolimerização de β -mirceno, pois este agente controlador apresenta menor desempenho frente a monômeros dienos, mesmo que o estireno também esteja presente no meio.

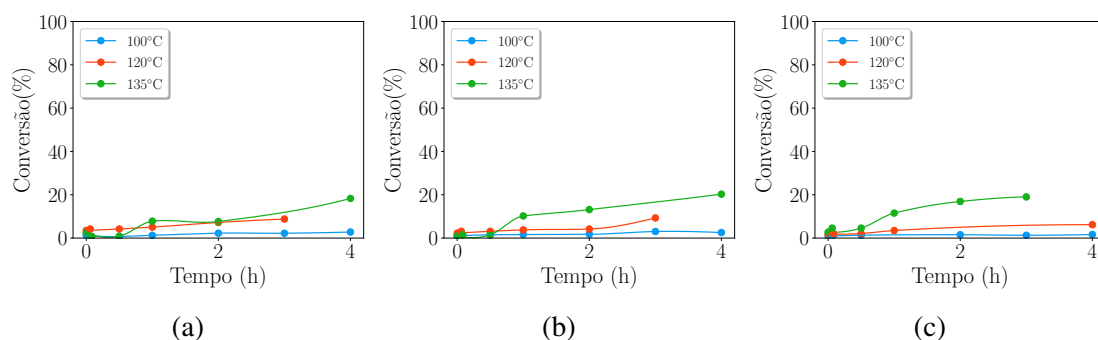


Figura 8.11: Conversão das copolimerizações de β -mirceno e estireno via NMRP: (a) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.6$; (b) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 1.8$ e (c) $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0 = 2.0$.

Vale destacar que as conversões obtidas nas copolimerizações de estireno e mirceno via NMRP são menores do que as conversões obtidas nas homopolimerizações de mirceno via NMRP. Este comportamento pode ser atribuído a efeitos inibidores da propagação da cadeia que podem estar ocorrendo devido à interação dos monômeros envolvidos. MÉTAFIOT *et al.* (2018, 2019) realizaram copolimerizações de β -mirceno e metacrilato de glicidila, e β -mirceno e IBOMA e observaram que o aumento na fração de mirceno indu-

ziu a uma queda na taxa de polimerização, ao mesmo tempo em que melhorou o controle das polimerizações. Os autores destacam que a cinética de copolimerização foi fortemente governada pelo mirceno, mesmo quando foi utilizada uma mistura rica no outro comonômero.

Embora os comportamentos mencionados por MÉTAFIOT *et al.* (2018, 2019) sejam interessantes de serem relatados, os sistemas estudados pelo grupo não se comparam ao sistema estudado neste trabalho. Portanto, até o presente o momento não é possível explicar com precisão o que pode estar ocasionando este maior efeito inibitório com a presença de mirceno, no presente estudo, sendo necessário um estudo mais aprofundado variando-se as concentrações de alimentação de estireno e mirceno, bem como a razão $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$. Além disso, é importante avaliar o uso dos nitróxidos TIPNO e SG1 para aplicação neste sistema, tendo em vista o melhor desempenho desses agentes controladores para polimerizações de dienos reportados na literatura (KEOSHKERIAN *et al.*, 1998; MÉTAFIOT *et al.*, 2018, 2019).

8.3 Conclusões Finais

No presente trabalho, as homopolimerizações de β -mirceno e as copolimerizações de β -mirceno e estireno via radicais livres e via NMRP são estudadas. Para tanto, uma ampla faixa de reações foram realizadas, variando-se as temperaturas (120, 125 e 135 °C), a concentração inicial de iniciador BPO e as razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ (1.6, 1.8 e 2.0), a fim de analisar as propriedades médias do polímero ao longo da reação. Além disso, avaliou-se a copolimerização de estireno e β -mirceno em solução, a partir da qual formou-se polímero com textura líquida e muito pouco viscosa, cujas características divergem do interesse inicial de agir como substituinte de butadieno para formação da borracha SBR. Por essa razão, decidiu-se prosseguir com as demais polimerizações envolvendo mirceno e estireno em massa.

Os dados de conversão de monômero obtidos nas homopolimerizações de β -mirceno em massa mostraram o efeito da iniciação térmica que este monômero sofre, a qual é favorecida pelo aumento na temperatura do sistema, gerando mais radicais poliméricos, conseqüentemente, aumentando a conversão medida. Além disso, ao se comparar dados de conversão obtidos das polimerizações realizadas com mirceno destilado, notou-se que a destilação do mirceno não apresentou efeito significativo na conversão de monômero. Logo, todas as polimerizações via radicais livres envolvendo o mirceno foram realizadas utilizando o mirceno como foi adquirido.

No que diz respeito à copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres, as propriedades médias do polímero mostram que a presença do iniciador aumenta a conversão de monômero consideravelmente, nas diferentes temperaturas, ao mesmo tempo em que as massas molares médias obtidas são menores do que as polimerizações realizadas

sem iniciador, uma vez que a presença de BPO favorece a iniciação da cadeia, consequentemente, gerando radicais poliméricos com cadeias mais curtas. Por outro lado, a decomposição do iniciador gera populações de radicais poliméricos em tempos diferentes dos radicais oriundos da iniciação térmica, provocando o aumento no índice de polidispersão e gerando curvas de distribuição de massas molares mais largas. Finalmente, a leitura do ^1H – RMN comprovam a incorporação do mirceno na cadeia com estireno, formando copolímero azeotrópico.

O Modelo VI proposto neste trabalho para descrever a copolimerização de estireno e β -mirceno em massa, via radicais livres, baseou-se na estratégia de pseudo-homopolimerização. Os resultados simulados mostram que o modelo se ajusta muito bem aos dados experimentais obtidos nas diferentes condições reacionais. Os parâmetros cinéticos estimados foram significativos, mostrando que os métodos de pseudo-homopolimerização e de estimação dos parâmetros de correção das constantes cinéticas de referência foram bem-sucedidos para o caso estudado. É importante enfatizar que o Modelo VI proposto é o primeiro modelo fenomenológico apresentado na literatura para descrever a copolimerização de isopreno e β -mirceno via radicais livres.

Finalmente, a homopolimerização de β -mirceno e a copolimerização de estireno e β -mirceno via NMRP mostraram que houve forte inibição das reações na presença de TEMPO, gerando baixa conversão, especialmente nas copolimerizações. Até o presente momento, não é possível explicar com precisão porque a interação entre os comonômeros gera conversões menores do que as registradas nas homopolimerizações realizadas nas mesmas condições. Finalmente, um aspecto relevante apontado é que a mudança no excesso de nitróxido utilizado não gerou grandes efeitos nas conversões das polimerizações. Diante disso, é importante realizar estudos futuros utilizando razões $[\text{TEMPO}]_0/[\text{BPO}]_0$ menores, explorando também outros tipos de agentes controladores como TIPNO e SG1.

PARTE IV - Considerações Finais

Capítulo 9

Considerações Finais

O presente trabalho desenvolveu modelos fenomenológicos para descrever as homopolimerizações dos monômeros de origem renovável β -mirceno e *trans*- β -farneceno via CCTP e a copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres. Além disso, foram desenvolvidos modelos para descrever a homopolimerização de isopreno via CCTP, bem como a homopolimerização de estireno via NMRP. Todos os modelos utilizaram o método dos momentos para representar os balanços populacionais dos radicais poliméricos, a partir do qual as propriedades médias dos polímeros foram calculadas e comparadas aos dados experimentais obtidos. No caso particular da copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres, adotou-se também a estratégia de pseudo-homopolimerização, a qual permitiu que o sistema fosse representado de maneira satisfatória utilizando como referência o modelo e os parâmetros cinéticos da homopolimerização de estireno.

Todos os modelos desenvolvidos neste trabalho representaram de maneira satisfatória as trajetórias dinâmicas das diferentes polimerizações via CCTP, NMRP ou radicais livres, realizadas com os diferentes monômeros (isopreno, mirceno, farneceno e estireno), nas diferentes condições experimentais estudadas de temperatura e concentrações iniciais. Para tanto, fez-se a estimação dos parâmetros cinéticos envolvidos nos modelos utilizando o algoritmo ESTIMA e a equação de Arrhenius reparametrizada. De maneira particular, os parâmetros cinéticos da homopolimerização de estireno via NMRP e da copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres foram estimados utilizando parâmetros de referência disponíveis na literatura, ajustando-se um fator de correção. A qualidade dos parâmetros estimados foi analisada segundo o intervalo de confiança desses parâmetros, a matriz de correlação paramétrica e a região de confiança dos parâmetros. Em todos os diferentes casos estudados, foram obtidos conjuntos de parâmetros estimados significativos para uma ampla faixa de condições experimentais.

Além disso, o presente estudo apresenta uma metodologia simples e robusta que se baseia na reconciliação da quantidade de DIBAH utilizado como agente de transferência de cadeia nas polimerizações via CCTP, com o objetivo de simplificar o modelo e evitar etapas mecanísticas complexas e detalhadas das etapas de ativação de sítio e de captura

de resíduos, nas quais este composto também está envolvido. A reconciliação se mostrou ser uma ferramenta poderosa e eficiente, que permitiu a descrição das trajetórias dinâmicas das polimerizações via CCTP, nas diferentes condições experimentais, estimando sempre valores de DIBAH utilizado como CTA inferiores à concentração inicial deste componente.

No tocante às observações experimentais dos sistemas estudados, no presente estudo, foram exploradas diversas condições experimentais, variando-se a temperatura e as concentrações iniciais de iniciador, alumínio e monômero para as polimerizações via CCTP, e a temperatura e as concentrações iniciais de agente controlador TEMPO e iniciador para as polimerizações via radicais livres e NMRP. A influência de cada uma dessas variáveis sobre as propriedades médias do polímero obtido são analisadas, observando se a dinâmica das polimerizações está em regime vivo/controlado ou se essas reações ocorrem segundo polimerização por coordenação típica ou radicalar livre. Desta forma, neste trabalho é feita, pela primeira vez, uma avaliação exploratória vasta acerca dos efeitos das variáveis importantes nas polimerizações de β -mirceno e *trans*- β -farneceno via CCTP, segundo a qual concluiu-se que as mudanças na temperatura não influenciaram significativamente a trajetória das polimerizações, ao passo que as concentrações iniciais, especialmente a quantidade inicial de catalisador e a razão monômero/catalisador, são capazes de determinar se a polimerização ocorrerá em regime CCTP ou conforme polimerização por coordenação típica.

Finalmente, a análise da influência das variáveis sobre a trajetória das polimerizações, juntamente com a observação dos perfis da massa molar média numérica com relação à conversão e da conversão ao longo do tempo, deram origem a uma metodologia eficiente de construção de ideias e hipóteses apropriadas para a formulação dos modelos cinéticos propostos nos diferentes casos. A partir da observação dos perfis de conversão e de massas molares médias, é possível presumir se ocorre transferência de cadeia irreversível e/ou terminação de cadeia nas polimerizações. Além disso, o comportamento dos índices de polidispersão e dos números de cadeias formadas por sítio ativo podem indicar se ocorre polimerização viva/controlada ou não. Dessa maneira, o presente trabalho desenvolveu sua própria forma de identificação da dinâmica das diferentes polimerizações, a partir da qual os modelos sofreram adaptações, com mudanças em suas etapas mecânicas, de acordo com as observações dos dados experimentais. Essa metodologia foi aplicada nos diferentes sistemas poliméricos, apresentando resultados satisfatórios e promissores.

Em suma, o presente trabalho apresenta importantes contribuições para a modelagem das polimerizações via CCTP e NMRP, com foco nos monômeros de origem renovável β -mirceno e *trans*- β -farneceno. Seu caráter inovador está presente nos estudos experimentais desses monômeros naturais, os quais foram avaliados pela primeira vez em amplas faixas experimentais, avaliando-se a influência de variáveis importantes na trajetória das reações; assim como na modelagem das polimerizações desses monômeros naturais,

cujos modelos cinéticos não podem ser encontrados na literatura, até este momento. Pela primeira vez, desenvolveu-se modelos para descrever as homopolimerizações de isopreno via CCTP e de *trans*- β -farneceno via coordenação, bem como a copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres. Além disso, de maneira inédita, foram desenvolvidos modelos cinéticos simples e robustos capazes de descrever a homopolimerização de β -mirceno via CCTP, estimando-se um mesmo conjunto de parâmetros cinéticos aplicáveis a uma ampla faixa experimental.

9.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, seria interessante compreender melhor porque ocorrem desvios entre as curvas de distribuição de massa molar calculadas e medidas, nas polimerizações via CCTP dos diferentes monômeros. Acredita-se que essas discrepâncias podem ter sido causadas por efeitos de caracterização (por exemplo, efeitos de dispersão nas colunas de gel de separação, por causa dos tamanhos relativamente pequenos e das distribuições de tamanho estreitas das cadeias poliméricas) ou por efeitos cinéticos (por exemplo, ocorrência de constantes de taxa cinética dependentes do tamanho). Esses efeitos devem ser investigados mais detalhadamente em um trabalho futuro. Além disso, a medição de propriedades mecânicas dos polímeros formados através das polimerizações via CCTP e a medida das temperaturas de transição vítrea podem contribuir para mapear possíveis aplicações dos polímeros formados, especialmente polimirceno e polifarneceno, tendo em vista a relevância desses monômeros como fontes alternativas renováveis.

No que tange à homopolimerização de β -mirceno e copolimerização de estireno e β -mirceno via NMRP, é possível elencar pontos importantes a serem abordados em trabalhos futuros, a saber: realização de experimentos em diferentes condições de tempo de polimerização, razão nítróxido/iniciador e razão estireno/mirceno; exploração de uma vasta faixa de razão nítróxido/iniciador, com foco em valores menores do que 1.6; aplicação de diferentes agentes controladores, tais como TIPNO e SG1. Uma vez tendo avaliado essas diferentes condições, entende-se que será possível adotar a metodologia desenvolvida neste trabalho para construir modelos cinéticos que descrevem essas polimerizações, bem como estimar os parâmetros cinéticos presentes no modelo. Assim como para as reações via CCTP, também neste caso a medição das propriedades mecânicas e das temperaturas de transição vítrea do polimirceno e do copolímero de mirceno e estireno formados seria de grande relevância para mapear as possíveis aplicações do produto gerado.

Finalmente, para a compreensão da homopolimerização de β -mirceno via radicais livres, seria interessante analisar diferentes condições experimentais, explorando faixas de temperaturas mais amplas, incluindo temperaturas menores do que 100 °C, e concentrações iniciais de BPO. Com os valores medidos de massas molares e de conversão de monômero, seria possível aplicar a metodologia desenvolvida neste trabalho para propôr

um modelo cinético que descreve esta reação, bem como estimar os parâmetros cinéticos. Em se tratando da copolimerização de estireno e β -mirceno via radicais livres, seria de grande valia realizar experimentos variando-se as concentrações dos comonômeros, a fim de calcular a razão de reatividade dos monômeros e compreender a estrutura da cadeia do copolímero formado. Dessa forma, analisando-se também as propriedades mecânicas e a temperatura de transição vítrea seria possível prever prováveis aplicações do produto formado.

Referências Bibliográficas

- ADLER, R., 2016. “Versalis and Genomatica Produce Bio-Rubber With Bio-Butadiene From Sugars”. <https://www.globenewswire.com/news-release/2016/02/16/810849/0/en/Versalis-and-Genomatica-Produce-Bio-Rubber-With-Bio-Butadiene-From-Sugars.html>. Accessed: 2019-02-13.
- AGARWAL, A. K., BRISK, M. L., 1985, “Sequential experimental design for precise parameter estimation. 1. Use of reparameterization”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 24, n. 1, pp. 203–207. Availability: <<https://doi.org/10.1021/i200028a034>>.
- AGENCY, U. S. E. P., 2012. “Presidential Green Chemistry Challenge Winners17”. Availability: <<https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-winners>>. [Online; accessed 24-Setembro-2018].
- AHMADI, M., NASRESFAHANI, A., 2015b, “Realistic Representation of Kinetics and Microstructure Development During Chain Shuttling Polymerization of Olefin Block Copolymers”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 24, n. 4, pp. 311–321. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mats.201500004>>.
- AHMADI, M., SAEB, M. R., MOHAMMADI, Y., et al., 2015a, “A Perspective on Modeling and Characterization of Transformations in the Blocky Nature of Olefin Block Copolymers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 36, pp. 8867–8873. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01180>>.
- AL-HARTHI, M., SARDASHTI, A., SOARES, J. B., et al., 2007, “Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and acrylonitrile with monofunctional and bifunctional initiators”, *Polymer*, v. 48, n. 7, pp. 1954 – 1961. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386107001061>>.

- AMIN, S., MARKS, T., 2008, “Versatile Pathways for In Situ Polyolefin Functionalization with Heteroatoms: Catalytic Chain Transfer”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 47, n. 11, pp. 2006–2025.
- AMYRIS, 2014. “Braskem Joins Amyris and Michelin to Accelerate the Industrialization and Commercialization of Renewable Isoprene”. <https://www.globenewswire.com/news-release/2014/09/09/664641/19847/en/Braskem-Joins-Amyris-and-Michelin-to-Accelerate-the-Industrialization-and-Commercialization-of-Renewable-Isoprene.html>. Accessed: 2019-05-21.
- ANNUNZIATA, L., DUC, M., CARPENTIER, J.-F., 2011, “Chain Growth Polymerization of Isoprene and Stereoselective Isoprene–Styrene Copolymerization Promoted by anansa-Bis(indenyl)allyl–Yttrium Complex”, *Macromolecules*, v. 44 (09), pp. 7158–7166.
- ARRIOLA, D. J., CARNAHAN, E. M., HUSTAD, P. D., et al., 2006, “Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization”, *Science*, v. 312, n. 5774, pp. 714–719. ISSN: 0036-8075. Availability: <<https://science.sciencemag.org/content/312/5774/714>>.
- ASTEASUAIN, M., BRANDOLIN, A., 2010, “Mathematical Modeling of Bivariate Polymer Property Distributions Using 2D Probability Generating Functions, 1 - Numerical Inversion Methods”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 19 (08), pp. 342–359.
- ASTEASUAIN, M., COVAN, D., SARMORIA, C., et al., 2011, “Comprehensive Mathematical Modeling of Controlled Radical Copolymerization in Tubular Reactors”. In: Pistikopoulos, E., Georgiadis, M., Kokossis, A. (Eds.), *21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, v. 29, *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, pp. 51 – 55. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444537119500110>>.
- BAHENA, A., MAGAÑA, I., LÓPEZ GONZÁLEZ, H. R., et al., 2020, “Bio-elastomer nanocomposites reinforced with surface-modified graphene oxide prepared via in situ coordination polymerization”, *RSC Adv.*, v. 10, pp. 36531–36538. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0RA07008D>>.
- BATISTA, F., 2012. “Amyris vai construir nova indústria de farneseno no país”. <https://valor.globo.com/agronegocios/noticia/2011/11/01/amyris-vai-construir-nova-industria-de-farneseno-no-pais.ghtml>. Acesso em: 14-05-2021.

- BAUER, N., BRUNKE, J., KALI, G., 2017, “Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 5, n. 11, pp. 10084–10092. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02091>>.
- BECKWITH, A. L. J., BOWRY, V. W., INGOLD, K. U., 1992, “Kinetics of nitroxide radical trapping. 1. Solvent effects”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 13, pp. 4983–4992. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ja00039a005>>.
- BEHR, A., JOHNEN, L., 2009, “Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review”, *ChemSusChem*, v. 2, n. 12, pp. 1072–1095.
- BENJAMIN, K. R., SILVA, I. R., CHERUBIM, J. P., et al., 2016, “Developing Commercial Production of Semi-Synthetic Artemisinin, and of β -Farnesene, an Isoprenoid Produced by Fermentation of Brazilian Sugar”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, n. 8, pp. 1339–1345. Availability: <<https://app.dimensions.ai/details/publication/pub.1012950071>>. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160119>.
- BENOIT, D., HARTH, E., FOX, P., et al., 2000, “Accurate Structural Control and Block Formation in the Living Polymerization of 1,3-Dienes by Nitroxide-Mediated Procedures”, *Macromolecules*, v. 33, n. 2, pp. 363–370. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma9911871>>.
- BHRIAIN, N. N., BRINTZINGER, H.-H., RUCHATZ, D., et al., 2005, “Polymeryl Exchange between ansa-Zirconocene Catalysts for Norbornene-Ethene Copolymerization and Aluminum or Zinc Alkyls”, *Macromolecules*, v. 38, n. 6, pp. 2056–2063. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma0401166>>.
- BOLTON, J. M., HILLMYER, M. A., HOYE, T. R., 2014, “Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers”, *ACS Macro Letters*, v. 3, n. 8, pp. 717–720. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1021/mz500339h>>.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., 2000, *NMR Spectra of Polymer and Polymer Additives*. Marcel Dekker Inc. ISBN: 0-8247-8970-9.
- BRIEGER, G., 1967, “Convenient preparation of trans- β -farnesene”, *The Journal of Organic Chemistry*, v. 32, n. 11, pp. 3720–3720. Availability: <<https://doi.org/10.1021/jo01286a112>>.
- BRIEGER, G., NESTRICK, T. J., MCKENNA, C., 1969, “Synthesis of trans, trans- α -farnesene”, *The Journal of Organic Chemistry*, v. 34, n. 12, pp. 3789–3791. Availability: <<https://doi.org/10.1021/jo01264a011>>.

- BRITO, S., 2020. “Estudo aponta que produção mundial de plástico aumentará 50% até 2025”. <https://veja.abril.com.br/ciencia/estudo-aponta-que-producao-mundial-de-plastico-aumentara-50-ate-2025/>. Acesso em: 02-03-2021.
- BRITOVSEK, G. J. P., COHEN, S. A., GIBSON, V. C., et al., 2002, “Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear α -Olefins with a Poisson Distribution”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 3, pp. 489–491.
- BUHL, T., 2014. “Global Bioenergies Announces Break-Through in Direct Biological Production of Butadiene”. <https://www.businesswire.com/news/home/20141126005551/en/Global-Bioenergies-Announces-Break-Through-Direct-Biological-Production>. Acesso em: 21-11-2021.
- BURGUIÈRE, C., PASCUAL, S., BUI, C., et al., 2001, “Block Copolymers of Poly(styrene) and Poly(acrylic acid) of Various Molar Masses, Topologies, and Compositions Prepared via Controlled/Living Radical Polymerization. Application as Stabilizers in Emulsion Polymerization”, *Macromolecules*, v. 34, n. 13, pp. 4439–4450. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma002066k>>.
- BUTTÉ, A., STORTI, G., MORBIDELLI, M., 1999, “Kinetics of “living” free radical polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 15, pp. 3225–3231. ISSN: 0009-2509. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250998003698>>.
- BYUN, D.-J., KIM, S. Y., 2000, “Selective Chain Transfer Reactions in Metallocene Catalyzed Copolymerization of Ethylene with Allylbenzene”, *Macromolecules*, v. 33, n. 6, pp. 1921–1923. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma9913459>>.
- BYUN, D.-J., SHIN, D.-K., KIM, S. Y., 1999, “Copolymerization of ethylene with allylbenzene using rac-ethylenebis (indenyl)zirconium dichloride/methylaluminoxane as a catalyst”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 20, n. 8, pp. 419–422.
- CALDERON, F. L., SCHMITT, V., BIBETTE, J., 2007, *Emulsion Science*. New York, NY, USA, Springer.
- CANO-VALDEZ, A., SALDÍVAR-GUERRA, E., GONZÁLEZ-BLANCO, R., et al., 2017, “Nitroxide Mediated Radical Emulsion Polymerization: Mathematical Modeling”, *Macromolecular Symposia*, v. 374, n. 1, pp. 1600150. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/masy.201600150>>.

- CAVALCANTE DE SÁ, M. C., CÓRDOVA A., M. T., DÍAZ DE LEÓN GÓMEZ, R. E., et al., 2021, “Modeling of Isoprene Solution Coordinative Chain Transfer Polymerization”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 15, n. 5, pp. 2100005. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.202100005>>.
- CAWSE, J. L., STANFORD, J. L., STILL, R. H., 1986a, “Polymers from renewable sources. III. Hydroxy-terminated myrcene polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, n. 7, pp. 1963–1975. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1986.070310702>>.
- CAWSE, J. L., STANFORD, J. L., STILL, R. H., 1986b, “Polymers from renewable sources. IV. Polyurethane elastomers based on myrcene polyols”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, n. 6, pp. 1549–1565. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1986.070310602>>.
- CAWSE, J., STANFORD, J., STILL, R., 1987, “Polymers from renewable sources: 5. Myrcene-based polyols as rubber-toughening agents in glassy polyurethanes”, *Polymer*, v. 28, n. 3, pp. 368 – 374. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238618790187X>>.
- CERRUTI, L., 1999, “Historical and philosophical remarks on ziegler-natta catalysts”, *Int. J. Philos. Chem*, v. 5, n. 1, pp. 3–41.
- CHOI, S., RITTER, H., 2007, “Novel Polymerization of Myrcene in Aqueous Media via Cyclodextrin-Complexes”, *e-Polymers*, v. 45, pp. 1618–7229. ISSN: 6. Availability: <<http://www.e-polymers.org/>>.
- CUNNINGHAM, M., TORTOSA, K., MA, J., et al., 2012, “Nitroxide mediated living radical polymerization in miniemulsion”, *Macromolecular Symposia*, v. 182, n. 1, pp. 273–282.
- CUNNINGHAM, M. F., 2002, “Living/controlled radical polymerizations in dispersed phase systems”, *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 6, pp. 1039 – 1067. ISSN: 0079-6700. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000200008>>.
- DAI, Q., ZHANG, X., HU, Y., et al., 2017, “Regulation of the cis-1,4- and trans-1,4-Polybutadiene Multiblock Copolymers via Chain Shuttling Polymerization Using a Ternary Neodymium Organic Sulfonate Catalyst”, *Macromolecules*, v. 50, n. 20, pp. 7887–7894. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01049>>.

- DE BROUWER, H., SCHELLEKENS, M. A. J., KLUMPERMAN, B., et al., 2000, “Controlled radical copolymerization of styrene and maleic anhydride and the synthesis of novel polyolefin-based block copolymers by reversible addition–fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 38, n. 19, pp. 3596–3603.
- DE JESUS, N. J. C., 2011, *Otimização em Tempo Real em um Processo Industrial de Produção de Etileno*. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- DELANCEY, J. M., CAVAZZA, M. D., RENDOS, M. G., et al., 2011, “Controlling crosslinking in thermosets via chain transfer with monoterpenes”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 49, n. 17, pp. 3719–3727. ISSN: 1099-0518. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1002/pola.24808>>.
- DENARDO, P., 2016. “Amyris Launches Pathways Program: Provides Partners With Low-Cost, Low-Risk Opportunity to Access Transformational Technology Platform”. <https://www.globenewswire.com/news-release/2016/01/15/802282/19847/en/Amyris-Launches-Pathways-Program.html>, jan. Acesso em: 02-11-2021.
- DEVONPORT, W., MICHALAK, L., MALMSTRÖM, E., et al., 1997, ““Living” Free-Radical Polymerizations in the Absence of Initiators: Controlled Autopolymerization”, *Macromolecules*, v. 30, n. 7, pp. 1929–1934. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma9615866>>.
- DÍAZ DE LEÓN, R., LÓPEZ, R., VALENCIA, L., et al., 2018, “Towards Bioelastomers via Coordination Polymerization of Renewable Terpenes Using Neodymium-Based Catalyst Systems”. In: *Smart Materials Technologies III*, v. 779, *Key Engineering Materials*, pp. 115–121. Trans Tech Publications Ltd, 10.
- DONG, W., MASUDA, T., 2003, “Homogeneous neodymium iso-propoxide/modified methylaluminum catalyst for isoprene polymerization”, *Polymer*, v. 44 (03), pp. 1561–1567.
- EISENACHER, M., BESCHNITT, S., HÖLDERICH, W., 2012, “Novel route to a fruitful mixture of terpene fragrances in particular phellandrene starting from natural feedstock geraniol using weak acidic boron based catalyst”, *Catalysis Communications*, v. 26, pp. 214–217. ISSN: 1566-7367. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736712002075>>.
- ELIZARRARÁS, D., MORALES, G., DE LEÓN, R. D., et al., 2008, “A Mathematical Model of the Bulk Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of

- Polystyrene-block-Polybutadiene”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 17, n. 4-5, pp. 180–197. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mats.200800004>>.
- ELLIOTT, E., 2005, *Polymers and People: An Informal History*. BCHOC Publication. Chemical Heritage Foundation. ISBN: 9780941901048. Availability: <<https://books.google.com.br/books?id=4Lleak5bi4cC>>.
- ESTADO, A., 2012. “Amyris levanta aporte para fazer diesel de cana no Brasil”. <https://www.automotivebusiness.com.br/pt/posts/noticias/amyris-levanta-aporte-para-fazer-diesel-de-cana-no-brasil/>. Acesso em: 16-08-2021.
- FAN, C., BAI, C., CAI, H., et al., 2010, “Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, n. 21, pp. 4768–4774. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.24268>>.
- FISCHER, H., 1997, “The Persistent Radical Effect In “Living” Radical Polymerization”, *Macromolecules*, v. 30, n. 19, pp. 5666–5672. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma9705351>>.
- FISCHER, H., 2001, “The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations”, *Chemical Reviews*, v. 101, n. 12, pp. 3581–3610. Availability: <<https://doi.org/10.1021/cr990124y>>. PMID: 11740916.
- FLORENZANO, F. H., 2008, “Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização”, *Polímeros*, v. 18 (06), pp. 100 – 105. ISSN: 0104-1428. Availability: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000200006&nrm=iso>.
- FORTUNATTI, C., SARMORIA, C., BRANDOLIN, A., et al., 2014, “Modeling of RAFT Polymerization using Probability Generating Functions. Detailed Prediction of Full Molecular Weight Distributions and Sensitivity Analysis”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 12, pp. 781–795. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.201400020>>.
- FRIEBE, L., NUYKEN, O., WINDISCH, H., et al., 2002, “Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Diisobutylaluminium Hydride/Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions About the Reaction Mechanism”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, n. 8, pp. 1055–1064.

- FRIEBE, L., WINDISCH, H., NUYKEN, O., et al., 2004, “Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Triisobutylaluminum/Ethylaluminum Sesquichloride: Impact of the Alkylaluminum Cocatalyst Component”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 41, n. 3, pp. 245–256. Availability: <<https://doi.org/10.1081/MA-120028204>>.
- FRIEBE, L., MÜLLER, J. M., NUYKEN, O., et al., 2006, “Molar Mass Control by Diethyl Zinc in the Polymerization of Butadiene Initiated by the Ternary Catalyst System Neodymium Versatate/Diisobutylaluminum Hydride/Ethylaluminum Sesquichloride”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 43, n. 1, pp. 11–22. Availability: <<https://doi.org/10.1080/10601320500405786>>.
- FU, Y., MIRZAEI, A., CUNNINGHAM, M. F., et al., 2007, “Atom-Transfer Radical Batch and Semibatch Polymerization of Styrene”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, n. 4, pp. 425–439. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.200700010>>.
- FUKUDA, T., TERAUCHI, T., GOTO, A., et al., 1996, “Mechanisms and Kinetics of Nitroxide-Controlled Free Radical Polymerization”, *Macromolecules*, v. 29, n. 20, pp. 6393–6398. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma960552v>>.
- GALHARDO, E., LONA, L. M., 2009, “Experimental Study of Living Free Radical Polymerization Using Trifunctional Initiator and Polymerization Mediated by Nitroxides”. In: *10 Brazilian congress on polymers*, pp. 13–17, Foz do Iguacu, PR (Brazil), Oct.
- GANDINI, A., 2008, “Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials”, *Macromolecules*, v. 41, n. 24, pp. 9491–9504. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma801735u>>.
- GARCIA, A., 2005, *Estudo comparativo entre as técnicas de polimerização radical livre convencional e radical livre “viva” via raft para produção de poli(dimetilaminodetilmetacrilato) – PDMAEMA*. M.Sc. dissertation, FAEN-QUIL/USP, São Paulo, SP, Brasil.
- GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., et al., 1993, “Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process”, *Macromolecules*, v. 26, n. 11, pp. 2987–2988. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma00063a054>>.
- GEORGES, S., TOURÉ, A. O., VISSEAU, M., et al., 2014, “Coordinative Chain Transfer Copolymerization and Terpolymerization of Conjugated Dienes”, *Macromolecules*, v. 47, n. 14, pp. 4538–4547. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1021/ma5008896>>.

- GEORGES, S., BRIA, M., ZINCK, P., et al., 2014a, “Polymyrcene microstructure revisited from precise high-field nuclear magnetic resonance analysis”, *Polymer*, v. 55, n. 16, pp. 3869 – 3878. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386114005151>>.
- GIBSON, V. C., 2006, “Shuttling Polyolefins to a New Materials Dimension”, *Science*, v. 312, n. 5774, pp. 703–704. ISSN: 0036-8075. Availability: <<https://science.sciencemag.org/content/312/5774/703>>.
- Gigmes, D. (Ed.), 2015, *Nitroxide Mediated Polymerization*. Polymer Chemistry Series. The Royal Society of Chemistry. ISBN: 978-1-78262-061-7. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/9781782622635>>.
- GÓMEZ, R. E. D. D. L., ENRÍQUEZ-MEDRANO, F. J., TEXTLE, H. M., et al., 2016, “Synthesis and characterization of high cis-polymyrcene using neodymium-based catalysts”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 94, n. 5, pp. 823–832. ISSN: 1939-019X. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1002/cjce.22458>>.
- GONG, D., DONG, W., HU, J., et al., 2009, “Living polymerization of 1,3-butadiene by a Ziegler–Natta type catalyst composed of iron(III) 2-ethylhexanoate, triisobutylaluminum and diethyl phosphite”, *Polymer*, v. 50, n. 13, pp. 2826 – 2829. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386109003437>>.
- GONZÁLEZ-BLANCO, R., CUNNINGHAM, M. F., SALDÍVAR-GUERRA, E., 2016, “High solids TEMPO-mediated radical semibatch emulsion polymerization of styrene”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 54, n. 1, pp. 49–62. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.27771>>.
- GONZÁLEZ-ZAPATA, J. L., ENRÍQUEZ-MEDRANO, F. J., LÓPEZ GONZÁLEZ, H. R., et al., 2020, “Introducing random bio-terpene segments to high cis-polybutadiene: making elastomeric materials more sustainable”, *RSC Adv.*, v. 10, pp. 44096–44102. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/D0RA09280K>>.
- GRAYSON, M., 1983, “Terpenoids”. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 709–762, New York, N.Y., John Wiley and Sons.
- GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., 1996, “Mechanism of Controlled/“Living” Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and

- Simulations”, *Macromolecules*, v. 29, n. 24, pp. 7661–7670. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma9608840>>.
- HAWKER, C., BOSMAN, A., HARTH, E., 2001, “New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations”, *Chemical Reviews*, v. 101, n. 12, pp. 3661–3688. ISSN: 0009-2665.
- HERNANDEZ, N., WILLIAMS, R. C., COCHRAN, E. W., 2014, “The battle for the "green" polymer. Different approaches for biopolymer synthesis: bioadvantaged vs. bioreplacement.” *Organic & biomolecular chemistry*, v. 12 18, pp. 2834–49.
- HILSCHMANN, J., KALI, G., 2015, “Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 73, pp. 363 – 373. ISSN: 0014-3057. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305715300276>>.
- HOLMBERG, A. L., RENO, K. H., WOOL, R. P., et al., 2014, “Biobased building blocks for the rational design of renewable block polymers”, *Soft Matter*, v. 10, pp. 7405–7424. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4SM01220H>>.
- HSIEH, H. L., YEH, H. C., 1985, “Polymerization of Butadiene and Isoprene with Lanthanide Catalysts; Characterization and Properties of Homopolymers and Copolymers”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 58, n. 1 (03), pp. 117–145. ISSN: 0035-9475. Availability: <<https://doi.org/10.5254/1.3536054>>.
- HUANG, Y., HE, J., CAI, G., et al., 2017, “cis-1,4-specific carbocationic polymerization and copolymerization of 1,3-dienes initiated by (S,S)-bis(oxazolinyphenyl)amine chromium complexes”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 55, n. 7, pp. 1250–1259. ISSN: 1099-0518. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1002/pola.28491>>.
- HUSTAD, P. D., KUHLMAN, R. L., ARRIOLA, D. J., et al., 2007, “Continuous Production of Ethylene-Based Diblock Copolymers Using Coordinative Chain Transfer Polymerization”, *Macromolecules*, v. 40, n. 20, pp. 7061–7064. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma0717791>>.
- HUSTAD, P. D., KUHLMAN, R. L., CARNAHAN, E. M., et al., 2008, “An Exploration of the Effects of Reversibility in Chain Transfer to Metal in Olefin Polymerization”, *Macromolecules*, v. 41, n. 12, pp. 4081–4089. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma800357n>>.
- JACOB, J.-L., D’AUZAC, J., PREVÔT, J.-C., 1993, “The composition of natural latex from *Hevea brasiliensis*”, *Clinical Reviews in Allergy*, v. 11, n. 3 (Sep), pp. 325. ISSN: 1559-0267. Availability: <<https://doi.org/10.1007/BF02914415>>.

- JACOBSEN, L. L., RAY, W. H., 1992, “Unified Modeling for Polycondensation Kinetics”, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, v. 32, n. 3-4, pp. 407–519. Availability: <<https://doi.org/10.1080/15321799208021430>>.
- JIA, X., LI, W., ZHAO, J., et al., 2019, “Dual Catalysis of the Selective Polymerization of Biosourced Myrcene and Methyl Methacrylate Promoted by Salicylaldehyde Cobalt(II) Complexes with a Pendant Donor”, *Organometallics*, v. 38, n. 2, pp. 278–288. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00708>>.
- JING, C., WANG, L., ZHU, G., et al., 2020, “Enhancing Thermal Stability in Aminopyridine Iron(II)-Catalyzed Polymerization of Conjugated Dienes”, *Organometallics*, v. 39, n. 22, pp. 4019–4026. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00591>>.
- JOHANSON, A. J., MCKENNON, F. L., GOLDBLATT, L. A., 1948, “Emulsion Polymerization of Myrcene”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 40, n. 3, pp. 500–502. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie50459a033>>.
- KAMINSKY, W., 2013, *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I*. Advances in Polymer Science. 1 ed. Berlin, Springer. ISBN: 978-3-642-40808-3.
- KENNEDY, J., EBERHART, R., 1995, “Particle swarm optimization”. In: *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*, v. 4, pp. 1942–1948 vol.4, november.
- KEOSHKERIAN, B., GEORGES, M., QUINLAN, M., et al., 1998, “Polyacrylates and Polydienes to High Conversion by a Stable Free Radical Polymerization Process: Use of Reducing Agents”, *Macromolecules*, v. 31, n. 21 (out.), pp. 7559–7561.
- KOBAYASHI, S., LU, C., HOYE, T. R., et al., 2009, “Controlled Polymerization of a Cyclic Diene Prepared from the Ring-Closing Metathesis of a Naturally Occurring Monoterpene”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 23, pp. 7960–7961. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja9027567>>. PMID: 19456157.
- KOLICHESKI, M., COCCO, L., MITCHELL, D., et al., 2007, “Synthesis of myrcene by pyrolysis of β -pinene: Analysis of decomposition reactions”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 80, n. 1, pp. 92–100.
- KIRCI, B., LUTZ, J.-F., MATYJASZEWSKI, K., 2002, “Synthesis of Well-Defined Alternating Copolymers Poly(methyl methacrylate-alt-styrene) by RAFT Polymerization in the Presence of Lewis Acid”, *Macromolecules*, v. 35, n. 7, pp. 2448–2451. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma011986f>>.

- KRSTINA, J., MOAD, G., RIZZARDO, E., et al., 1995, “Narrow Polydispersity Block Copolymers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Macromonomers”, *Macromolecules*, v. 28, n. 15, pp. 5381–5385. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma00119a034>>.
- KULARATNE, R. N., YANG, A., NGUYEN, H. Q., et al., 2017, “Neodymium Catalyst for the Polymerization of Dienes and Polar Vinyl Monomers”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 38, n. 19, pp. 1700427–n/a. ISSN: 1521-3927. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1002/marc.201700427>>.
- KWARK, Y.-J., NOVAK, B. M., 2004, “Determination of the Kinetic Parameters of Atom Transfer Radical Polymerizations”, *Macromolecules*, v. 37, n. 25, pp. 9395–9401. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma049627i>>.
- LAMPARELLI, D. H., PARADISO, V., MONICA, F. D., et al., 2020, “Toward More Sustainable Elastomers: Stereoselective Copolymerization of Linear Terpenes with Butadiene”, *Macromolecules*, v. 53, n. 5, pp. 1665–1673. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02646>>.
- LAUR, E., WELLE, A., VANTOMME, A., et al., 2017, “Stereoselective Copolymerization of Styrene with Terpenes Catalyzed by an Ansa-Lanthanidocene Catalyst: Access to New Syndiotactic Polystyrene-Based Materials”, *Catalysts*, v. 7, n. 12. ISSN: 2073-4344. Availability: <<https://www.mdpi.com/2073-4344/7/12/361>>.
- LAW, V., BAILEY, R., 1963, “A method for the determination of approximate system transfer functions”, *Chemical Engineering Science*, v. 18, n. 3, pp. 189 – 202. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250963850046>>.
- LEFAY, C., CHARLEUX, B., SAVE, M., et al., 2006, “Amphiphilic gradient poly(styrene-co-acrylic acid) copolymer prepared via nitroxide-mediated solution polymerization. Synthesis, characterization in aqueous solution and evaluation as emulsion polymerization stabilizer”, *Polymer*, v. 47, n. 6, pp. 1935 – 1945. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106000711>>.
- LEI, W., YANG, X., QIAO, H., et al., 2018, “Renewable resource-based elastomer nanocomposite derived from myrcene, ethanol, itaconic acid and nanosilica: Design, preparation and properties”, *European Polymer Journal*, v. 106, pp. 1 – 8. ISSN: 0014-3057.
- LEME, C. L. D. A. P., 2015, *Polimerização Radicalar Controlada em Reatores Tubulares para a Produção de Copolímeros de Estireno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- LI, J., ZHANG, Z., ZHU, X., et al., 2010, “Nitroxide-mediated polymerization of styrene in the presence of a novel trinitroxide”, *e-Polymers*, v. 10, n. 1.
- LI, L., LI, S., CUI, D., 2017, “Chemo- and stereoselective polymerization of 3-methylenehepta-1,6-Diene and Its thiol-ene modification”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 55, n. 6, pp. 1031–1039. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.28463>>.
- LI, W., ZHAO, J., ZHANG, X., et al., 2019, “Capability of PN3-type Cobalt Complexes toward Selective (Co-)Polymerization of Myrcene, Butadiene, and Isoprene: Access to Biosourced Polymers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 8, pp. 2792–2800. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05866>>.
- LI, X., WANG, W.-J., WENG, F., et al., 2014, “Targeting Copolymer Composition Distribution via Model-Based Monomer Feeding Policy in Semibatch RAFT Mini-Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 18, pp. 7321–7332. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ie402799u>>.
- LIN, C.-C., CHIU, W.-Y., WANG, C. T., 1979, “Simulation model for the solution copolymerization of acrylonitrile and styrene in azeotropic composition”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 23, n. 4, pp. 1203–1222. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1979.070230423>>.
- LIU, B., LI, L., SUN, G., et al., 2015a, “Isospecific 3,4-(co)polymerization of bio-renewable myrcene using NSN-ligated rare-earth metal precursor: an approach to a new elastomer”, *Chem. Commun.*, v. 51, pp. 1039–1041. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4CC08962F>>.
- LIU, B., HAN, B.-Y., ZHANG, C.-L., et al., 2015b, “Renewable β -myrcene polymerization initiated by lutetium alkyl complexes ligated by imidophosphonamido ligand”, *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 33, n. 5 (May), pp. 792–796. ISSN: 1439-6203. Availability: <<https://doi.org/10.1007/s10118-015-1629-8>>.
- LIU, B., SUN, G., LI, S., et al., 2015c, “Isoprene Polymerization with Iminophosphonamide Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes: Influence of Metal Size on the Regio- and Stereoselectivity”, *Organometallics*, v. 34, n. 16, pp. 4063–4068. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00502>>.
- LIU, B., LIU, D.-T., LI, S.-H., et al., 2016, “High trans-1,4 (co)polymerization of β -myrcene and isoprene with an iminophosphonamide lanthanum catalyst”, *Chinese*

- Journal of Polymer Science*, v. 34, n. 1 (Jan), pp. 104–110. ISSN: 1439-6203. Availability: <<https://doi.org/10.1007/s10118-016-1729-0>>.
- LÓPEZ, D. C., 2014, *Modificación y Síntesis de Polímeros de Isopreno vía Polimerización Radicálica Controlada*. Tese de D.Sc., Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coahuila, México.
- LOUGHMARI, S., HAFID, A., BOUAZZA, A., et al., 2012, “Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 50, n. 14, pp. 2898–2905. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.26069>>.
- LUK, S. B., MARÍĆ, M., 2021a, “Polymerization of Biobased Farnesene in Miniemulsions by Nitroxide-Mediated Polymerization”, *ACS Omega*, v. 6, n. 7, pp. 4939–4949. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05992>>. PMID: 33644601.
- LUK, S. B., MARIĆ, M., 2019, “Nitroxide-Mediated Polymerization of Bio-Based Farnesene with a Functionalized Methacrylate”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 13, n. 3, pp. 1800080. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.201800080>>.
- LUK, S. B., MARIC, M., 2021b, “Farnesene and norbornenyl methacrylate block copolymers: Application of thiol-ene clicking to improve thermal and mechanical properties”, *Polymer*, v. 230, pp. 124106. ISSN: 0032-3861. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386121007291>>.
- LUK, S. B., AZEVEDO, L. A., MARIC, M., 2021c, “Reversible deactivation radical polymerization of bio-based dienes”, *Reactive and Functional Polymers*, v. 162, pp. 104871. ISSN: 1381-5148. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514821000638>>.
- MARVEL, C. S., HWA, C. C. L., 1960, “Polymyrcene”, *Journal of Polymer Science*, v. 45, n. 145, pp. 25–34. ISSN: 1542-6238. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1002/pol.1960.1204514503>>.
- MATTI, B., 2010, *Modeling of Bimolecular Nitroxide Mediated Radical Polymerization of Styrene in Batch Reactor and Steady State Analysis of CTSR Reactor*. M.Sc. dissertation, University of Technology, Toronto, Ontario, Canada.
- MATYJASZEWSKI, K., PATTEN, T. E., XIA, J., 1997, “Controlled/“Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization

- of Styrene”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 4, pp. 674–680. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ja963361g>>.
- MATYJASZEWSKI, K., PAIK, H.-J., ZHOU, P., et al., 2001, “Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization”, *Macromolecules*, v. 34, n. 15, pp. 5125–5131. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma010185+>>.
- MEHTA, A., 2016. “Amid rising concerns about the environmental and human threats posed by rubber, Bridgestone and Michelin lead the search for green alternatives”. <https://www.reutersevents.com/sustainability/sustainable-rubber-briefing-sustainable-rubber-search-hits-road>. Accessed: 2019-06-10.
- MELO, C. K., SOARES, M., CASTOR, C. A., et al., 2014, “In Situ Incorporation of Recycled Polystyrene in Styrene Suspension Polymerizations”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 1, pp. 46–60. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.201300144>>.
- MICHELIN, 2019. “Bio-sourced materials: a new milestone!” <https://www.michelin.com/en/news/bio-sourced-materials-a-new-milestone/>. Accessed: 2021-11-14.
- MILLER, S. A., 2013, “Sustainable Polymers: Opportunities for the Next Decade”, *ACS Macro Letters*, v. 2, n. 6, pp. 550–554. Availability: <<https://doi.org/10.1021/mz400207g>>.
- MOAD, G., RIZZARDO, E., SOLOMON, D. H., 1982, “A product study of the nitroxide inhibited thermal polymerization of styrene”, *Polymer Bulletin*, v. 6, n. 11 (Mar), pp. 589–593. ISSN: 1436-2449. Availability: <<https://doi.org/10.1007/BF00255160>>.
- MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG, S., 2012, “Living radical polymerization by the RAFT process a third update”, *Australian Journal of Chemistry*, v. 65, n. 8, pp. 985–1076. ISSN: 0004-9425.
- MOHAMMADI, Y., AHMADI, M., REZA SAEB, M., et al., 2014, “A Detailed Model on Kinetics and Microstructure Evolution during Copolymerization of Ethylene and 1-Octene: From Coordinative Chain Transfer to Chain Shuttling Polymerization”, *Macromolecules*, v. 47 (06), pp. 4778–4789.
- MOHAN, A. M., 2013. “Global demand for biobased resins to rise 19% per year through 2017”. Availability: <<https://www.greenerpackage.com/bioplastics>>.

/global_demand_biobased_resins_rise_19_year_through_2017>.
[Online; accessed 19-Setembro-2018].

- MONTEZUMA, G. G. C., CONTANT, S., LONA, L. M. F., 2012, “Emulsion Polymerization of Styrene Mediated by TEMPO at Low Temperature”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 6, n. 12, pp. 516–522. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mren.201200037>>.
- MÉTAFIOT, A., KANAWATI, Y., GÉRARD, J.-F., et al., 2017, “Synthesis of β -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization”, *Macromolecules*, v. 50, n. 8, pp. 3101–3120. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02675>>.
- MÉTAFIOT, A., GÉRARD, J.-F., DEFOORT, B., et al., 2018, “Synthesis of β -myrcene/glycidyl methacrylate statistical and amphiphilic diblock copolymers by SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 56, n. 8, pp. 860–878. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.28963>>.
- MÉTAFIOT, A., GAGNON, L., PRUVOST, S., et al., 2019, “ β -Myrcene/isobornyl methacrylate SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization: synthesis and characterization of gradient, diblock and triblock copolymers”, *RSC Adv.*, v. 9, pp. 3377–3395. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8RA09192G>>.
- NABIFAR, A., MCMANUS, N. T., VIVALDO-LIMA, E., et al., 2009, “Thermal polymerization of styrene in the presence of TEMPO”, *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 2, pp. 304 – 312. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908005484>>.
- NADDEO, M., BUONERBA, A., LUCIANO, E., et al., 2017, “Stereoselective polymerization of biosourced terpenes β -myrcene and β -ocimene and their copolymerization with styrene promoted by titanium catalysts”, *Polymer*, v. 131, n. Supplement C, pp. 151 – 159. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386117309953>>.
- NEWMARK, R. A., MAJUMDAR, R. N., 1988, “ ^{13}C -NMR spectra of cis-polymyrcene and cis-polyfarnesene”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 26, n. 1, pp. 71–77. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.1988.080260107>>.

- NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., et al., 2013, “Nitroxide-mediated polymerization”, *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 1, pp. 63 – 235. ISSN: 0079-6700. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670012000718>>. Topical Issue on Polymer Chemistry.
- NUYKEN, O., 2006, *Neodymium Based Ziegler Catalysts - Fundamental Chemistry*. Advances in Polymer Science. Berlin, Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 9783540348115. Availability: <<https://books.google.com.br/books?id=LW72BwAAQBAJ>>.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. Wiley InterScience electronic collection. Wiley. ISBN: 9780471478744. Availability: <<https://books.google.com.br/books?id=6cjgZbFHI4kC>>.
- PETZOLD, L., 1982, “A description of DASSL: A differential/algebraic system solver”. In: *IMACS 10th World Congress*, pp. 8–13, 08.
- PRADEL, J. L., BOUTEVIN, B., AMEDURI, B., 2000, “Controlled radical polymerization of 1,3-butadiene. II. Initiation by hydrogen peroxide and reversible termination by TEMPO”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 38, n. 18, pp. 3293–3302. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1099-0518%2820000915%2938%3A18%3C3293%3A%3AAID-POLA80%3E3.0.CO%3B2-0>>.
- PRADEL, J.-L., AMEDURI, B., BOUTEVIN, B., 1999, “Use of controlled radical polymerization of butadiene with AIBN and TEMPO for the determination of the NMR characteristics of hydroxymethyl groups”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 200, n. 10, pp. 2304–2308.
- PRATA, D. M., 2009, *Reconciliação Robusta de Dados para Monitoramento em Tempo Real*. Ph.D. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- PRITCHARD, D., BACON, D., 1975, “Statistical assessment of chemical kinetic models”, *Chemical Engineering Science*, v. 30, n. 5, pp. 567 – 574. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250975800285>>.
- PROCESSING, H., 2022. “Lummus, Synthos advance bio-butadiene technology development to produce sustainable rubber”. <https://www.hydrocarbonprocessing.com/news/2022/02/lummus-synthos-advance-bio-butadiene-technology-development-to-produce-sustainable-rubber>. Accessed: 2022-14-04.

- QIN, J., LI, H., ZHANG, Z., 2003, “Modeling of high-conversion binary copolymerization”, *Polymer*, v. 44, n. 8, pp. 2599–2604. ISSN: 0032-3861. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386103000971>>.
- QUIRK, R. P., KELLS, A. M., 2000, “Polymerization of butadiene using neodymium versatate-based catalyst systems: preformed catalysts with SiCl₄ as halide source”, *Polymer International*, v. 49, n. 7, pp. 751–756.
- RAMOS, C. S., 2022. “Amyris começa testes em planta de fermentação em Barra Bonita (SP)”. <https://valor.globo.com/agronegocios/noticia/2022/04/11/amyris-comeca-testes-em-planta-de-fermentacao-em-barra-bonita-sp.ghtml>. Acesso em: 14-04-2022.
- RAO, G., K. UPADHYAY, V., JAIN, R., 1997, “Polymerization of 1,3-butadiene with neodymium chloride/2-ethylhexanoate/triethylaluminium catalyst system”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 251 (10).
- RAYNAUD, J., WU, J. Y., RITTER, T., 2012, “Iron-Catalyzed Polymerization of Isoprene and Other 1,3-Dienes”, *Angewandte Chemie*, v. 124, n. 47, pp. 11975–11978. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201205152>>.
- REINING, B., KEUL, H., HÖCKER, H., 1999, “Chloro-telechelic poly(ethylene oxide)s as initiators for the atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and methyl methacrylate: Structural features that affect the initiation efficiency”, *Polymer*, v. 40, n. 12, pp. 3555 – 3563. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386198005515>>.
- REN, C., LI, G., DONG, W., et al., 2007, “Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization”, *Polymer*, v. 48, n. 9, pp. 2470 – 2474. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003238610700170X>>.
- RIBEIRO, R., RUIVO, R., NSIRI, H., et al., 2016, “Deciphering the Mechanism of Coordinative Chain Transfer Polymerization of Ethylene Using Neodymocene Catalysts and Dialkylmagnesium”, *ACS Catalysis*, v. 6, n. 2, pp. 851–860. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02316>>.
- ROA-LUNA, M., NABIFAR, A., MCMANUS, N. T., et al., 2008, “Effect of the addition of inert or TEMPO-capped prepolymer on polymerization rate and molecular weight development in the nitroxide-mediated radical polymerization of styrene”, *Journal of*

- Applied Polymer Science*, v. 109, n. 6, pp. 3665–3678. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.28507>>.
- ROA-LUNA, M., DÍAZ-BARBER, M. P., VIVALDO-LIMA, E., et al., 2007, “Assessing the Importance of Diffusion-Controlled Effects on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Nitroxide-Mediated Radical Polymerization of Styrene”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 44, n. 2, pp. 193–203. Availability: <<https://doi.org/10.1080/10601320601031366>>.
- ROSA, I. S., 2013, *Análise Dinâmica e de Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização de Propeno do Tipo Loop*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROSENFELD, C., SERRA, C., BROCHON, C., et al., 2007, “High-temperature nitroxide-mediated radical polymerization in a continuous microtube reactor: Towards a better control of the polymerization reaction”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 18, pp. 5245 – 5250. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907000474>>. 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering.
- ROZANTSEV, E. G., 1970, *Free Nitroxyl Radicals*. New York, NY, Springer Science+Business Med. ISBN: 9781475707120.
- RUNCKEL, W. J., GOLDBLATT, L. A., 1946, “Inhibition of Myrcene Polymerization during Storage”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 38, n. 7, pp. 749–751. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ie50439a028>>.
- RUSEN, E., MOCANU, A., 2013, “Atom transfer radical emulsion polymerization (emulsion ATRP) of styrene with water-soluble initiator”, *Colloid and Polymer Science*, v. 291, n. 9 (Sep), pp. 2253–2257. ISSN: 1435-1536. Availability: <<https://doi.org/10.1007/s00396-013-2955-4>>.
- SAHU, P., BHOWMICK, A. K., 2019, “Redox Emulsion Polymerization of Terpenes: Mapping the Effect of the System, Structure, and Reactivity”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 46, pp. 20946–20960. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02001>>.
- SALDÍVAR, E., DAFNIOTIS, P., RAY, W. H., 1998, “Mathematical Modeling of Emulsion Copolymerization Reactors. I. Model Formulation and Application to Reactors Operating with Micellar Nucleation”, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, v. 38, n. 2, pp. 207–325. Availability: <<https://doi.org/10.1080/15583729808544528>>.

- SARKAR, P., BHOWMICK, A. K., 2014, “Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene”, *RSC Adv.*, v. 4, pp. 61343–61354. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA09475A>>.
- SARKAR, P., BHOWMICK, A. K., 2016a, “Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate)”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 4, pp. 2129–2141. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01591>>.
- SARKAR, P., BHOWMICK, A. K., 2016b, “Terpene Based Sustainable Elastomer for Low Rolling Resistance and Improved Wet Grip Application: Synthesis, Characterization and Properties of Poly(styrene-co-myrcene)”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 10, pp. 5462–5474. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01038>>.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007a, *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-Papers.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007b, “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 10, pp. 2750 – 2764. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009250907001777>>.
- SCHWAAB, M., EVARISTO CHALBAUD BISCAIA, J., MONTEIRO, J. L., et al., 2008a, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542 – 1552. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250907008755>>.
- SCHWAAB, M., LEMOS, L. P., PINTO, J. C., 2008b, “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 11, pp. 2895 – 2906. ISSN: 0009-2509. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250908001371>>.
- SHANMUGAM, V., DAS, O., NEISIANY, R. E., et al., 2020, “Polymer recycling in additive manufacturing: an opportunity for the circular economy”, *Materials Circular Economy*, v. 2, n. 1, pp. 1–11.
- SIBAJA, B., SARGENT, J., AUAD, M. L., 2014, “Renewable thermoset copolymers from tung oil and natural terpenes”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 23. Availability: <<https://doi.org/10.1002/polb.23000>>.

- availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.41155>>.
- SINGH, R., SHUKLA, A., TIWARI, S., et al., 2014, “A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, pp. 713 – 728. ISSN: 1364-0321. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032114000628>>.
- SITA, L., 2009, “Ex Uno Plures (“Out of One, Many”): New Paradigms for Expanding the Range of Polyolefins through Reversible Group Transfers”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 14, pp. 2464–2472. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.200802661>>.
- SKURATOV, K., LOBACH, M., SHIBAEVA, A., et al., 1992, “Structure of initial, ultimate and inner chain units of polybutadiene obtained with a rare-earth catalyst as revealed by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy”, *Polymer*, v. 33, n. 24, pp. 5202 – 5207. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386192908024>>.
- SOARES, J. B., MCKENNA, T., CHENG, C., 2007, “Coordination Polymerization”. In: *Polymer Reaction Engineering*, cap. 2, pp. 29–117, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 9780470692134. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470692134.ch2>>.
- SOLOMON, D. H., WAVERLEY, G., RIZZARDO, W. H. E., et al., 1984. “Polymerization Process and Polymers Produced Thereby”. <https://patents.google.com/patent/US4581429A/en>. Accessed: 2020-03-04.
- STORTI, G., CARRÀ, S., MORBIDELLI, M., et al., 1989, “Kinetics of multimonomer emulsion polymerization. The pseudo-homopolymerization approach”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 37, n. 9, pp. 2443–2467. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1989.070370901>>.
- SUN, X., LUO, Y., WANG, R., et al., 2008, “Semibatch RAFT polymerization for producing ST/BA copolymers with controlled gradient composition profiles”, *AIChE Journal*, v. 54, n. 4, pp. 1073–1087. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.11446>>.
- SZWARC, M., 1956, “‘Living’ Polymers”, *Nature*, v. 178 (nov), pp. 1168–1169. Availability: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/1956Natur.178.1168S>>. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System.

- TANG, W., TSAREVSKY, N. V., MATYJASZEWSKI, K., 2006, "Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization", *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 5, pp. 1598–1604. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ja0558591>>. PMID: 16448131.
- TANIGUCHI, Y., DONG, W., KATSUMATA, T., et al., 2005, "Novel neodymium-based ternary catalyst, Nd(Oi-Pr)(3)/[HNMe2Ph](+) [B(C6F5)(4)](-)/i-Bu3Al, for isoprene polymerization", *Polymer Bulletin*, v. 54 (06).
- TEODORESCU, M., 2002, "Free-radical copolymerization of methyl methacrylate with styrene in the presence of 2-mercaptoethanol II. Influence of methyl methacrylate/styrene ratio", *European Polymer Journal*, v. 38, n. 5, pp. 841–846. ISSN: 0014-3057. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305701002518>>.
- TOBITA, H., HAMIELEC, A. E., 1991, "Kinetics of free-radical copolymerization: the pseudo-kinetic rate constant method", *Polymer*, v. 32, n. 14, pp. 2641–2647. ISSN: 0032-3861. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003238619190345J>>.
- TRUMBO, D. L., 1993, "Free radical copolymerization behavior of myrcene", *Polymer Bulletin*, v. 31, n. 6 (Dec), pp. 629–636. ISSN: 1436-2449. Availability: <<https://doi.org/10.1007/BF00300120>>.
- UBALDO-ALARCÓN, A., SORIANO-CORRAL, F., CÓRDOVA, T., et al., 2022, "Terpene Coordinative Chain Transfer Polymerization: Understanding the Process through Kinetic Modeling", *Polymers*, v. 14, n. 12. ISSN: 2073-4360. Availability: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/14/12/2352>>.
- VALENTE, A., ZINCK, P., MORTREUX, A., et al., 2009, "Catalytic Chain Transfer (co-)Polymerization: Unprecedented Polyisoprene CCG and a New Concept to Tune the Composition of a Statistical Copolymer", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 30, n. 7, pp. 528–531. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/marc.200800734>>.
- VALENTE, A., ZINCK, P., VITORINO, M. J., et al., 2010, "Rare earths/main group metal alkyls catalytic systems for the 1,4-trans stereoselective coordinative chain transfer polymerization of isoprene", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 48, n. 21, pp. 4640–4647. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.24225>>.
- VALENTE, A., ZINCK, P., MORTREUX, A., et al., 2011, "Borohydrido rare earth based coordinative chain transfer copolymerization: A convenient tool for tuning the micros-

- structure of isoprene/styrene copolymers”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 49, n. 7, pp. 1615–1620. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.24585>>.
- VALENTE, A., MORTREUX, A., VISSEAU, M., et al., 2013, “Coordinative Chain Transfer Polymerization”, *Chemical Reviews*, v. 113 (05).
- VEREGIN, R. P. N., ODELL, P. G., MICHALAK, L. M., et al., 1996, “Molecular Weight Distributions in Nitroxide-Mediated Living Free Radical Polymerization: Kinetics of the Slow Equilibria between Growing and Dormant Chains”, *Macromolecules*, v. 29, n. 10, pp. 3346–3352. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma951667m>>.
- VIEIRA, R. P., LONA, L. M. F., 2016, “Kinetic modeling of atom-transfer radical polymerization: inclusion of break reactions in the mechanism”, *Polymer Bulletin*, v. 73, n. 8 (Aug), pp. 2105–2119. ISSN: 1436-2449. Availability: <<https://doi.org/10.1007/s00289-015-1596-9>>.
- VINK, E. T., RÁBAGO, K. R., GLASSNER, D. A., et al., 2004, “The sustainability of NatureWorks polylactide polymers and Ingeo polylactide fibers: an update of the future.” *Macromolecular bioscience*, v. 46, pp. 551–64.
- VISSEAU, M., MAINIL, M., TERRIER, M., et al., 2008, “Cationic borohydrido–neodymium complex: Synthesis, characterization and its application as an efficient pre-catalyst for isoprene polymerisation”, *Dalton Trans.*, pp. 4558–4561. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/B806669H>>.
- VITORINO, M., ZINCK, P., VISSEAU, M., 2012, “Isoprene polymerization using a neodymium phenolate pre-catalyst combined to aluminum based co-catalysts”, *European Polymer Journal*, v. 48 (07), pp. 1289–1294.
- WAHLEN, C., BLANKENBURG, J., VON TIEDEMANN, P., et al., 2020, “Tapered Multiblock Copolymers Based on Farnesene and Styrene: Impact of Biobased Polydiene Architectures on Material Properties”, *Macromolecules*, v. 53, n. 23, pp. 10397–10408. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02118>>.
- WANG, B., CUI, D., LV, K., 2008, “Highly 3,4-Selective Living Polymerization of Isoprene with Rare Earth Metal Fluorenyl N-Heterocyclic Carbene Precursors”, *Macromolecules*, v. 41 (02).
- WANG, F., YU ZHANG, C., MING HU, Y., et al., 2012, “Reversible coordinative chain transfer polymerization of isoprene and copolymerization with ϵ -caprolactone

- by neodymium-based catalyst”, *Polymer*, v. 53, n. 26, pp. 6027 – 6032. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386112009135>>.
- WANG, F., LIU, H., ZHENG, W., et al., 2013, “Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems”, *Polymer*, v. 54, n. 25, pp. 6716 – 6724. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386113009853>>.
- WINNACKER, M., RIEGER, B., 2015, “Recent Progress in Sustainable Polymers Obtained from Cyclic Terpenes: Synthesis, Properties, and Application Potential”, *ChemSusChem*, v. 8, n. 15, pp. 2455–2471. ISSN: 1864-564X. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201500421>>.
- XIAO, A., WANG, L., LIU, Q., et al., 2009, “A Novel Linear-Hyperbranched Multiblock Polyethylene Produced from Ethylene Monomer Alone via Chain Walking and Chain Shuttling Polymerization”, *Macromolecules*, v. 42, n. 6, pp. 1834–1837. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma802352t>>.
- YANG, X., LI, S., XIA, J., et al., 2015a, “Novel renewable resource-based UV-curable copolymers derived from myrcene and tung oil: Preparation, characterization and properties”, *Industrial Crops & Products*, v. 63, n. Complete, pp. 17–25.
- YANG, X., LI, S., XIA, J., et al., 2015b, “Renewable Myrcene-based UV-curable Monomer and its Copolymers with Acrylated Epoxidized Soybean Oil: Design, Preparation, and Characterization”, *BioResources*, v. 10, n. 2. ISSN: 1930-2126. Availability: <http://stargate.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_10_2_2130_Yang_Renewable_Myrcene_UV_Monomer>.
- YAO, K., TANG, C., 2013, “Controlled Polymerization of Next-Generation Renewable Monomers and Beyond”, *Macromolecules*, v. 46, n. 5, pp. 1689–1712. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma3019574>>.
- YE, Y., SCHORK, F. J., 2009, “Modeling and Control of Sequence Length Distribution for Controlled Radical (RAFT) Copolymerization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 24, pp. 10827–10839. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ie901032y>>.
- YOO, T., HENNING, S. K., 2017, “SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FARNESENE-BASED POLYMERS”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 90, n. 2 (06), pp. 308–324. ISSN: 0035-9475. Availability: <<https://doi.org/10.5254/rct.17.82683>>.

- YU, X., LI, M., HONG, J., et al., 2018, “Living 3,4-(Co)Polymerization of Isoprene/Myrcene and One-Pot Synthesis of Polyisoprene Blend Catalyzed by Binuclear Rare Earth Complexes Bearing the Bridged Amidinate Ligand”, *Chemistry*, v. 25 (12).
- ZAPATA-GONZÁLEZ, I., SALDÍVAR-GUERRA, E., ORTIZ-CISNEROS, J., 2011, “Full Molecular Weight Distribution in RAFT Polymerization. New Mechanistic Insight by Direct Integration of the Equations”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 20, n. 6, pp. 370–388. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mats.201100023>>.
- ZAPATA-GONZÁLEZ, I., SALDÍVAR-GUERRA, E., FLORES-TLACUAHUAC, A., et al., 2012, “Efficient numerical integration of stiff differential equations in polymerisation reaction engineering: Computational aspects and applications”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 90, n. 4, pp. 804–823. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cjce.21656>>.
- ZAPATA-GONZÁLEZ, I., SALDÍVAR-GUERRA, E., RUIZ-VILLEGAS, J., 2018, “Pseudo-Homopolymerization Approach To Predict the Molecular Weight Distribution in the Copolymerization via Activator Regenerated by Electron Transfer Atom Transfer Radical Polymerization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 36, pp. 12040–12054. Availability: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02123>>.
- ZEIGER, E., 1977, *β -Mirceno: Review of Toxicological Literature*. In: Report, Integrated Laboratory Systems, North Carolina.
- ZHANG, M., RAY, W. H., 2001, “Modeling of “Living” Free-Radical Polymerization with RAFT Chemistry”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 20, pp. 4336–4352. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ie0009482>>.
- ZHANG, M., RAY, W. H., 2002a, “Modeling of “living” free-radical polymerization processes. I. Batch, semibatch, and continuous tank reactors”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 7, pp. 1630–1662. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.11051>>.
- ZHANG, M., RAY, W. H., 2002b, “Modeling of “living” free-radical polymerization processes. II. Tubular reactors”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, n. 5, pp. 1047–1056. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.11052>>.
- ZHANG, M., W. KARJALA, T., JAIN, P., 2010, “Modeling of α -Olefin Copolymerization with Chain-Shuttling Chemistry Using Dual Catalysts in Stirred-Tank Reactors:

- Molecular Weight Distributions and Copolymer Composition”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49 (09), pp. 8135–8146.
- ZHANG, M., KARJALA, T. W., JAIN, P., et al., 2013, “Theoretical Modeling of Average Block Structure in Chain-Shuttling α -Olefin Copolymerization Using Dual Catalysts”, *Macromolecules*, v. 46, n. 12, pp. 4847–4853. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma4004902>>.
- ZHANG, W., WEI, J., SITA, L. R., 2008, “Living Coordinative Chain-Transfer Polymerization and Copolymerization of Ethene, α -Olefins, and α,ω -Nonconjugated Dienes using Dialkylzinc as “Surrogate” Chain-Growth Sites”, *Macromolecules*, v. 41, n. 21, pp. 7829–7833. Availability: <<https://doi.org/10.1021/ma801962v>>.
- ZHAO, J., SCHLAAD, H., 2013, “Synthesis of Terpene-Based Polymers”. In: *Bio-synthetic Polymer Conjugates*, pp. 151–190, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg. ISBN: 978-3-642-34350-6. Availability: <https://doi.org/10.1007/12_2012_166>.
- ZHAO, Y., LUO, Y.-W., YE, C., et al., 2009, “Model-based design and synthesis of gradient MMA/tBMA copolymers by computer-programmed semibatch atom transfer radical copolymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 47, n. 1, pp. 69–79. Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.23121>>.
- ZHOU, C., WEI, Z., LEI, X., et al., 2016, “Fully biobased thermoplastic elastomers: synthesis and characterization of poly(l-lactide)-b-polymyrcene-b-poly(l-lactide) triblock copolymers”, *RSC Adv.*, v. 6, pp. 63508–63514. Availability: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA08689F>>.
- ZHOU, C., WEI, Z., JIN, C., et al., 2018, “Fully biobased thermoplastic elastomers: Synthesis of highly branched linear comb poly(β -myrcene)-graft-poly(l-lactide) copolymers with tunable mechanical properties”, *Polymer*, v. 138, pp. 57 – 64. ISSN: 0032-3861. Availability: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386118300648>>.
- ZHU, G., WANG, L., MAHMOOD, Q., et al., 2021, “Ligand-regulated polymerization of conjugated dienes catalyzed by confined iminopyridine iron complexes with high activity and thermal stability”, *Polymer Testing*, v. 102, pp. 107317. ISSN: 0142-9418. Availability: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941821002646>>.
- ZINCK, P., 2012, “Tuning polyolefins and polydienes microstructure and architecture via coordinative chain transfer polymerization”, *Polymer International*, v. 61, n. 1, pp. 2–5.

Availability: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.3175>>.