



POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA EM REATORES TUBULARES  
PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

Carolina Leite de Araujo Paes Leme

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.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Maio de 2015

POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA EM REATORES TUBULARES  
PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

Carolina Leite de Araujo Paes Leme

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

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Marcia Peixoto Vega, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa, D.Sc.

---

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2015

Leme, Carolina Leite de Araujo Paes

Polimerização Radicalar Controlada em Reatores Tubulares para a Produção de Copolímeros de Estireno/  
Carolina Leite de Araujo Paes Leme. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XXXII, 242 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 226-242.

1. Polimerização radicalar controlada. 2. Copolimerização de estireno. 3. Estimação de Parâmetros.  
I. Pinto, José Carlos Costa da Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Não to mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não te atemorizes, nem te espantes;  
porque o Senhor teu Deus está contigo, por onde quer que andares. (JOSUÉ 1: 9)*

*“Quando você acha que tem todas as respostas,  
vem a vida e muda todas as perguntas”*

*Dedico esse trabalho a Deus por me dar obstáculos e amigos,  
exatamente nesta ordem.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Senhor Meu Deus, autor da minha fé, muito obrigada por me sustentar e amparar na realização deste trabalho. Trabalho este que por muitas vezes me fez sentir tão insegura e pequena diante das dificuldades. Mas o Senhor sempre me mostrou que estava no controle de TODAS as coisas. Com toda certeza descobrir e me encantar pelo *mundo dos polímeros* foi uma grande benção na minha vida; porém, eu mal sabia que a minha maior benção não estaria em tudo que viria a estudar, mas nas pessoas que o Senhor colocaria no meu caminho. A eles, o meu mais carinhoso obrigada.

A meus queridos pais. Minha Mãe Elisabete, amiga, conselheira, exemplo, ouvinte e quem de uma maneira tão especial sempre traz um sabor único a minha vida, mesmo quando isso lhe rende longos monólogos sobre poliestireno. (Ah, Mãe! Meu polímero ficou ainda mais lindo! E você vai ver, os polímeros vão dominar o mundo!). A meu Pai Juarez; nem ele mesmo tem a noção do quanto seu exemplo é importante para mim.

A minha linda e brilhante irmã Juliana, maior amor da minha vida, por sua amizade, conselhos, diferenças e tudo mais que sempre nos uniu e complementou.

A meu grande amor, amigo e marido Renato. Sem o seu carinho e amor eu estaria incompleta. Obrigada por casar novamente comigo todos os dias e por seus abraços quando senti medo. Sua paciência, carinho e amor deixam o meu mundo com um azul mais bonito.

A meus avós, donos de uma sabedoria ímpar, e a meus tios, tias, primos e primas, pelo imenso carinho.

A querida família Purita Paes Leme que acolheu a mim e meus sonhos com muito carinho.

Um agradecimento muito especial a meu professor José Carlos Pinto, um carinho muito especial em respeitar minhas dificuldades e limites, e mais ainda por

acreditar, quando muitas vezes nem eu consegui fazer isso. Agradeço a Deus por ter colocado você no meu caminho e que Ele continue te abençoando.

A meus eternos professores e Mestres Luciano Castro e Nabuco, pelas oportunidades que me deram. Ao querido Dr. Pierre Esteves pela amizade, conselhos e ensinamentos, sempre muito valiosos e responsáveis por despertar meu amor pela ciência.

Bianca, minha *magrela preferida*, e dona de uma amizade crescente e maravilhosa, que dispensa o uso de qualquer definição.

Aline e Paulinha, sem vocês literalmente não seria possível esse trabalho. Meus cafés da tarde ganharam uma cobertura de amizade, planos de viagens, idéias doidas e cumplicidade que poucas pessoas têm o prazer de descobrir na vida. E o melhor: ele não depende da geografia.

A meus amigos Franklin, Balrog, Fabricia, Fernanda e Simone (com certeza faltam alguns nomes!): qualquer texto seria muito pouco para definir o que vocês foram para mim.

A meus amigos do LMSCP- G-130, Simoni, Amanda, André, João, Isaias, Fabricio, Julio, Eduardo (eterno Monstro!!), Ícaro e Willian, Bruno, Cauê, por ajudas fantásticas e companhia melhor ainda. A toda equipe do LMSCP, Soninha, Luiza, Grazi e Aline, Rhanayara, Luciana, Larissa e Paula (estão faltando vários nomes!): a amizade e o trabalho de vocês foram de extrema importância. Em especial a Ricardo Aderne, que tanto me ajudou com sua querida amizade. Passar noites em claro com reações ficou até prazeroso com essa equipe ótima

A todos os professores e funcionários da COPPE e PEQ-COPPE, que proporcionaram uma ótima caminhada por esta instituição.

Ao CNPq e à COPPE pelo financiamento e suporte durante todo o tempo deste trabalho.

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

## POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA EM REATORES TUBULARES PARA A PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO

Carolina Leite de Araujo Paes Leme

Maio/2015

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Este trabalho apresenta os resultados experimentais de copolimerizações de estireno/metacrilato de metila (MMA) e estireno/alfa-metil-estireno (AMS) realizadas num reator tubular equipado com alimentação lateral. Foi utilizada a técnica de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido. As reações foram conduzidas em massa e em solução, com uma alimentação primária que continha uma mistura de estireno, tolueno, iniciadores e TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila), e uma alimentação lateral, que continha uma mistura de comonômeros. Os resultados obtidos mostram a possibilidade de sintetizar esses copolímeros com uma estrutura em bloco a partir de uma única etapa reacional, e as condições operacionais do reator foram facilmente manipuladas obtendo massas molares médias que aumentaram com o tempo de residência., o que confirma o caráter "vivo" do sistema de reação. Os experimentos comparam reações contendo, como iniciador, somente peróxido de benzoíla (BPO) ou uma mistura de BPO e *terc*-butilperoxi 2-etilexila carbonato (TBEC). As reações que utilizaram uma mistura de iniciadores mostraram um aumento expressivo na conversão e valores de IPD próximos a 1,3. A capacidade de sintetizar esses copolímeros em um reator contínuo, com conversões de até 80% em massa e uma faixa ampla de valores para as massas molares médias, juntamente com a abordagem matemática do sistema fornece uma inovadora e importante proposta para a síntese de copolímeros em bloco a partir de um sistema de polimerização contendo nitróxido.

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

## CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION IN A TUBULAR REACTOR FOR PRODUCTION OF STYRENE COPOLYMERS

Carolina Leite de Araujo Paes Leme

May/2015

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

This work presents experimental results about copolymerizations of styrene / methyl methacrylate (MMA) and styrene / alpha-methylstyrene (AMS) conducted in a tubular reactor equipped with a secondary feed. A nitroxide mediated controlled radical polymerization process was used. The reactions were conducted in bulk and in solution. The primary feed comprised a mixture of styrene, toluene, initiator and TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxila), while the secondary feed comprised a mixture of comonomers . The results show the possibility of synthesizing block copolymers in a single reaction step. The reactor operating conditions were manipulated easily and it was observed that the average molecular weights increased with time. Confirming the "living" character of the reaction system. An experimental plan was devised to compar reactions containing only benzoyl peroxide (BPO) as initiator with reactions performed with a mixture of BPO and *terc*-butylperoxide-2-ethylhexyl carbonate (TBEC). The reactions that used a mixture of initiators showed a significant increase of conversion and IPD values near 1.3. The ability to synthesize such copolymers in a continuous tubular reactor, achieving monomer conversions of up to 80% by weight and a wide range of values for average molecular weight, together with a mathematical modeling approach, provides an important and innovative proposal for synthesizing block copolymers in nitroxide mediated polymerization system.



<b>SEÇÃO I – COMENTÁRIOS INICIAIS</b>	1
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	2
<b>1.1- Introdução</b>	3
<b>1.2- Objetivos do Trabalho</b>	14
<b>1.3- Estrutura do Trabalho</b>	15
<b>SEÇÃO II- POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA POR NITRÓXIDO EM REATOR TUBULAR</b>	16
<b>2 – REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA</b>	17
<b>2.1- Introdução</b>	18
<b>2.1.1- A Polimerização Radicalar Controlada</b>	18
<b>2.1.2- Tipos de Polímeros Sintetizados</b>	21
<b>2.1.3 – Reatores de Polimerização</b>	22
<b>2.2- Tipos de Polimerização Radicalar Controlada</b>	24
<b>2.2.1- Polimerização radicalar controlada por transferência de átomos (ATRP)</b>	25
<b>2.2.2- Polimerização radicalar controlada por transferência tipo adição-fragmentação (RAFT)</b>	25
<b>2.2.3- Polimerização radicalar controlada por radical livre estável (SFRP)</b>	27
<b>2.3- Polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido</b>	28
<b>2.3.1- Nitróxidos</b>	28
<b>2.3.2- Aspectos cinéticos das reações mediadas por nitróxido</b>	30
<b>2.3.3- Copolimerização por reação radicalar controlada e mediada por nitróxido</b>	34
<b>2.4- Polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido empregando dois de iniciadores</b>	37
<b>2.5- Reatores Tubulares de Polimerização</b>	40
<b>2.4- Considerações finais</b>	43
<b>3- MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	45

<b>3.1-Unidade Experimental</b>	46
<b>3.1.1- Entrada para alimentação lateral do reator</b>	48
<b>3.1.2- Sistema de aquecimento</b>	49
<b>3.1.3- Sistema de aquisição de dados</b>	50
<b>3.2- Condições Operacionais</b>	52
<b>3.3 – Técnicas de Caracterização</b>	59
<b>3.3.1- Gravimetria</b>	59
<b>3.3.2- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC )</b>	60
<b>3.3.3- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-<sup>13</sup>C)</b>	60
<b>3.3.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</b>	61
<b>3.4- Condições Experimentais das Reações</b>	62
<b>4- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO</b>	66
<b>4.1-Reações de Copolimerização de Estireno com AMS e Estireno com MMA Utilizando BPO como Iniciador</b>	67
<b>4.1.1- Reações de Estireno</b>	67
<b>4.1.2- Reações de Estireno e Alfa-Metil-Estireno (AMS)</b>	73
<b>4.1.2.1- Reação de Estireno e AMS sem alimentação lateral</b>	73
<b>4.1.2.2- Reação de Estireno e AMS com alimentação lateral</b>	76
<b>4.1.3- Reações de Estireno e Metil Metacrilato (MMA)</b>	92
<b>4.1.3.1- Reações de Estireno e MMA sem alimentação lateral</b>	92
<b>4.1.3.2- Reações de Estireno e MMA com alimentação lateral</b>	97
<b>4.1.4- Análises de FTIR</b>	114
<b>4.1.5- Análises de RMN</b>	118
<b>4.2 – Reações de Polimerização Utilizando uma Mistura de BPO e TBEC como Iniciadores</b>	126

<b>4.2.1- Reações de Teste</b>	127
<b>4.2.2- Reações com Estireno</b>	132
<b>4.2.3- Reações de Copolimerização com Estireno e AMS</b>	137
<b>4.2.3.1- Reação com Estireno e AMS sem alimentação lateral</b>	137
<b>4.2.3.2- Reação com Estireno e AMS com alimentação lateral</b>	142
<b>4.2.4- Reações de Copolimerização de Estireno e MMA</b>	147
<b>4.2.4.1- Reações de Estireno e MMA sem alimentação lateral</b>	147
<b>4.2.4.2- Reações de Estireno e MMA com alimentação lateral</b>	151
<b>4.2.5- Análises de FTIR</b>	155
<b>4.2.6- Análises de RMN</b>	167
<b>4.3- Conclusões</b>	175
<b>SEÇÃO III- MODELAGEM MATEMÁTICA E ESTIMAÇÃO DE PARAMETROS</b>	179
<b>5 – MODELAGEM MATEMÁTICA DOS SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA</b>	180
<b>5.1- Introdução</b>	181
<b>5.2- Revisão Bibliográfica</b>	181
<b>5.3 – Modelagem Matemática</b>	188
<b>5.3.1- Método dos momentos</b>	192
<b>5.4- Estimação dos parâmetros cinéticos</b>	197
<b>5.4.1- Introdução</b>	197
<b>5.4.2- Implementação do modelo matemático</b>	198
<b>5.4.3- Resultado das estimativas de parâmetros</b>	206
<b>5.5 – Conclusão</b>	220
<b>SEÇÃO IV- COMENTÁRIOS FINAIS</b>	221
<b>6– CONCLUSÃO</b>	222

<b>6.1- Conclusões Gerais</b>	223
<b>6.2- Sugestões de Trabalhos Futuros</b>	225
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	226

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação da polimerização do etileno	3
Figura 1.2: Nomenclatura utilizada na reação de polimerização	3
Figura 1.3: Exemplo de homopolímero: polipropileno	4
Figura 1.4: Exemplo de copolímero: poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)	4
Figura 1.5a: Polimerização em etapas formando um homopolímero	5
Figura 1.5b: Polimerização em etapas formando um copolímero	5
Figura 1.6a: Polimerização em cadeia formando um homopolímero	6
Figura 1.6b: Polimerização em cadeia formando um copolímero	6
Figura 1.7: Copolímeros com monômeros de diferentes reatividades	7
Figura 1.8: Esquema simplificado da classificação de sistemas poliméricos	8
Figura 1.9: Mecanismo simplificado de polimerização radicalar convencional	10
Figura 1.10: Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada	11
Figura 1.11: Agentes de captura mais utilizados na polimerização radicalar controlada	13
Figura 2.1: Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada. (1) Iniciador na forma radicalar, (2) Monômero, (3) Polímero vivo, (4) Polímero morto.	19
Figura 2.2: Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada. (1) Iniciador na forma radicalar, (2) Monômero, (3) Polímero vivo, (4) Polímero morto, (5) Agente de captura, (6) Polímero/Espécie dormente.	20
Figura 2.3: Exemplos de estruturas diferenciadas das cadeias de polímeros com diferentes composições	21
Figura 2.4: Alguns tipos de copolímeros de bloco	22

Figura 2.5: Exemplo ilustrativo de reatores do tipo tanque agitado: (a) batelada; (b) contínuo.	23
Figura 2.6: Esquema ilustrativo de reator tubular	23
Figura 2.7: Mecanismo simplificado de formação do radical estável na polimerização radicalar controlada do tipo ATRP. (L) é um ligante orgânico (ODIAN, 2004).	24
Figura 2.8: Cumil ditiobenzoato (ODIAN, 2004).	26
Figura 2.9: Mecanismo simplificado de atuação do agente de captura na polimerização radicalar controlada do tipo RAFT (ODIAN, 2004).	26
Figura 2.10: Estrutura eletrônica esquemática de um grupamento nitróxido	28
Figura 2.11: Estrutura molecular dos nitróxidos a) TEMPO b) 2,2,5 trimetil 4-fenil 3-azahexano 3-nitróxido	29
Figura 2.12: Esquema reacional utilizado por CUNNINGHAN <i>et al.</i> (2010).	30
Figura 2.13: Decomposição de um iniciador tetrafuncional. Adaptado de OLIVEIRA (2012)	36
Figura 2.14: Exemplos de iniciadores multifuncionais. (A) bifuncional (B) bifuncional (C) trifuncional (D) tetrafuncional. Adaptado de OLIVEIRA (2012).	38
Figura 2.15 – Decomposição de um iniciador tetrafuncional. Adaptado de OLIVEIRA (2012)	39
Figura 2.16: a) Exemplo do esquema reacional usual que utiliza reatores do tipo tanque agitado. Adaptado de LENZI <i>et al.</i> (2004), b) Reator comercial do tipo tanque agitado com 1L de capacidade.	42
Figura 3.1: Esquema da unidade experimental e dos principais componentes	46
Figura 3.2: Representação da conexão entre a entrada lateral e o reator tubular, mostrando o termopar instalado.	49
Figura 3.3: Representação do sistema de aquecimento do reator.	50
Figura 3.4: Representação do posicionamento dos termopares.	51
Figura 3.5: Interface do programa TRCS	52

Figura 3.6: Esquema ilustrativo das vazões na alimentação lateral	52
Figura 3.7: Perfil de vazão constante SEM alimentação pela entrada lateral	54
Figura 3.8: Perfil de vazão constante, SEM alimentação pela entrada lateral e com reciclo.	55
Figura 3.9: Perfil de vazão constante COM alimentação na entrada lateral.	55
Figura 3.10: Perfil de vazão com dois estados estacionários e COM alimentação na entrada lateral.	56
Figura 3.11: Perfil de vazão constante COM alimentação na entrada lateral e reciclo	57
Figura 3.12: Perfil de vazão com dois estados estacionários e SEM alimentação na entrada lateral	58
Figura 3.13: Perfil de vazão com dois estados estacionários e COM alimentação na entrada lateral.	59
Figura 4.1: Perfil de tempos de residência na reação ST1 conduzido no reator tubular (Tabela 4.1)	68
Figura 4.2: Resultados de conversão das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1)	69
Figura 4.3: Resultados de IPD das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).	69
Figura 4.4: Resultados de Mn das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).	70
Figura 4.5: Resultados de Mw das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).	70
Figura 4.6: Perfil de tempos de residência na reação ST conduzido no reator tubular (Tabela 4.1)	71
Figura 4.7: Resultados de conversão e IPD da reação em reator tubular ST (Tabela 4.1).	71
Figura 4.8: Resultados de Mn e Mw da reação em reator tubular ST (Tabela 4.1).	72
Figura 4.9: Resultados de Mn e Mw em relação a conversão da reação em reator tubular ST (Tabela 4.1).	72

Figura 4.10: Perfil do tempo de residência na reação ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.3).	74
Figura 4.11: Resultados de conversão das reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).	74
Figura 4.12: Resultados de Mn e Mw na reação ST+AMS2	75
Figura 4.13: Resultados de Mn nas reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).	75
Figura 4.14: Resultados de de Mw nas reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).	76
Figura 4.15: Perfil dos tempos de residência na reação ST+AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.4).	77
Figura 4.16: Resultados de conversão das reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	78
Figura 4.17: Resultados de IPD das reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4)	78
Figura 4.18: Resultados de Mn nas reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	79
Figura 4.19: Resultados de Mw nas reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	79
Figura 4.20: Perfil de tempos de residência na reação ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.4).	80
Figura 4.21: Resultados de conversão das reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	81
Figura 4.22: Resultados de IPD das reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	81
Figura 4.23: Resultados de Mn nas reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	82
Figura 4.24: Resultados de Mw nas reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	82
Figura 4.25: Perfil de tempos de residência nas reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	83
Figura 4.26: Resultados Resultados de conversão das reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	83



Figura 4.27: Resultados de IPD das reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	84
Figura 4.28: Resultados de Mn nas reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	84
Figura 4.29: Resultados de Mw nas reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).	85
Figura 4.30: Perfil de tempos de residência na reação A/S+AMS5 conduzida em reator tubular (Tabela 4.5).	86
Figura 4.31: Resultados de conversão das reações A/S+AMS5 e ST conduzida em reator tubular (Tabela 4.5).	87
Figura 4.32 Resultados de IPD das reações A/S+AMS5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	87
Figura 4.33: Resultados de Mn das reações A/S+AMS5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	87
Figura 4.34: Resultados de Mw das reações A/S+AMS5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	88
Figura 4.35: Perfil de tempos de residência na reação A/S+ST6 conduzida em reator tubular (Tabela 4.5).	88
Figura 4.36: Resultados de conversão das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	89
Figura 4.37: Resultados de IPD das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	89
Figura 4.38: Resultados de Mn das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	90
Figura 4.39: Resultados de Mw das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).	90
Figura 4.40: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/AMS em reator tubular e da reação ST.	91
Figura 4.41: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/AMS em reator tubular e da reação ST	91
Figura 4.42: Perfil de tempos de residência na reação ST/MMA1 conduzida no reator tubular (Tabela 4.6).	93
Figura 4.43: Resultados de conversão das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	93

Figura 4.44: Resultados de IPD das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	94
Figura 4.45: Resultados de Mn das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	94
Figura 4.46: Resultados de Mw das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	94
Figura 4.47: Perfil do tempo de residência na reação ST/MMA2 conduzida no reator tubular (Tabela 4.6).	95
Figura 4.48: Resultados de conversão das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	96
Figura 4.49: Resultados de IPD das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	96
Figura 4.50: Resultados de Mn das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	97
Figura 4.51: Resultados de Mw das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).	97
Figura 4.52: Perfil do tempos de residência na reação ST+MMA3 conduzida no reator tubular (Tabela 4.7).	98
Figura 4.53: Resultados de conversão das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	99
Figura 4.54: Resultados de IPD das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	99
Figura 4.55: Resultados de Mn das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	100
Figura 4.56: Resultados de Mw das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	100
Figura 4.57: Resultados de conversão das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	101
Figura 4.58: Resultados de conversão das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	101
Figura 4.59: Resultados de IPD das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	102

Figura 4.60: Resultados de Mn das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	102
Figura 4.61: Resultados de Mw das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).	103
Figura 4.62: Perfil de tempos de residência na reação ST+MMA5 conduzida em reator tubular (Tabela 4.7).	103
Figura 4.63: Resultados de conversão das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	104
Figura 4.64: Resultados de conversão das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	104
Figura 4.65: Resultados de Mn das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	105
Figura 4.66: Resultados de Mw das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	105
Figura 4.67: Perfil de tempos de residência na reação ST+MMA6 conduzida em reator tubular (Tabela 4.7).	106
Figura 4.68: Resultados de conversão das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	106
Figura 4.69: Resultados de IPD das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	107
Figura 4.70: Resultados de Mn das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	107
Figura 4.71: Resultados de Mw das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).	108
Figura 4.72: Perfis de tempos de residência na reação S/M+MMA7 conduzida em reator tubular (Tabela 4.8).	109
Figura 4.73: Resultados de conversão das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	109
Figura 4.74: Resultados de IPD das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	110
Figura 4.75: Resultados de Mn das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	110
Figura 4.76: Resultados de Mw das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	110

Figura 4.78: Resultados de conversão das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	111
Figura 4.79: Resultados de IPD das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	112
Figura 4.80: Resultados de Mn das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	113
Figura 4.81: Resultados de Mw das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).	113
Figura 4.82: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/MMA em reator tubular e da reação ST	114
Figura 4.83: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/MMA em reator tubular e da reação ST	114
Figura 4.84: Resultados das análises de FTIR da reação ST/AMS1 das amostras 7, 16 e 22	115
Figura 4.85: Resultados das análises de FTIR da reação ST+AMS2 das amostras 6, 12 e 18	116
Figura 4.86 : Resultados das análises de FTIR da reação ST+AMS3 das amostras 7, 17 e 21.	117
Figura 4.87: Resultados das análises de FTIR da reação ST+MMA4 das amostras 6, 11 e 17	118
Figura 4.88: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poliestireno puro (amostra 5 do experimento ST1)	119
Figura 4.89: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-alfametilestireno) da reação ST/AMS1(amostra 17).	122
Figura 4.90: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-alfametilestireno) da reação ST+AMS2 (amostra 17).	123
Figura 4.91: Espectro de $^{13}\text{C}$ - RMN de poli(estireno-co-metacrilato de metila) da reação ST/MMA2 (amostra 13).	125
Figura 4.92: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-metacrilato de metila) da reação ST+MMA5 (amostra 23).	126
Figuras 4.93: Perfil de tempos de residência da reação TESTE1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).	128
Figuras 4.94: Perfil de tempos de residência da reação TESTE2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).	129

Figuras 4.95: Resultados de conversão e IPD da reação TESTE1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).	129
Figuras 4.96: Resultados de conversão e IPD da reação TESTE2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).	130
Figuras 4.97: Resultados de Mn e Mw da reação TESTE1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).	130
Figuras 4.98: Resultados de Mn e Mw da reação TESTE2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).	131
Figuras 4.99: Resultados das análises de FTIR da reação TESTE1 e TESTE2	132
Figura 4.100: Perfis de tempo de residência das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em reator tubular (Tabela 4.13).	133
Figura 4.101: Resultados de conversão das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e reator tubular (Tabela 4.13).	134
Figura 4.102: Resultados de IPD das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).	135
Figura 4.103: Resultados de Mn das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).	135
Figura 4.104: Resultados de Mw das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).	135
Figura 4.105: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).	136
Figura 4.106: Resultados de Mw em relação a conversão das reações de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).	136
Figura 4.107: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).	138
Figura 4.108: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).	138
Figura 4.109: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).	139
Figura 4.110: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).	139

Figura 4.111: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).	140
Figura 4.112: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).	140
Figura 4.113: Resultados de Mn em relação à conversão da reação P-ST/AMS1 conduzida em batelada e em reator tubular (Tabela 4.15).	141
Figura 4.114: : Resultados de Mn em relação à conversão da reação P-ST/AMS2 conduzida em batelada e em reator tubular (Tabela 4.15).	141
Figura 4.115: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).	143
Figura 4.116: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+AMS4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).	143
Figura 4.117: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).	144
Figura 4.118: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+AMS4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).	144
Figura 4.120: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).	145
Figura 4.121: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+AMS4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).	145
Figura 4.122: Resultados de Mn em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e AMS conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.16).	146
Figura 4.123: Resultados de Mw em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e AMS conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.16).	146
Figura 4.124: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/MMA1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).	148
Figura 4.125: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/MMA2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).	148
Figura 4.126: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/MMA1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).	149
Figura 4.127: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/MMA2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).	149

Figura 4.128: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/MMA1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).	150
Figura 4.129: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/MMA2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).	150
Figura 4.130: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+MMA3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).	151
Figura 4.131: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+MMA4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).	152
Figura 4.132: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+MMA3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).	152
Figura 4.133: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+MMA4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).	153
Figura 4.134: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+MMA3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).	153
Figura 4.135: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+MMA4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).	154
Figura 4.136: Resultados de Mn em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e MMA conduzidas em reator tubular (Tabela 3.33).	154
Figura 4.137: Resultados de Mw em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e MMA conduzidas em reator tubular (Tabela 3.33).	155
Figura 4.138: Análises de FTIR da reação ST1 das amostras 5, 7, 11, 12, 13, 15 e 16	157
Figura 4.139: Análises de FTIR da reação ST3 das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11 e	158
Figura 4.140: Análises de FTIR da reação P-ST/AMS1 das amostras 8, 11, 12, 14, e 17.	159
Figura 4.141: Análises de FTIR da reação P-ST/AMS2 das amostras 1, 3, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 17 e 18.	160
Figura 4.142: Análises de FTIR da reação- P-ST+AMS3 das amostras 6, 8, 9, 10 e 12	161
Figura 4.143: Análises de FTIR da reação P-ST+AMS4 das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14.	162

Figura 4.144: Análises de FTIR da reação P-ST/MMA1 das amostras 12, 13 e 14.	163
Figura 4.145: Análises de FTIR da reação P-ST/MMA2 das amostras 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12.	164
Figura 4.146: Análises de FTIR da reação P-ST+MMA3 das amostras 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14	165
Figura 4.147: Análises de FTIR da reação P-ST+MMA4 das amostras 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16 e 17.	166
Figura 4.148: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poliestireno da reação ST1 (amostra 11).	167
Figura 4.149: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poliestireno da reação P-ST3 (amostra 11).	168
Figura 4.150: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST/AMS2 (amostra 3).	169
Figura 4.151: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST+AMS3 (amostra 9).	170
Figura 4.152: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST+AMS4 (amostra 2)	170
Figura 4.153: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P- ST+AMS4 (amostra 7).	171
Figura 4.154: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST+AMS4 (amsotra 11)	171
Figura 4.155: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST/MMA1 (amostra 8).	172
Figura 4.156: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST/MMA2 (amostra 11).	173
Figura 4.157: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST+MMA3 (amostra 9)	174
Figura 4.158: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST+MMA4 (amostra 2).	174
Figura 4.159: Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST+MMA4 (amostra 17).	175
Figura 4.160: Resultados típico de GPC obtido nas reações da Seção4.	176



Figura 5.1: Perfis de conversão e IPD calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno (ST).	200
Figura 5.2: Perfis de conversão e IPD experimentais pelo modelo da reação de estireno (ST).	200
Figura 5.3: Perfis de Mn e Mw calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno (ST)	200
Figura 5.4: Perfis de Mn e Mw experimentais da reação de estireno (ST).	201
Figura 5.5: Perfis de conversão e IPD calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e AMS (ST/AMS1).	202
Figura 5.6: Perfis de conversão e IPD experimentais da reação de estireno e AMS (ST/AMS1).	203
Figura 5.7: Perfis de Mn e Mw calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e AMS (ST/AMS1).	203
Figura 5.8: Perfis de Mn e Mw experimentais da reação de estireno e AMS (ST/AMS1).	203
Figura 5.9: Perfis de conversão e IPD calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e MMA (ST/MMA1).	205
Figura 5.10: Perfis de conversão e IPD experimentais da reação de estireno e MMA (ST/MMA1).	205
Figura 5.11: Perfis de Mn e Mw calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e MMA (ST/MMA1).	205
Figura 5.12: Perfis de Mn e Mw experimentais da reação de estireno e MMA (ST/MMA1).	206
Figura 5.13: Valores de conversão experimentais obtidos na polimerização de estireno ST e valores calculados pela estimação STY_SIM13.	210
Figura 5.14: Valores de Mn experimentais obtidos na polimerização de estireno ST e valores calculados pela estimação STY_SIM13.	210
Figura 5.15: Valores de Mw experimentais obtidos na polimerização de estireno ST e valores calculados pela estimação STY_SIM13.	210
Figura 5.16: Mecanismo de captura e descaptura: modelo <i>versus</i> proposto.	213

Figura 5.17: Valores experimentais de conversão obtidos na reação de copolimerização de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimaco AMS_SIM6.	214
Figura 5.18: Valores experimentais de Mn obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimaco AMS_SIM6	214
Figura 5.19: Valores experimentais de Mw obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimaco AMS_SIM6.	214
Figura 5.20: Valores experimentais de IPD obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimaco AMS_SIM6.	215
Figura 5.21: Valores experimentais de converso obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimaco MMA_SIM6.	215
Figura 5.22: Valores experimentais de Mn obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimaco MMA_SIM6.	215
Figura 5.23: Valores experimentais de Mw obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimaco MMA_SIM6.	216
Figura 5.24: Valores experimentais de IPD obtidos na reaco de copolimerizaco de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimaco MMA_SIM6.	216

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Características gerais dos processos de polimerização radicalar convencional e controlado.	11
Tabela 2.1: Descrição das características gerais do processo de ATRP	25
Tabela 2. 2 : Descrição das características gerais do processo de RAFT.	27
Tabela 2.3: Descrição das características gerais do processo de NMRP.	33
Tabela 3.2: Condições experimentais das reações do grupo 1	64
Tabela 3.3: Condições experimentais das reações do grupo 2	65
Tabela 4.1: Condições experimentais das reações BAT1, ST1 e ST.	67
Tabela 4.2: Tempo de coleta das amostras na reação em batelada.	68
Tabela 4.3: Condições experimentais da reação ST/AMS1	73
Tabela 4.4: Condições experimentais das reações ST+AMS2, ST+AMS3 e ST+AMS4.	76
Tabela 4.5: Condições experimentais das reações A/S+AMS5 e A/S+AMS6	85
Tabela 4.6: Condições experimentais das reações ST/MMA1 e ST/MMA2	92
Tabela 4.7: Condições experimentais das reações ST+MMA3, ST+MMA4, ST+MMA5	98
Tabela 4.8: Condições experimentais das reações S/M+MMA7 e S/M+MMA8.	108
Tabela 4.9: Picos característicos dos átomos de carbon do poliestireno em análises de <sup>13</sup> C-RMN (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).	119
Tabela 4.10: Picos característicos dos átomos de carbono do poli(estireno-co-alfa-metil-estireno) em análises de <sup>13</sup> C-RMN (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).	120
Tabela 4.11: Picos característicos dos átomos de carbono do poli(estireno / metacrilato de metila) (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003)	124
Tabela 4.12: Condições experimentais das reações TESTE1 e TESTE2.	127

Tabela 4.13: Condições experimentais das reações de homopolimerização de estireno conduzidas com misturas de iniciadores.	133
Tabela 4.14: Tempos de amostragem na reação em batelada BAT2.	134
Tabela 4.15: Condições experimentais das reações P-ST/AMS1 e P-ST/AMS2	137
Tabela 4.16: Condições experimentais das reações P-ST+AMS3 e P-ST+AMS4.	142
Tabela 4.17: Condições experimentais das reações P-ST/MMA1 e P-ST/MMA2.	147
Tabela 4.18: Condições experimentais das reações P-ST+MMA3 e P-ST+MMA4.	151
Tabela 5.1: Modelo cinético proposto por GEORGES <i>et al.</i> (1993).	182
Figura 5.2: Modelo cinético proposto por FUKUDA <i>et al.</i> (1996).	183
Tabela 5.3: Modelo cinético proposto por GRESZTA & MATJASZEWSKY (1996).	183
Tabela 5.4: Modelo cinético proposto por BUTTÉ <i>et al.</i> (1996).	184
Tabela 5.5: Modelo cinético proposto por ZHANG & RAY (2002).	185
Tabela 5.6 : Mecanismo cinético da copolimerização radicalar controlada mediada por nitróxido usado no modelo.	190
Tabela 5.7: Constantes cinéticas da literature.	198
Tabela 5.8: Condições das simulações da reação de estireno (ST).	199
Tabela 5.9: Condições das simulações da reação de estireno e AMS (ST/AMS1).	202
Tabela 5.10: Condições das simulações da reação de estireno e MMA (ST/MMA1).	204
Tabela 5.11: Número de possibilidades para as estimações das constantes cinéticas do modelo.	207
Tabela 5.12: Expressão da constante cinética empregada na estimação dos parâmetros.	208
Tabela 5.13: Diferentes casos de estimações de parâmetros calculados para a polimerização estireno	209
Tabela 5.14: Matriz de correlação dos parâmetros estimados	209

Tabela 5.15: Valores das constantes cinéticas estimadas na homopolimerização do estireno	209
Tabela 5.16: Diferentes casos de estimações de parâmetros calculados para a copolimerização estireno/AMS.	214
Tabela 5.17: Valores das constantes cinéticas estimadas na copolimerização do estireno e AMS.	214
Tabela 5.18: Matriz de correlação dos parâmetros estimados na copolimerização do estireno e do AMS.	214
Tabela 5.19: Valores da função objetivo nas estimações de parâmetros da copolimerização estireno/MMA	216
Tabela 5.20: Valores das constantes cinéticas estimadas na copolimerização do estireno e MMA.	217
Tabela 5.21: Matriz de correlação dos parâmetros estimados na copolimerização do estireno e do MMA.	217

## Símbolos latinos

Símbolo	Descrição	Unidade
A, B	Parâmetros da expressão de Arrhenius	adimensional
$c$	Fração de estireno na composição do copolímero	adimensional
F	Função objetivo de máxima verossimilhança	adimensional
$I$	Iniciador	adimensional
$K_1$	Constante cinética da reação de adição do primeiro monômero 1	L/(mol.s)
$K_2$	Constante cinética da reação de adição do primeiro monômero 2	L/(mol.s)
$K_{cap1}$	Constante cinética da reação de capeamento do radical que termina em monômero 1	1/s
$K_{cap2}$	Constante cinética da reação de capeamento do radical que termina em monômero 2	1/s
$K_d$	Constante cinética da decomposição do iniciador	1/s
$K_{p,i}$	Constante cinética para a propagação	L/(mol.s)
$K_{thermal1}$	Constante cinética de iniciação térmica do monômero 1	1/s
$K_{ij}$	Constante cinético da reação entre cadeias que terminam em monômeros i e j	L/(mol.s)
$K_{uncap1}$	Constante cinética da reação inversa de capeamento do radical que termina em monômero 1	1/s
$K_{uncap2}$	Constante cinética da reação inversa de capeamento do radical que termina em monômero 2	1/s
M	Monômero	adimensional
$M$	Concentração de monômero	mol/L
$m_0$	Massa do frasco de coleta vazio	g
$m_1$	Massa conjunto que contém o frasco e a alíquota	g
$M_1$	Monômero 1	adimensional
$M_1$	Concentração de monômero 1	mol/L
$m_2$	Massa conjunto que contém o frasco e a amostra sólida	g
$M_2$	Monômero 2	adimensional
$M_2$	Concentração de monômero 2	mol/L
Mn	Massa molar média aritmética	gmol/mol
Mw	Massa molar média ponderal	gmol/mol
NE	Número de experimentos	adimensional
$P_i$	Cadeia polimérica de tamanho i	adimensional
$P_i$	Concentração de cadeias poliméricas de tamanho i	mol/L
$P_{ij}$	Cadeia em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 1	adimensional
$P_{ij}$	Concentração de cadeias em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 1	mol/L

$Q_{ij}$	Cadeia em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 2	adimensional
$Q_{ij}$	Concentração de cadeias em crescimento com i unidades do monômero 1 e j unidades do monômero 2, terminando em monômero 2	mol/L
$R$	Concentração do radical	mol/L
$R$	Radical	adimensional
$r_1$	Razão de reatividade 1	adimensional
$r_2$	Razão de reatividade 2	adimensional
$r_{p,i}$	Taxa de reação	mol/(L.s)
$T_1$	Temperatura do termopar 1	°C
$T_2$	Temperatura do termopar 2	°C
$T_3$	Temperatura do termopar 3	°C
$T_4$	Temperatura do termopar 4	°C
$T_5$	Temperatura do termopar 5	°C
$T_6$	Temperatura do termopar 6	°C
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
$T_{i+n,j+m}$	Polímero morto com i+n unidades do monômero 1 e j+m unidades do monômero 2	adimensional
$TM$	Temperatura média do reator	°C
$V_1$	Válvula 1	adimensional
$V_2$	Válvula 2	adimensional
$W_{ij}$	Cadeia tipo $Q_{i,j}$ dormente	adimensional
$X$	Agente de captura	adimensional
$x, x_1, x_2$	Parâmetros estimados	adimensional
$y_i^c$	Medida calculada	adimensional
$y_i^e$	Medida experimental	adimensional
$Z_{ij}$	Cadeia tipo $P_{i,j}$ dormente	adimensional

### Símbolos gregos

#### Símbolo

#### Descrição

$\pi_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias vivas terminadas em estireno
$\sigma_t^2$	Estimativa da variância experimental
$Z_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias dormentes com estireno terminal
$\theta_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias vivas terminadas em comonômero
$\lambda_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias mortas
$\lambda_k$	Momento de ordem k
$\lambda_{kl}$	Momento bivariado de ordens k e l
$\Omega_{ij}$	Momento de ordem ij das cadeias dormentes com comonômero terminal

<b>Siglas</b>	<b>Descrição</b>
AMS	Alfa-metil-estireno
ATRP	Polimerização radicalar por transferência de átomos
BPO	Peróxido de benzoíla
CID	Clorofórmio deuterado
<i>conv</i>	Conversão
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia
DMM	Curva de distribuição de massas molares
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
IPD	Índice de polidispersão
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
MMA	Metilacrilato de metila
MMol <sub>1</sub>	Massa molar do monômero 1
MMol <sub>2</sub>	Massa molar do monômero 2
NMP	Polimerização viva mediada por nitróxido
PEQ	Programa de Engenharia Química
RAFT	Polimerização por transferência tipo adição-fragmentação
RMN- <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono
SBR	Estireno-butadieno-rubber
SBS	Estireno-butadieno-estireno
SFRP	Polimerização por radical livre estável
TBEC	Carbonato de terc-butilperóxido 2-etilhexila
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila
TRCS	Sistema de Controle Automático
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro



**SEÇÃO I**  
**COMENTÁRIOS INICIAIS**

## **Capítulo 1- Introdução**

Este capítulo apresenta uma breve introdução sobre o assunto de que trata o presente trabalho de tese de doutorado. Na introdução, alguns conceitos importantes serão apresentados de forma abrangente e posteriormente aprofundados em seções específicas e segundo o interesse do tema. Em seguida, serão abordados os objetivos gerais e específicos perseguidos por este trabalho. Por fim, será apresentado o formato com o qual este documento foi estruturado.

## 1.1 – Introdução

Polímeros são macromoléculas de alta massa molar formadas, em geral, por meio da união de uma grande quantidade de moléculas menores, denominadas monômeros. Essa “união” ocorre por meio da formação de ligações covalentes, que assim produzem uma macromolécula. Esse conjunto de reações que formam a macromolécula é denominado de polimerização (ODIAN, 2004).

Uma reação de polimerização está representada na Figura 1.1, na qual  $n$  representa o número de moléculas de monômeros (ou de meros gerados pelos monômeros). O índice  $n$  também pode ser nomeado como grau de polimerização. A Figura 1.2 exemplifica a nomenclatura utilizada para algumas das espécies envolvidas na reação de polimerização (ODIAN, 2004).

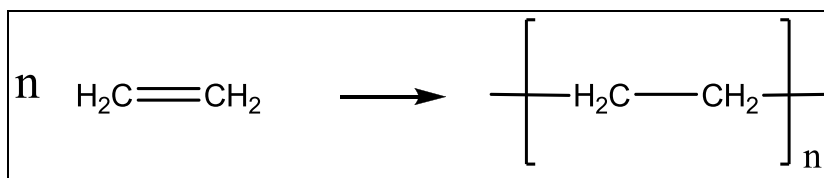


Figura 1.1: Representação esquemática da polimerização do etileno.

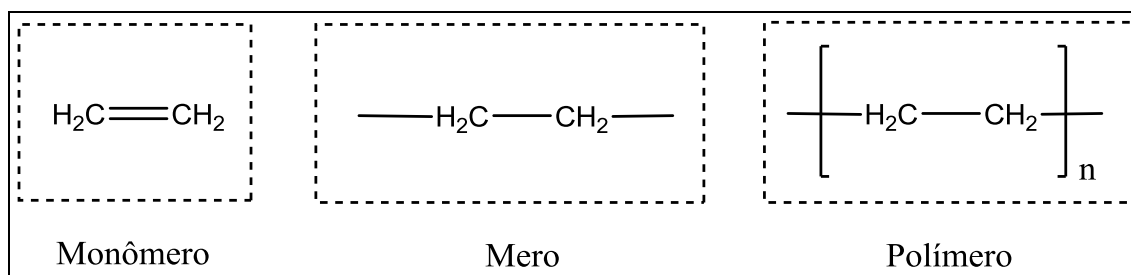


Figura 1.2: Nomenclatura utilizada representação da reação de polimerização.

Baseado nos monômeros que o compõe, um polímero pode ser denominado como homopolímero ou copolímero. Nos homopolímeros, toda a estrutura do polímero é formada por um único tipo de monômero. A Figura 1.3 mostra como exemplo de homopolímero o polipropileno, formado a partir da polimerização do propileno. Já no copolímero, a estrutura da cadeia polimérica é formada pela reação entre dois ou mais tipos de monômeros. A Figura 1.4 apresenta como exemplo de um copolímero o

poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), produzido a partir dos monômeros acrilonitrila, butadieno e estireno.

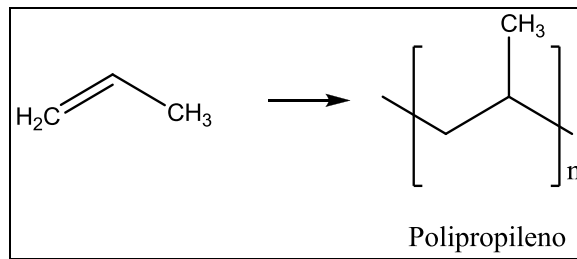


Figura 1.3: Exemplo de homopolímero: polipropileno.

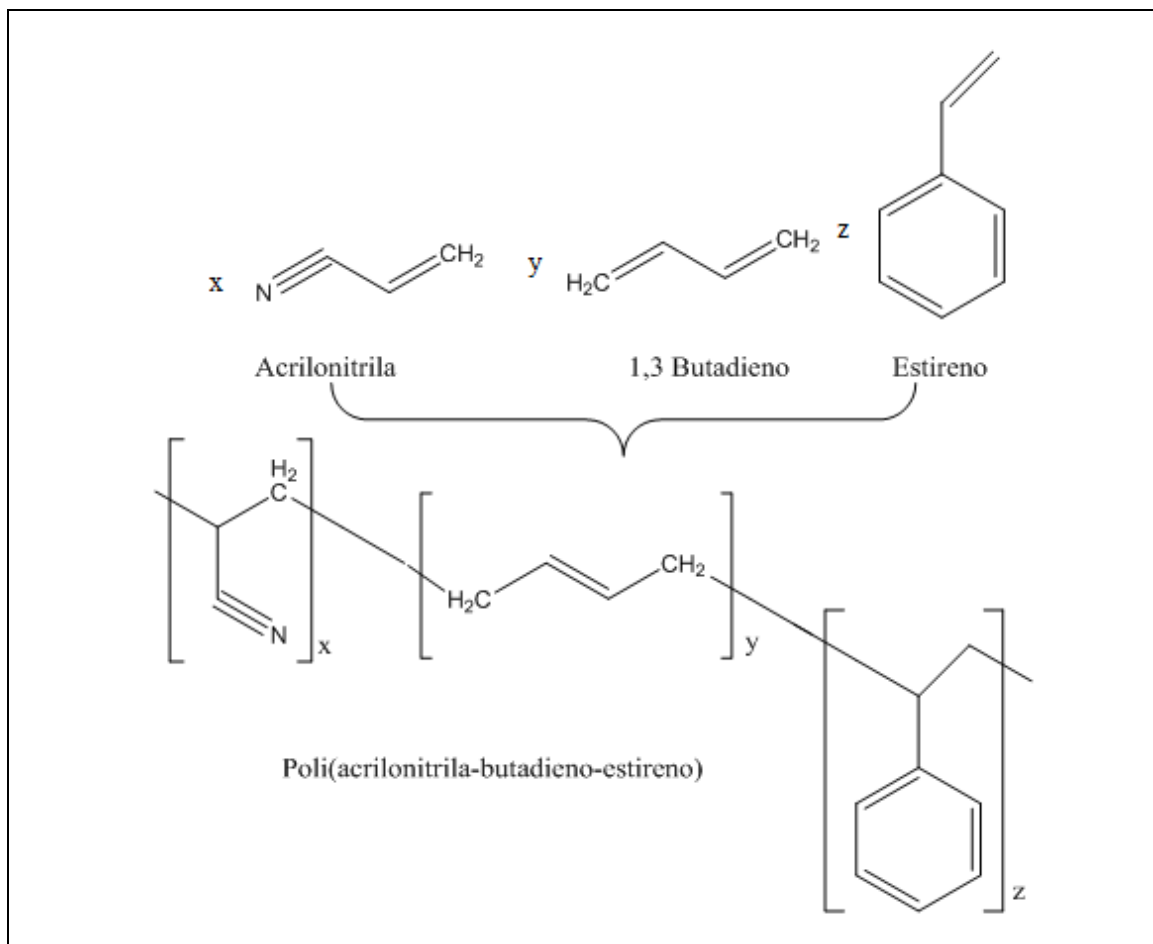


Figura 1.4: Exemplo de copolímero: poli(acrilonitrila-butadieno-estireno).

Atualmente, dois sistemas de classificação de polímeros são mais utilizados: com base na estrutura química dos monômeros e com base no mecanismo particular da reação de polimerização. Segundo a estrutura química dos monômeros, o polímero pode ser classificado usualmente como de adição, a exemplo de monômeros vinílicos, ou de condensação, para monômeros polifuncionais, por exemplo. No caso da condensação, a

estrutura polifuncional dos monômeros permite a reação entre as moléculas por conta da reatividade dos diferentes grupos orgânicos. Além disso, o mecanismo de polimerização pode ocorrer em etapas, em geral, formando polímeros de condensação, ou por um mecanismo de reação em cadeia, normalmente formando polímeros de adição. No caso da adição, uma espécie ativa promove a incorporação dos meros um a um na cadeia polimérica. Os polímeros de condensação são produzidos quase sempre a partir monômeros polifuncionais, sendo que na reação de polimerização ocorre em geral a formação de uma molécula de baixa massa molar. As Figuras 1.5a e 1.5b exemplificam a formação de um homopolímero e de um copolímero pela polimerização em etapas e a consequente formação de polímeros de condensação. Nos exemplos, a molécula de baixa massa molar formada é a água. Para a formação de copolímeros, nesse caso, é necessário o uso de dois ou mais tipos de monômeros, ambos polifuncionais (ODIAN, 2004).

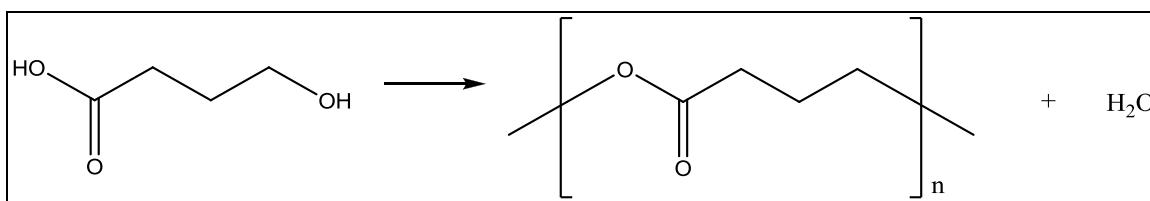


Figura 1.5a: Polimerização em etapas, formando um homopolímero: poli(4-butanóico)

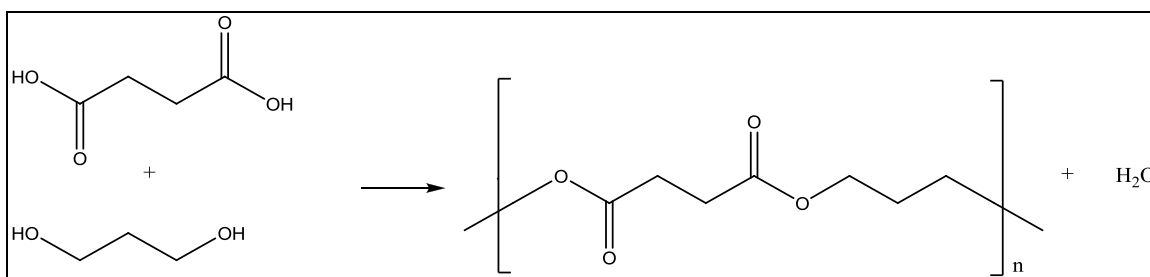


Figura 1.5b: Polimerização em etapas, formando um copolímero: poli( butanodióico-co-1,3 propanodiol)

Os polímeros de adição são normalmente produzidos por um mecanismo de reação em cadeia e utilizam monômeros insaturados como, por exemplo, monômeros vinílicos. O crescimento da cadeia polimérica ocorre pela adição unitária de monômeros a partir do centro ativo de uma espécie ativa ou catalisador. A Figura 1.6a apresenta alguns exemplos desse processo, formando um homopolímero e um copolímero. Para formação de copolímeros, dois ou mais monômeros são adicionados, um por vez, ao

centro ativo da cadeia em crescimento. Todos os monômeros também devem possuir insaturações, como exemplificado na Figura 1.6b (ODIAN, 2004).

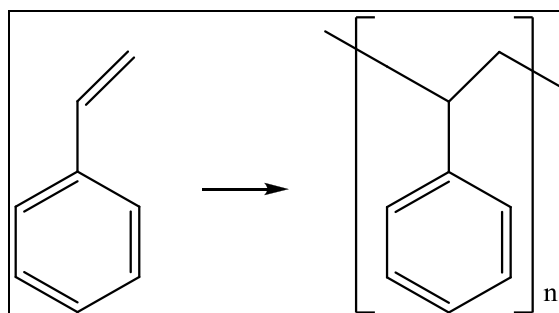


Figura 1.6a: Polimerização em cadeia formando um homopolímero: poliestireno

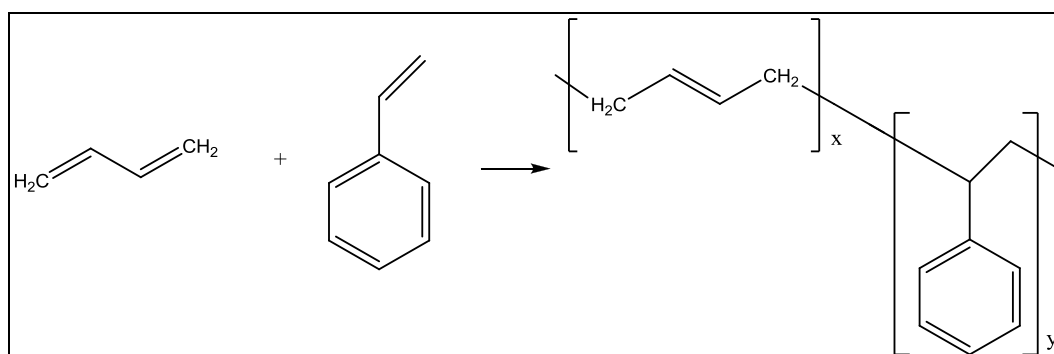


Figura 1.6b: Polimerização em cadeia formando um copolímero: poli(estireno-co-butadieno)

Como já discutido, em sistemas de polimerização em cadeia o centro ativo da espécie em crescimento (espécie viva) adiciona apenas uma molécula de monômero por vez, independentemente se há um, dois ou mais tipos de monômeros no meio reacional. Nos casos em que há dois ou mais tipos de monômeros, surge o conceito de **reatividade relativa**. Quanto mais reativo for um monômero, maior será a “facilidade” de adicionar a molécula de monômero ao centro ativo. Para um sistema contendo os monômeros do tipo A e B, e sendo o monômero A mais reativo que o monômero B espera-se que ocorram mais adições ao centro ativo do monômero A que do monômero B. Como ilustrado na Figura 1.7, o copolímero 1 produzido possui mais unidades métricas do monômero A que do monômero B e o copolímero 2 produzido possui mais unidades métricas do monômero B que do monômero A.

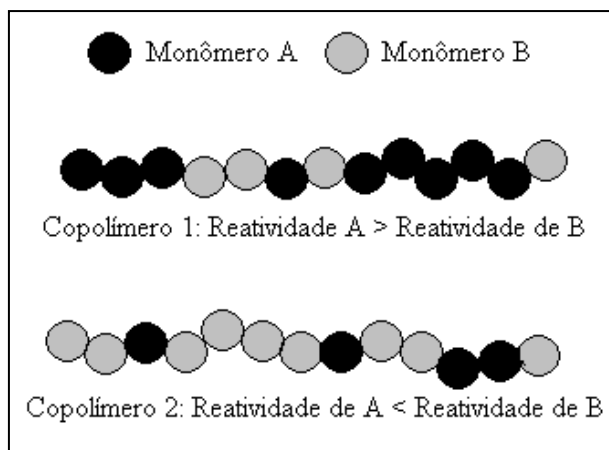


Figura 1.7: Copolímeros formados com monômeros de diferentes reatividades

A diferença de reatividade é intrínseca ao sistema químico e depende dos tipos de monômeros presentes no meio reacional e agrega alguns aspectos importantes ao sistema de polimerização. Em alguns casos, as diferenças de reatividade permitem a síntese de macromoléculas com estruturas também diferenciadas, enquanto em outros sistemas as diferenças de reatividade ou queda de atividade resultantes das condições de reação impedem a formação de copolímeros (ODIAN, 2004). Neste caso, pode até não ocorrer a inserção do monômero de menor reatividade ao centro ativo da espécie viva. Esse é um importante aspecto na síntese de copolímeros que será abordado com maior ênfase.

Polímeros sintéticos são considerados como *produtos do processo*; ou seja, o processo escolhido para a produção do material influencia muito as propriedades do produto final obtido (ODIAN, 2004). Por isso, a escolha do tipo de sistema de polimerização, do tipo de reator em que será conduzida a reação e do tipo de técnica de polimerização pode afetar expressivamente as características do produto final produzido.

De forma geral, os sistemas de polimerização estão divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos de reação. Nos sistemas homogêneos de polimerização, existe uma única fase em que estão solubilizados todos os reagentes e produtos. A polimerização em massa e em solução são os principais exemplos de sistemas homogêneos de polimerização. A principal vantagem desse tipo de sistema é a produção de polímeros com alto grau de pureza (ODIAN, 2004). Nos sistemas heterogêneos de polimerização existem duas ou mais fases imiscíveis, sendo frequentemente uma fase hidrofílica e outra fase hidrofóbica (ODIAN, 2004). Os sistemas de polimerização em

suspensão e em emulsão são exemplos clássicos de sistemas heterogêneos de reação (ODIAN, 2004). Uma das principais vantagens dos sistemas heterogêneos de polimerização é a maior capacidade para troca de calor e a maior facilidade para recuperar o polímero na forma de pó ou grão ao final da reação. Além disso, é possível obter macromoléculas com massa molar mais alta em processos heterogêneos (ODIAN, 2004).

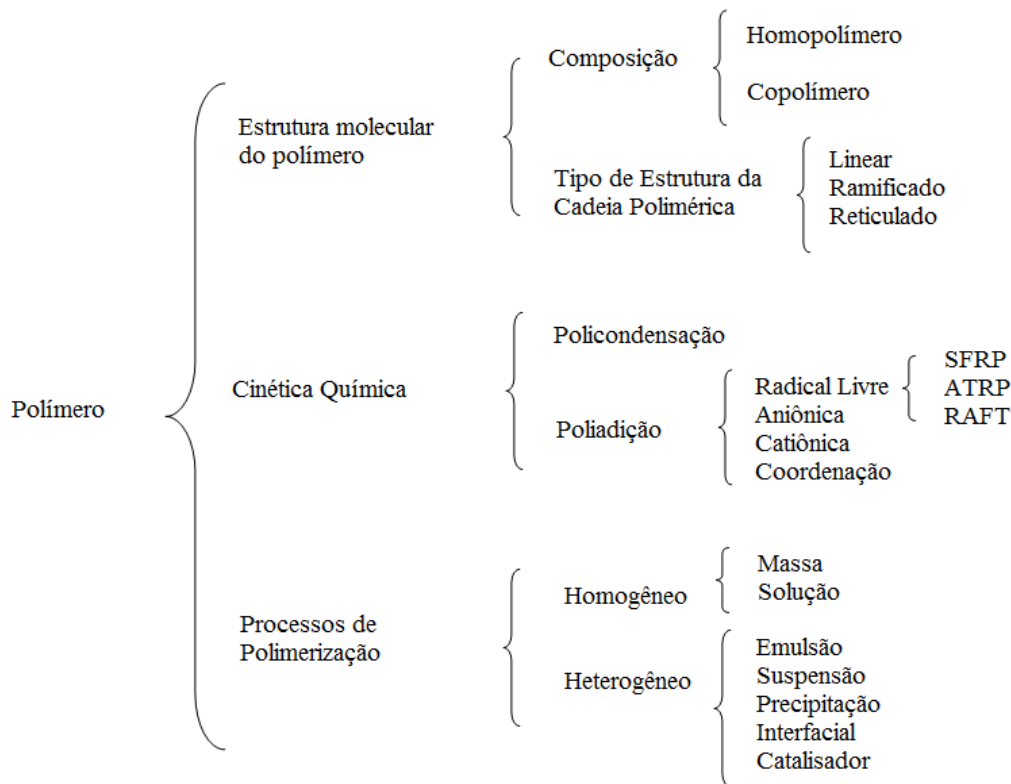


Figura 1.8: Esquema simplificado da classificação de sistemas poliméricos.

O tipo de reator escolhido para conduzir a reação de polimerização também influencia a qualidade do polímero final (ODIAN, 2004). Os perfis espaciais das concentrações dos reagentes, da temperatura e a distribuição dos tempos de residência são características de cada tipo de reator e influenciam diretamente a qualidade do polímero final obtido. De forma geral, os processos de polimerização podem ser divididos em dois grandes grupos: processos em batelada e processos contínuos (ZHANG & RAY, 2002 a, b). No caso do reator tubular, a operação se dá de forma essencialmente contínua e as principais vantagens obtidas são a flexibilidade e a facilidade de operação. Além de permitir a operação contínua, uma linha de reciclo



pode ser inserida para aumentar as tensões de cisalhamento e modificar os perfis de concentração dos reagentes no interior do reator, reduzindo incrustações nas paredes internas (ODIAN, 2004). Para uma manipulação mais direta e específica do perfil de concentração dos reagentes, uma ou múltiplas entradas laterais também podem ser utilizadas. A troca térmica para reatores tubulares também é mais eficiente devido à alta razão área/volume (ENRIGHT *et al*, 2010), o que constitui vantagem importante para as reações de polimerização, altamente exotérmicas.

O emprego de resinas poliméricas em aplicações do dia-a-dia é cada vez mais expressivo, com polímeros substituindo materiais clássicos como vidro, papel, madeira e metais. Além disso, os polímeros protagonizam a crescente demanda por novos materiais que atendam a finalidades inovadoras, como usos na área médica, de separação por membranas seletivas, de microeletrônica, de medicamentos, de litografia, entre outras (MAGRINI *et al.*, 2012).

Uma resina polimérica, na verdade, é composta por uma mistura de moléculas de diferentes tamanhos e composições (no caso dos copolímeros) (ODIAN, 2004). Na prática, a resina polimérica pode ser caracterizada por uma distribuição de tamanhos de cadeias e uma distribuição de composições, sendo que as propriedades finais estão associadas a essas distribuições (ODIAN, 2004). A distribuição de tamanhos de cadeias é caracterizada usualmente na forma de uma distribuição de massas molares (DMM), que quantifica a fração de cadeias como função da massa molar. A DMM pode apresentar um ou mais picos, além de maior ou menor amplitude. As grandezas empregadas usualmente para classificar a DMM são a massa molar média numérica ( $M_n$ ), a massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e o índice de polidispersão (IPD). Por isso, projetar uma resina com propriedades específicas é frequentemente o mesmo que sintetizar uma resina com valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD (ou DMM) pré-especificados. A necessidade de produzir materiais com propriedades pré-especificadas tem aumentado por causa das novas aplicações, a exemplo da litografia, microeletrônica e de medicamentos (HEDRICK *et al*, 2001) e da necessidade de melhorar o processamento, como no caso da produção de resinas bimodais e trimodais (LENZI, 2004). A demanda por novos materiais também gera a necessidade de desenvolver novas morfologias moleculares, abrindo um horizonte de inovação para a síntese de polímeros com estruturas diferenciadas, como morfologias moleculares do tipo estrela (ramos se espalham a partir de um centro), gradiente (a composição local muda lentamente com a

posição ao longo da cadeia), em blocos ( a composição local muda abruptamente com a posição ao longo da cadeia) dentre outras (MATYJASZEWSKI *et al*, 2005).

O tipo de polimerização em cadeia mais comum é a polimerização radicalar, recebendo esse nome porque a rota de síntese está baseada em reações do tipo radicais livres. Esse tipo de reação ocupa um espaço importante nos processos de polimerização, sendo empregado para produção de cerca de 40% da produção mundial de resinas (ODIAN, 2004). Esse destaque se deve às vantagens operacionais inerentes ao processo radicalar, como a baixa sensibilidade às impurezas (ODIAN, 2004). Contudo, como consequência da natureza intrinsecamente estocástica dos processos baseados em radicais livres e do curto tempo de meia-vida dos radicais, torna-se difícil controlar e projetar a DMM do produto final. A Figura 1.9 mostra as etapas reacionais mais importantes envolvidas no mecanismo da polimerização radicalar convencional (ODIAN, 2004).

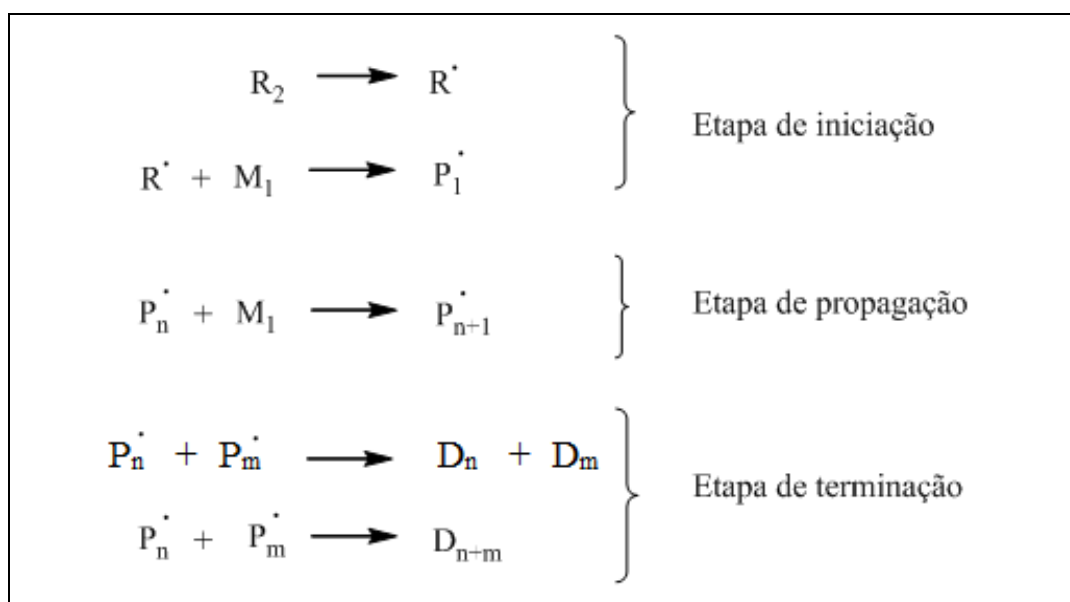


Figura 1.9: Mecanismo simplificado da polimerização radicalar convencional.

SZWARC (1956) apresentou uma técnica de polimerização radicalar então inovadora, que consistia em adicionar um novo componente para aumentar o tempo de vida da espécie radicalar no meio reacional, permitindo o controle mais efetivo do crescimento da cadeia polimérica. A partir deste trabalho, inúmeras pesquisas, tanto no âmbito acadêmico como industrial, voltaram seus interesses e esforços para desenvolver e aprimorar a então denominada *polimerização radicalar viva* (hoje, polimerização

radicalar controlada). A Tabela 1.1 mostra a comparação entre a polimerização radicalar convencional e a polimerização radicalar controlada.

Tabela 1.1: Características gerais dos processos de polimerização radicalar convencional e controlado.

	Processo Radicalar Convencional	Processo Radicalar Controlado
Etapas Reacionais	<p>Reação de Iniciação                      Reação de Propagação                      Reação de Terminação</p>	<p>Reação de Iniciação                      Reação de Propagação                      Reação de Terminação                      Reação de Captura e Descaptura</p>
Propriedades do Polímero	<p>Massas molares média (Mw) elevadas mesmo em baixas conversões</p> <p>Perfil de massas molares média (Mw) variáveis ao longo do tempo da reação</p> <p>Distribuição larga de Mw</p> <p>PDI superior a 1,5</p>	<p>Massas molares médias (Mw) mais baixas e crescente ao longo do tempo de reação</p> <p>A massa molar média (Mw) cresce linearmente com a conversão</p> <p>Distribuição estreita de Mw</p> <p>PDI inferior a 1,5</p>

A polimerização radicalar viva (ou controlada, como atualmente é denominada) consiste em adicionar um agente ao meio reacional que é capaz de ligar-se reversivelmente à cadeia polimérica em crescimento, alternando assim etapas de crescimento com etapas de estagnação de crescimento da cadeia polimérica. Dessa forma, é possível controlar a adição de meros na cadeia polimérica, sendo também possível controlar a morfologia e composição da cadeia em crescimento (ODIAN, 2004). Existem diversas técnicas de polimerização radicalar controlada que diferem entre si pela forma com que geram a espécie controladora do crescimento da cadeia. Estas técnicas podem ser aplicadas a diversos processos de polimerização, como na polimerização em massa e em miniemulsão (LENZI, 2004). As etapas reacionais fundamentais envolvidas na polimerização radicalar controlada estão apresentadas na Figura 1.10.

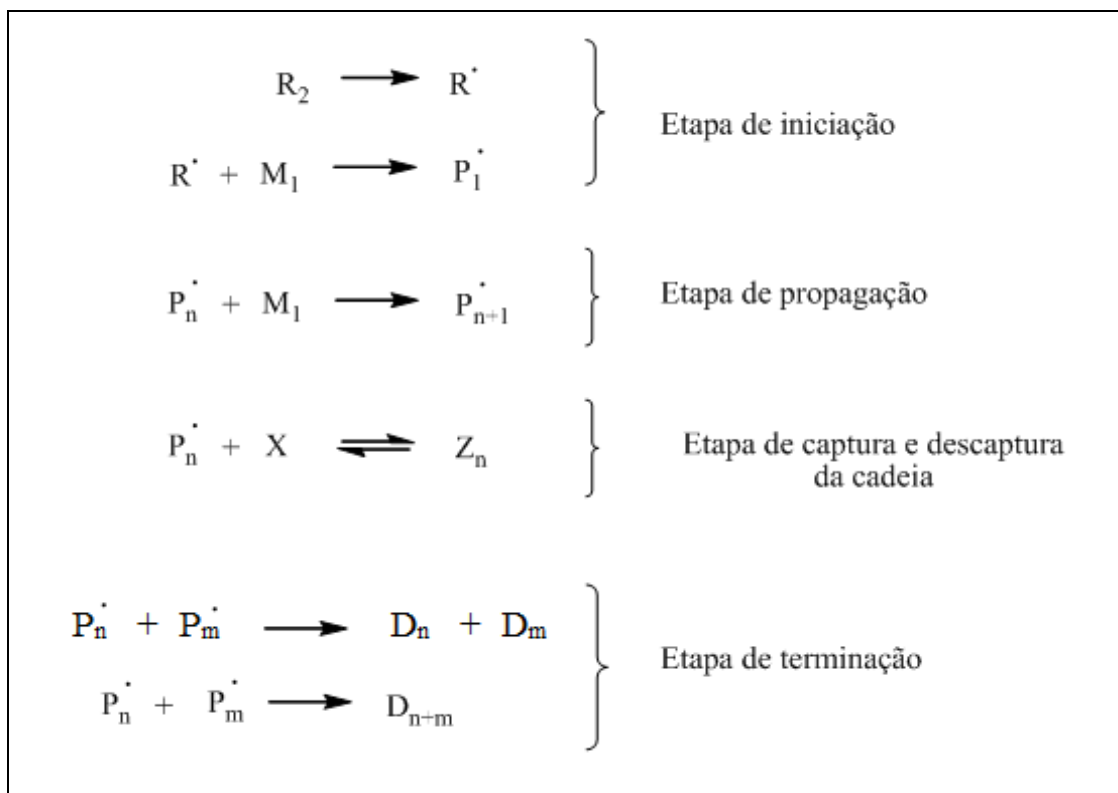


Figura 1.10: Mecanismo simplificado da polimerização radicalar controlada.

A adição de um agente químico para controle do crescimento da cadeia provoca, contudo, algumas características indesejadas, como a redução na velocidade de reação, a necessidade de aumento da temperatura para ativação do agente de captura e a modificação da reatividade dos monômeros (GEORGES *et al.*, 1993). Esses efeitos são observados em diferentes sistemas de polimerização radicalar controlada, como a polimerização radicalar controlada por transferência de átomos (PRCTA ou *ATRP*), a polimerização radicalar controlada por transferência tipo adição-fragmentação (PRCTAF ou *RAFT*) e a polimerização radicalar controlada por radical livre estável (PRCRE ou *SFRP*) (ODIAN, 2004).

Em seções posteriores serão descritos os mecanismos de reação das principais técnicas de polimerização radicalar controlada. Contudo, de forma sucinta, na polimerização radicalar controlada por transferência de átomos (*ATRP*), o papel de agente de captura é realizado por um haleto orgânico (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996). O composto utilizado como agente de captura na polimerização radicalar controlada por transferência tipo adição-fragmentação (*RAFT*) é usualmente o ditiobenzoato de cumila e seus derivados (CUNNINGHAM *et al.*, 2002; MOAD *et al.*, 2002). Na polimerização radicalar controlada por radical livre estável

(PRCRE) é empregado como agente de captura um radical livre de natureza estável. A estabilidade deste radical livre é consequência da sua conformação estereoquímica e eletrônica, havendo usualmente um átomo com orbital livre capaz de estabilizar o elétron livre. Para os casos em que a estabilidade está associada ao grupo funcional nitróxido, a técnica é chamada de *polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido* (PRCMN ou *NMP*) (ODIAN, 2004). Na polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido, o controle do crescimento da cadeia é realizado com o emprego de um composto que contem o grupamento nitróxido. O grupamento nitróxido é capaz de gerar um radical livre estável no meio reacional que, ao se ligar reversivelmente com a cadeia polimérica, controla seu crescimento. Dentre as técnicas de polimerização radicalar controlada, a polimerização mediada por nitróxido é a mais propensa às aplicações industriais, por unir a robustez a impurezas da polimerização radicalar ao eficiente controle do crescimento da cadeia inerente ao grupamento nitróxido (CUNNINGHAM, 2002).

Os principais agentes de captura usados para conduzir a polimerização radicalar controlada estão apresentados na Figura 1.11.

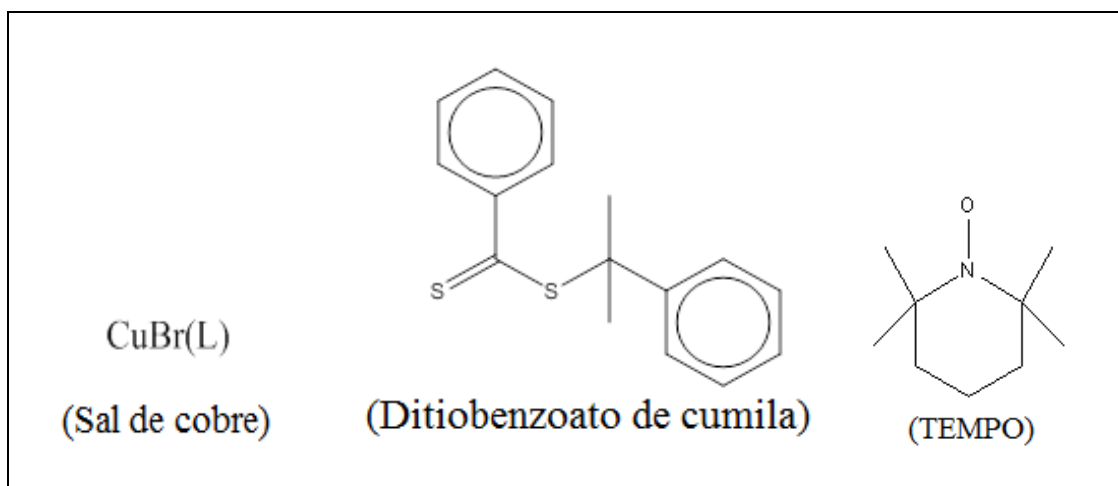


Figura 1.11: Agentes de captura mais utilizados na polimerização radicalar controlada

HEDRICK *et al.* (2001) e LEOMOINE-NAVA *et al.* (2006) descrevem várias aplicações industriais importantes que dependem do uso de polímeros com estruturas moleculares complexas e com baixos IPD nos campos da microeletrônica, medicina, dentre outros. MATYJASZEWSKI & SPANSWICK (2005) discutiram a evolução da técnica de polimerização radicalar controlada, os materiais que podem ser sintetizados a partir desta técnica e o interesse industrial por esses materiais. A DuPont tem sido,

dentro do cenário industrial, pioneira no interesse e pesquisa de materiais sintetizados via polimerização radicalar controlada. Outras indústrias, no entanto, apresentam também interesse nesta área, como a IBM e a XEROX, para a criação de cartões de memória em nano escala, além de produtos para a área médica e de tratamento de águas (HEDRICK *et al.*, 2002; NUNES *et al.*, 2010, 2011).

Apesar dos estudos apresentados nas últimas décadas, ainda há muitos obstáculos fundamentais a serem superados para a utilização da polimerização radicalar controlada em âmbito industrial. ZHU (2010) em um *Editorial* publicado pela *Macromolecular Reaction Engineering* apresentou os principais grupos de estudos nesta área e suas linhas de pesquisa, ressaltando que, apesar de muitas publicações e do grande interesse pela técnica, ainda há escassez de resultados aplicáveis à indústria. Na verdade, a maior parte dos trabalhos mostra resultados e conclusões somente em escala de laboratório. O autor mostrou também que o tema de polimerização radicalar controlada constitui um dos assuntos mais pesquisados nas últimas décadas, tendo resultado em mais de 12000 publicações na literatura aberta e investimentos de ordem de bilhões de dólares em todo o mundo. E um importante questionamento foi feito na publicação: que desafios devem ser vencidos para que as vantagens e conhecimento dessa técnica possam ser explorados comercialmente? Essa pergunta ainda permanece sem resposta nos dias de hoje e as questões e observações propostas por ZHU (2010) continuam pertinentes.

## **1.2 - Objetivos do Trabalho**

O principal objetivo deste trabalho foi investigar as reações de copolimerização do estireno com alfa-metil-estireno (AMS) e do estireno com metacrilato de metila (MMA), empregando como técnica a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido, em reator do tipo tubular com alimentação lateral. Os dados experimentais coletados foram usados para estimar importantes parâmetros cinéticos do sistema.

O nitróxido empregado foi o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila (TEMPO) e os iniciadores radicalares usados foram o peróxido de benzoíla (BPO) e terc-butilperoxi 2-etil-hexilo carbonato (TBEC). O estudo das copolimerizações de estireno com AMS e MMA teve o objetivo de avaliar a possibilidade de produzir copolímeros com estrutura em bloco. O uso de um reator tubular teve o objetivo de permitir o desenvolvimento de

um processo de produção contínuo, visando à futura instalação de plantas industriais. Finalmente, TEMPO é o nitróxido mais usado para estabilizar radicais vivos em polimerizações radiculares controladas, quase sempre iniciadas por BPO.

Os objetivos mais específicos perseguidos foram a síntese e caracterização de copolímeros com estrutura em bloco, empregando uma tecnologia baseada em um reator tubular modificado com uma alimentação lateral. A partir dos dados experimentais coletados no laboratório, realizou-se um estudo de modelagem matemática que permitiu estimar constantes cinéticas ainda desconhecidas na literatura e interpretar as mudanças sofridas pelo sistema pela adição do comonômero. Deve-se enfatizar que há muito poucos estudos disponíveis a respeito de copolimerização radicalar controlada.

### **1.3 – Estrutura do Trabalho**

O texto deste trabalho está dividido em quatro Seções e sete Capítulos, incluindo este primeiro Capítulo introdutório que compõe essa Seção I. A Seção II é composta pelos capítulos 2, 3 e 4. O Capítulo 2 mostra uma revisão bibliográfica com os principais resultados encontrados na literatura científica para a polimerização radicalar controlada.

No Capítulo 3 está descrita a metodologia experimental utilizada neste trabalho. Detalhando os componentes utilizados na unidade experimental, os métodos analíticos utilizados nas amostras de polímero final e as condições operacionais utilizadas nas reações. Completando a seção de reações experimentais, o Capítulo 4 apresenta os resultados experimentais obtidos nas reações e sua discussão, encerrando assim essa seção que possui uma abordagem experimental.

A Seção III possui uma abordagem mais direcionada à modelagem matemática e é composta pelo Capítulo 5 que apresenta os resultados de estimativas dos parâmetros. Por fim, a Seção IV é composta pelo capítulo 6 e 7 que apresentam as conclusões gerais desse trabalho e a bibliográfica utilizada, respectivamente.

**SEÇÃO II**

**POLIMERIZAÇÃO RADICALAR**  
**CONTROLADA MEDIADA POR**  
**NITRÓXIDO EM REATOR TUBULAR**



## **Capítulo 2- Revisão Bibliográfica**

Este capítulo destina-se a apresentar uma revisão bibliográfica dos trabalhos técnico-científicos que abordam a técnica polimerização radicalar controlada. O capítulo se inicia com uma discussão sobre os aspectos mais relevantes da polimerização radicalar controlada, as principais tipos de PRC utilizadas, os tipos de polímeros sintetizados e os tipos de reatores mais encontrados na literatura para esse sistema. Em seguida, discutem-se os principais efeitos cinéticos presentes na técnica mediada por nitróxido e a importância de cada etapa do mecanismo de polimerização para a qualidade do produto final obtido.

## 2.1- Introdução

### 2.1.1- A Polimerização Radicalar Controlada

A polimerização controlada (ou viva, como equivocadamente denominada no princípio) foi apresentada pela primeira vez por SZWARC (1956). A técnica consiste em adicionar uma espécie química, denominado agente de captura, ao meio reacional, para reagir de forma reversível com o centro ativo da cadeia polimérica em crescimento e extinguir, ou reduzir expressivamente, as reações de terminação. Em geral, os mecanismos de polimerização controlada podem não apresentar uma extinção total das reações de terminação e, por isso, não cabe usualmente a denominação de polimerização viva (CUNNINGHAM, 2002; BRAUNECKER, 2007). Apesar disso, na literatura científica ambas as nomenclaturas são empregadas com sentido similar para descrever mecanismos reacionais em que há uma redução das taxas de terminação. A polimerização radicalar controlada produz polímeros com microestrutura controlada e estreita faixa de IPD (ODIAN, 2004). Esse tipo de reação apresenta, em geral, as seguintes características:

- presença de um composto controlador do crescimento da cadeia polimérica;
- a reação pode ocorrer enquanto houver monômero no meio reacional;
- a concentração de espécies radicalares permanece aproximadamente constante ao longo da reação;
- a massa molar média numérica ( $M_n$ ) cresce linearmente com a conversão;
- ocorrem mais baixas conversões, como consequência da adição do agente controlador de crescimento.

Desde os primeiros trabalhos (SZWARC, 1956), a técnica de polimerização controlada tem sido usada como ferramenta para a síntese de cadeias poliméricas com estrutura controlada. Mais especificamente a técnica de polimerização radicalar controlada (PRC) tornou-se bastante popular no meio acadêmico a partir da década de 1980 e consiste em uma polimerização em cadeia. O mecanismo radicalar convencional envolve, em geral, três etapas: iniciação, propagação e terminação. O iniciador gera radicais livres que reagem com o monômero e formam centros ativos também radicalares. Na etapa de propagação, o centro ativo reage com outras moléculas de monômero sem ser extinto, provocando o crescimento da cadeia. O centro ativo é

transferido para o mero adicionado e esse processo de propagação se repete inúmeras e sucessivas vezes, fazendo com que a cadeia polimérica cresça. Na etapa de terminação o centro ativo é extinto a partir de uma reação biomolecular ou monomolecular, gerando uma cadeia inativa (polímero morto). A Figura 2.1 mostra o mecanismo simplificado da polimerização radicalar convencional e esse mecanismo reacional permite obter polímeros de alta massa molar mesmo com baixas conversões (ODIAN, 2004).

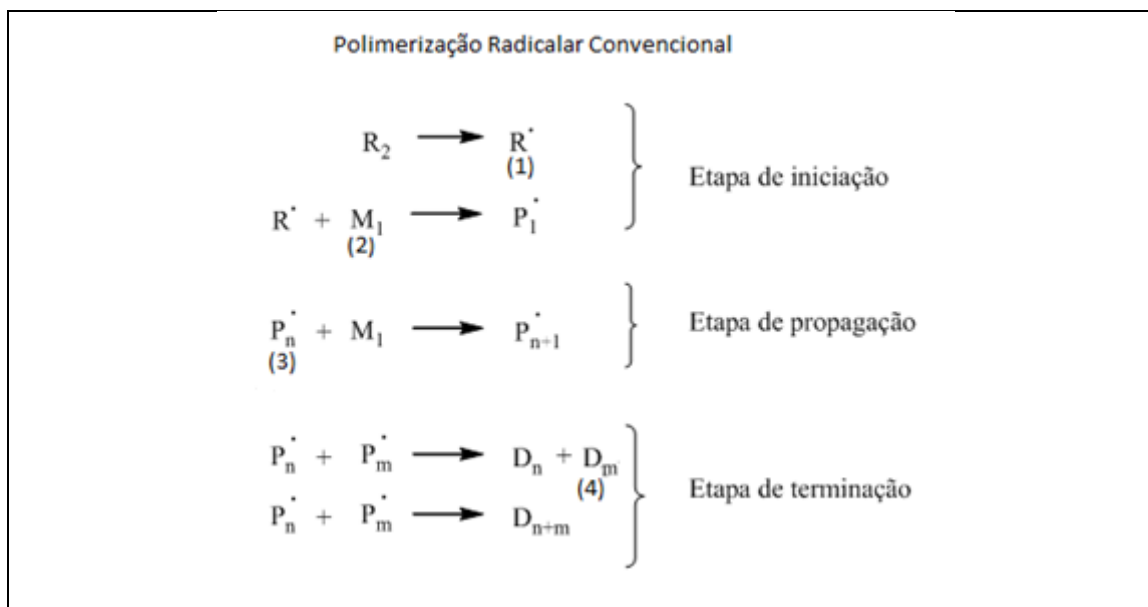


Figura 2.1: Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada. (1) Iniciador na forma radicalar, (2) Monômero, (3) Polímero vivo, (4) Polímero morto.

Na polimerização radicalar controlada é adicionado ao meio reacional uma espécie química que atua como *agente de captura*. Essa espécie é capaz de reagir de forma reversível com o centro ativo radicalar da cadeia polimérica em crescimento. Essa reação gera uma etapa a mais no mecanismo convencional, ocorrendo um equilíbrio entre espécies com centro ativo no estado livre que podem adicionar outras moléculas de monômero, denominadas *cadeias ativas ou polímeros vivos*; e espécies capturadas que não podem propagar, denominadas *cadeias inativas ou polímeros dormentes*. Essa nova etapa no mecanismo reacional permite controlar o crescimento da cadeia, diminuindo o índice de polidispersão (IPD) e reduzindo, ou idealmente extinguindo, as reações de terminação (ODIAN, 2004).

O tempo de vida de um radical livre em polimerizações radicalares convencionais é da ordem de fração de segundos. Isso é consequência das altas frequências das reações de terminação e de propagação (ODIAN, 2004). Na polimerização radicalar controlada, o radical livre é estabilizado pelo agente de captura,

de maneira que o tempo de vida do radical pode alcançar horas na fase de propagação (CUNNINGHAM, 2002). Para um maior sucesso da polimerização controlada, é necessário o maior tempo possível no estado dormente, já que a taxa de terminação é proporcional ao quadrado da concentração de radicais, enquanto a taxa de propagação é linearmente proporcional à concentração de radicais (NICOLAS *et al.*, 2013). De forma, de reação de propagação é favorecida quando a concentração de radicais diminui. A Figura 2.2 compara o mecanismo de polimerização radicalar convencional com a polimerização radicalar controlada e mostra a nomenclatura que cada espécie química recebe dentro desse cenário.

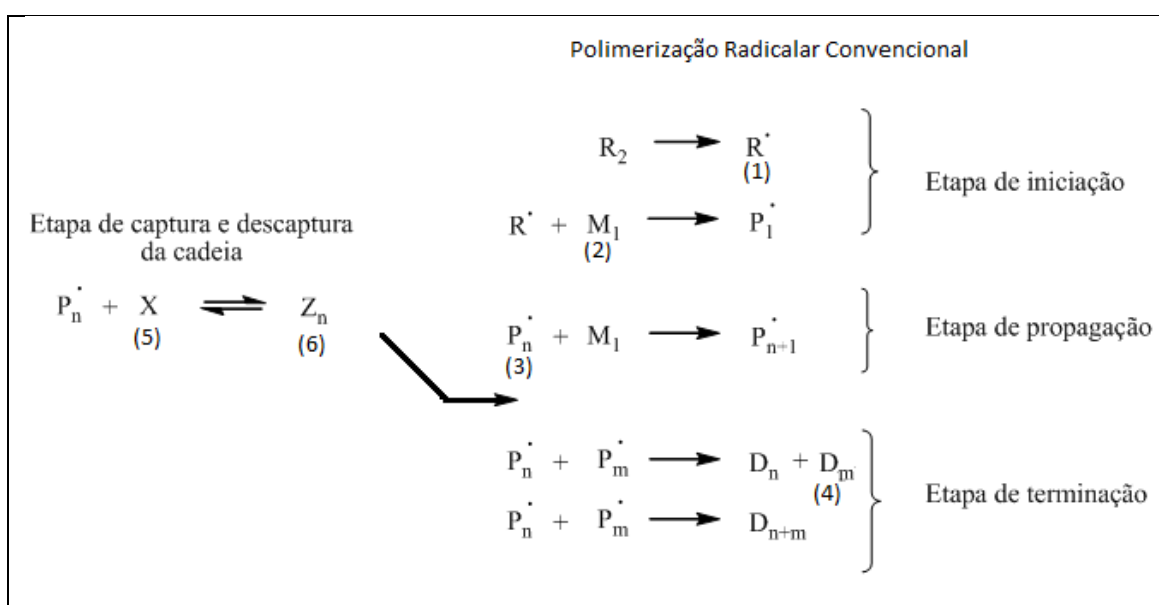


Figura 2.2: Mecanismo simplificado de polimerização radicalar controlada. (1) Iniciador na forma radicalar, (2) Monômero, (3) Polímero vivo, (4) Polímero morto, (5) Agente de captura, (6) Polímero/Espécie dormente.

O mecanismo reacional da Figura 2.2 apresenta as reações para uma homopolimerização, mas essa técnica também pode ser aplicada a copolímeros (MATYJASZEWSKI *et al.*, 1995, APPELT *et al.*, 2004). A grande vantagem em utilizar comonômeros na PCR a partir de monômeros usuais é produzir copolímeros com composição estruturada na forma de bloco, estrela, gradiente, dentre outros (MATYJASZEWSKI *et al.*, 1995). Em todos os casos obtém-se material polimérico com estreito IPD (próximos a 1,0). O baixo valor de IPD significa que, além de construir uma cadeia polimérica com a estrutura de interesse, essas cadeias, ao final da reação, possuem tamanhos similares. Outra vantagem é a possibilidade de aplicar a técnica de polimerização radicalar controlada em diferentes processos de polimerização,

como a polimerização em massa, em suspensão, em emulsão e em miniemulsão (CUNNINGHAM, 2002).

### 2.1.2- Tipos de Polímeros Sintetizados

Há interesse crescente por polímeros com estrutura molecular bem definida e diferenciada. A polimerização radicalar controlada pode ser utilizada como ferramenta para a síntese de polímeros ou copolímeros com estrutura controlada e baixo índice de polidispersão (MATYJASZEWSKI *et al.*, 1995). A partir de diferentes condições de processo e de operação, é possível sintetizar polímeros com estruturas complexas, como por exemplo, polímeros do tipo estrela, bloco e gradiente. A Figura 2.3 mostra alguns tipos de estruturas de polímeros que podem ser sintetizadas a partir da PRC.

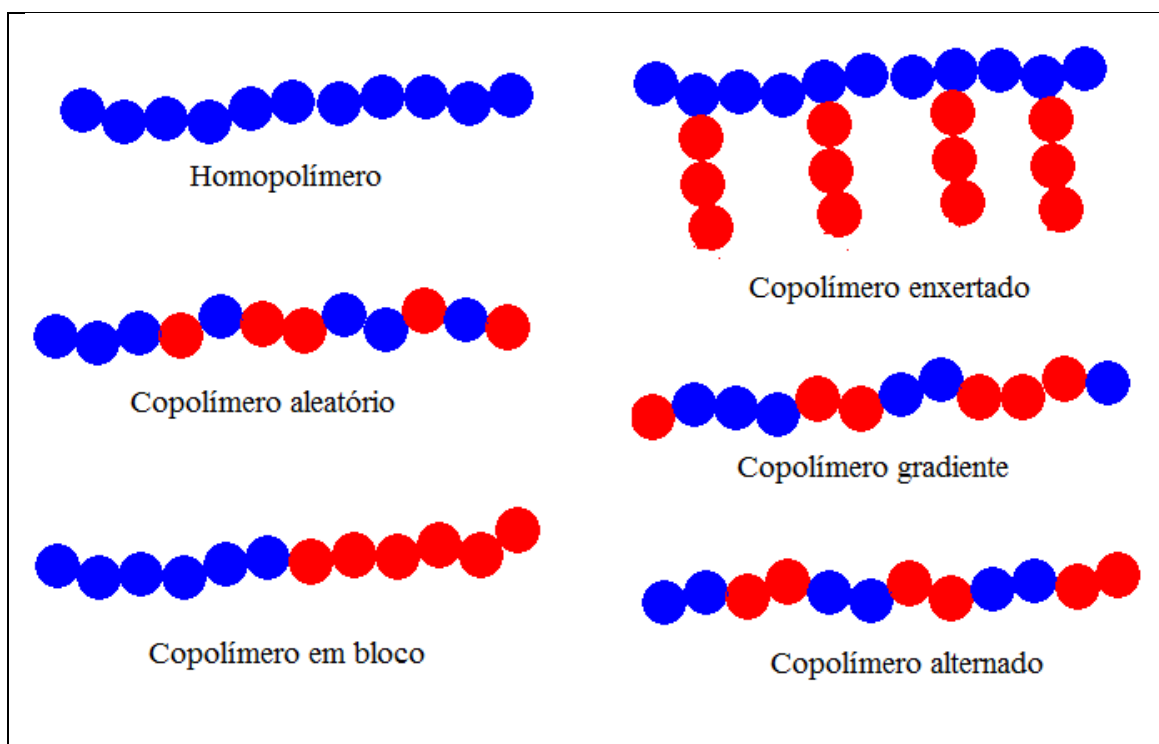


Figura 2.3: Exemplos de estruturas diferenciadas das cadeias de polímeros com diferentes composições.

O copolímero em bloco pode apresentar blocos com diferentes composições, de maneira que é possível definir diferentes tipos de copolímeros de blocos. A Figura 2.4 apresenta alguns exemplos para estruturas de diferentes copolímeros de bloco. Obviamente, as estruturas apresentadas na Figura 2.4 podem ser combinadas em inúmeras estruturas distintas, gerando materiais com propriedades diferentes e

destinados a distintas aplicações. Os copolímeros com estrutura em bloco e baixo IPD possuem aplicações importantes, como na síntese de membranas (NUNES *et al.*, 2011, MARQUES *et al.*, 2013, MADHAVAN *et al.*, 2013, PEIMENANN *et al.* 2013, YU *et al.*, 2014), em técnicas litográficas (HEDRICK *et al.*, 2001), na mudança de propriedades térmicas de misturas de resinas, como compatibilizante (WANG *et al.*, 1996, ZHENG *et al.*, 2014) e como matéria prima para técnicas de microfabricação (MADOU, 2002) Cada aplicação depende do tipo de estrutura da cadeia polimérica como apresentado na Figura 2.4.

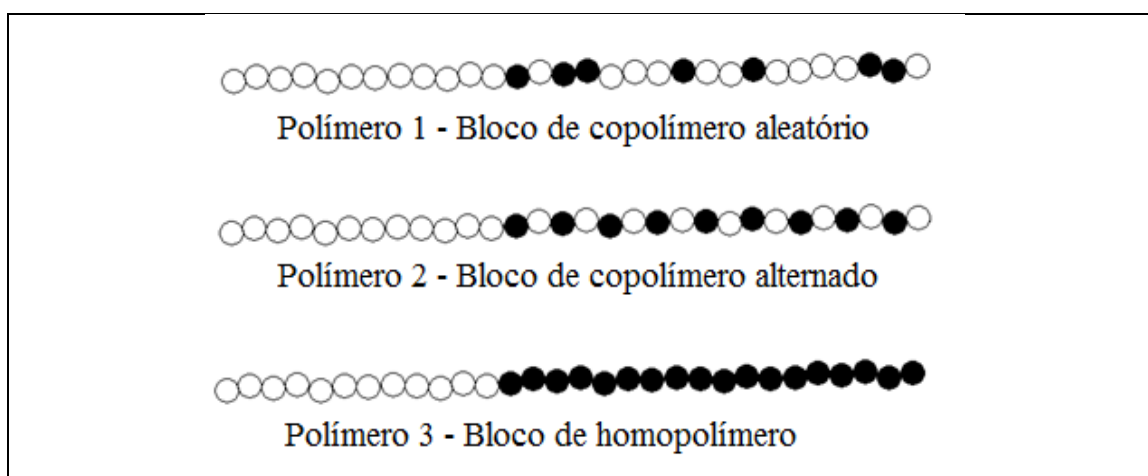


Figura 2.4: Alguns tipos de copolímeros de bloco.

O Polímero 3 na Figura 2.4 resulta, quase sempre, de duas reações de homopolimerização conduzidas em série, sendo o primeiro bloco composto por um tipo de monômero e o segundo bloco constituído por um segundo tipo de monômero. Os Polímeros 1 e 2 na Figura 2.4 também apresentam uma composição em blocos, embora o segundo bloco seja resultante de uma copolimerização conduzida em série após uma etapa de homopolimerização.

### 2.1.3 – Reatores de Polimerização

Como discutido por ZHANG & RAY (2002 a, b), o tipo de reator escolhido para conduzir o processo de polimerização exerce forte influência no processo e, por conseqüência, as características do polímero final produzido. Grande parte da literatura utiliza reatores do tipo tanque em batelada para realizar a PRC. As baixas taxas de reação características de processos em PRC e a necessidade de eficiente troca térmica

em reações de polimerização estimulam o uso de processos bifásicos, principalmente em emulsão, utilizando reatores do tipo tanque em batelada. A Figura 2.5 mostra os esquemas de alguns exemplos de reatores do tipo tanque agitados. O uso de reatores do tipo tanque contínuo raramente são empregados em processos PRC porque a distribuição de tempos de residência provoca alargamento das distribuições de massas molares e de composição, contrariando uma das principais características dos produtos obtidos via PCR.

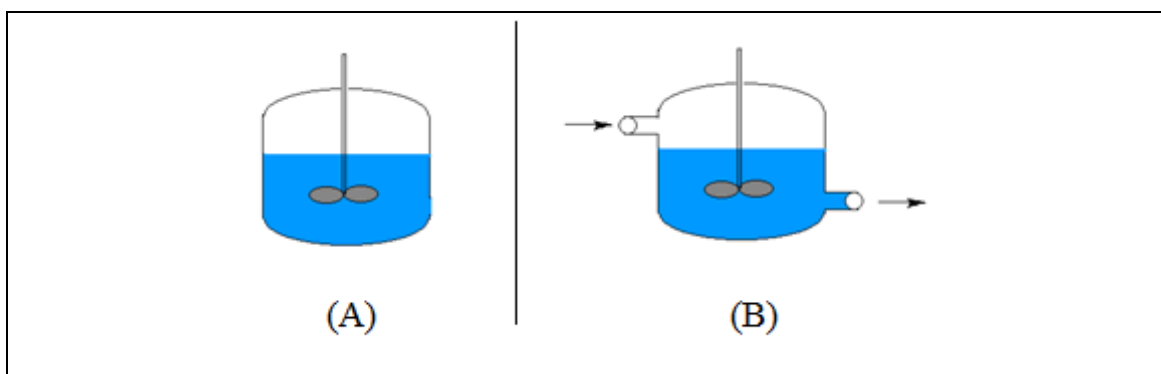


Figura 2.5: Exemplo ilustrativo de reatores do tipo tanque agitado: (a) batelada; (b) contínuo.

Os reatores do tipo tubular apresentam vantagens operacionais muito importantes para a PRC, como a troca térmica mais eficiente em reações que requerem altas temperaturas (por apresentarem razão área/volume maior que os reatores do tipo tanque) e a possibilidade de inserir uma linha de reciclo ou alimentações laterais que permitem um perfil diferenciado de concentração dos reagentes e assim sintetizar polímeros com estrutura de cadeia diferenciada. A Figura 2.6 ilustra alguns exemplos de reator do tipo tubular e exemplifica a adição de uma linha de reciclo e alimentações laterais.

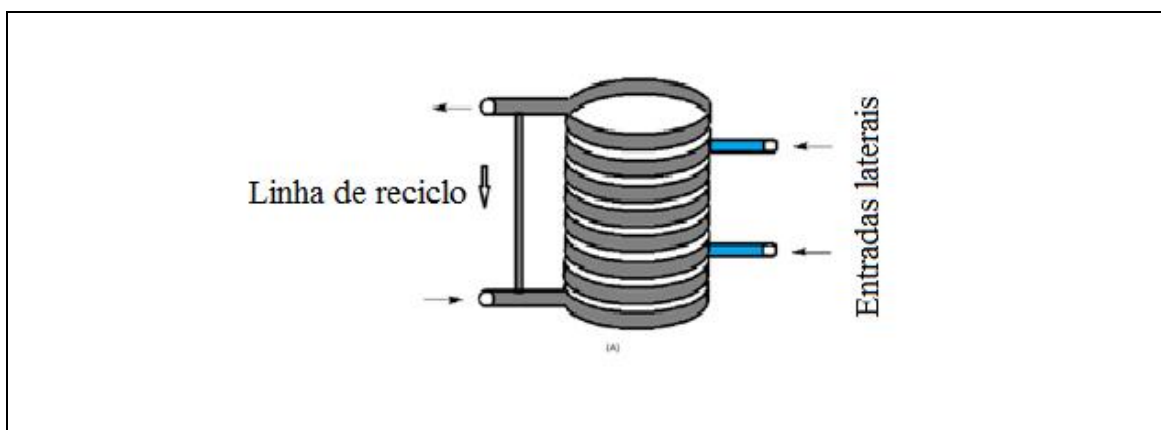


Figura 2.6: Esquema ilustrativo de reator tubular.

## 2.2- Tipos de Polimerização Radicalar Controlada (PRC)

As diversas técnicas de polimerização controlada diferem entre si em função do agente de captura; contudo, a atuação do agente de captura em todos os casos é similar, atuando de forma reversível sobre o centro ativo da cadeia polimérica em crescimento e controlando as etapas de terminação. A PCR recebeu grande atenção nas últimas décadas diversas técnicas de polimerização controlada foram desenvolvidas e reportadas (ZHU, 2010). Como a apresentação de um estudo comparativo entre as técnicas existentes de polimerização controlada extrapola o escopo do presente trabalho, nos parágrafos seguintes apresenta-se uma discussão resumida sobre as principais técnicas de PCR e suas características relevantes.

### 2.2.1- Polimerização radicalar controlada por transferência de átomos (ATRP)

A polimerização radicalar controlada por transferência de átomos foi descoberta nos anos 90 por SAWAMOTO *et al.* (1995) e MATYJASZEWSKI *et al.* (1995) e o papel de agente de captura é realizado por um haleto orgânico. O haleto orgânico sofre um processo redox, catalisado por um metal de transição (em geral o cobre) e forma a espécie dormente (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996). A Figura 2.7 ilustra o mecanismo de formação do radical estável na ATRP.

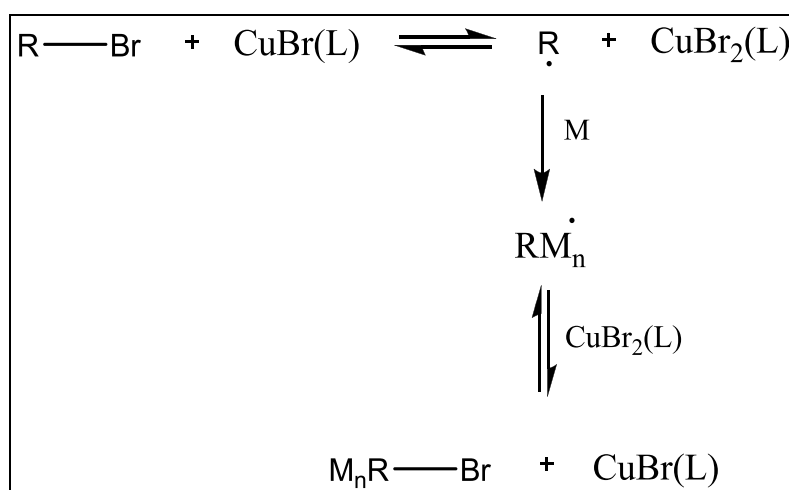


Figura 2.7: Mecanismo simplificado de formação do radical estável na polimerização radicalar controlada do tipo ATRP. (L) é um ligante orgânico (ODIAN, 2004).



Diversos trabalhos na literatura destacam a utilização desta técnica, que apresenta como principal vantagem a possibilidade de ser conduzida em temperaturas moderadas e permite a utilização de uma ampla variedade de monômeros. A presença do sal de cobre e sua precipitação no meio reacional ainda constituem, no entanto, problemas operacionais não solucionados (WANG *et al.*, 2013). Além disso, a adição de cobre impede muitas aplicações do produto por conta da toxicidade do metal (ODIAN, 2004). Uma discussão mais completa sobre a técnica de ATRP pode ser encontrado em MATYJASZEWSKI & XIA (2001). Dentre as técnicas de PRC, a ATRP é uma das que mais se destacam na literatura por permitir a síntese polímeros com diferentes estruturas e uma boa manipulação da composição do produto final obtido (TANG & MATYJASZEWSKI, 2007; MATYJASZEWSKI & TSAREVSKY, 2009). Apesar de mostrar ótimo desempenho na atuação de sintetizar polímeros com baixo valor de IPD e com estrutura controlada (WANG *et al.*, 2012a; WANG *et al.*, 2012b), e potencial para aplicações industriais (VIEIRA *et al.*, 2013, 2011), a ATRP ainda esbarra em limitações antigas como a remoção do Cobre ao final do processo (WANG *et al.*, 2013). A Tabela 2.1 descreve algumas características do processo de ATRP.

Tabela 2.1: Descrição das características gerais do processo de ATRP.

Desvantagens	Vantagens
<p>O complexo metálico formado ao final da reação possui uma cor escura e precisa ser removido ao final da reação</p> <p>Requer de uma etapa de purificação ao final da reação para remoção do complexo metálico</p>	<p>Pode ser utilizado com diversos monômeros</p> <p>Requer temperaturas normais</p> <p>Não sofre inibição pela presença de O<sub>2</sub></p>

### 2.2.2- Polimerização radicalar controlada por transferência tipo adição- fragmentação (RAFT)

A técnica nomeada de RAFT foi descoberta nos anos 90 e o composto utilizado como agente de captura são usualmente compostos dithioesteres e seus derivados, como por exemplo o cumil- ditiobenzoato (Figura 2.8). O crescimento da cadeia polimérica é

controlado por uma transferência reversível de cadeia e o mecanismo pode ser observado na Figura 2.9 (MOAD *et al.*, 2002). Para a polimerização radicalar controlada do tipo RAFT ainda é necessário o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo, para que a técnica seja viável economicamente. O uso de técnica RAFT vem sendo estimulado por aplicações biomédicas, já que a presença do grupamento funcional à base de enxofre permite uma funcionalização posterior do polímero (RIZZARDO *et al.*, 2001; PERRIER *et al.*, 2005; MOAD *et al.*, 2009).

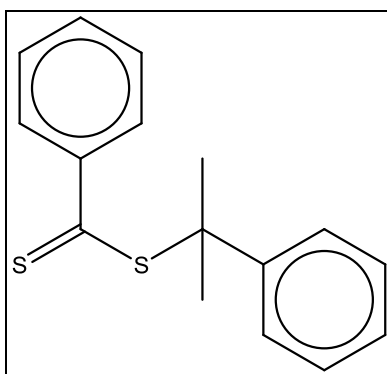


Figura 2.8: Cumil ditiobenzoato (ODIAN, 2004).

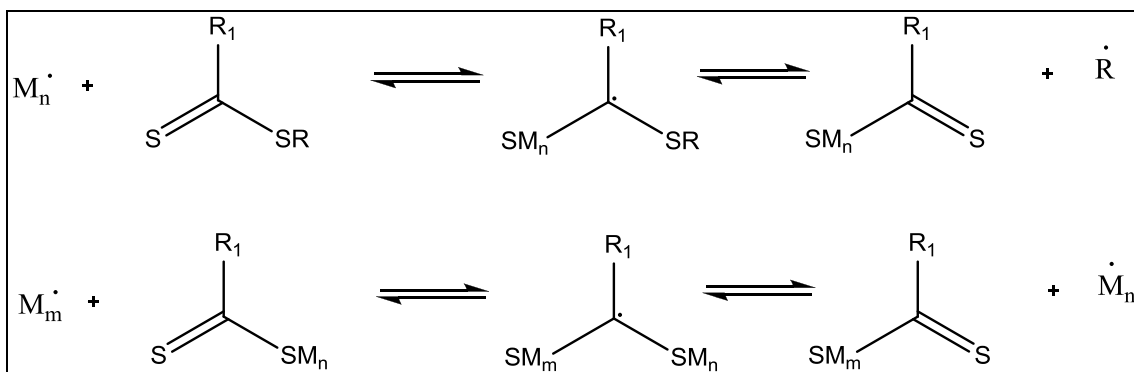


Figura 2.9: Mecanismo simplificado de atuação do agente de captura na polimerização radicalar controlada do tipo RAFT (ODIAN, 2004).

A partir dessa técnica é possível sintetizar polímeros com estrutura complexa (RIZZARDO *et al.*, 2001) e diversos tipos de monômeros podem ser utilizados na técnica RAFT incluindo monômeros solúveis em água (McCORMICK & LOWE *et al.*, 2004, ZHANG *et al.*, 2013). Isso tem despertado atenção para usos mais nobres, que justifiquem o custo do catalisador no processo, como para a área biológica (RIZZARDO *et al.*, 2001; BOYER *et al.*, 2009) e para funcionalização da cadeia polimérica. A Tabela 2.2 descreve algumas características do processo e um maior detalhamento da

técnica de RAFT e seus recentes avanços podem ser encontrado em MOAD *et al.*(2015) assim como as principais aplicações biomédicas podem ser encontradas em BOYER *et al.* (2009).

Tabela 2.2: Descrição das características gerais do processo de RAFT.

Desvantagens	Vantagens
<p>Ditio- compostos possuem alto preço e por isso torna o processo com pouca viabilidade comercial</p> <p>Os ditio-compostos podem aumentar a toxicidade, modificar a cor e odor do meio reacional</p> <p>É necessário remover ao final do processo os ditio-compostos</p>	<p>Possui uma grande abrangência de monômeros que podem ser utilizados</p>

### 2.2.3- Polimerização radicalar controlada por radical livre estável (SFRP)

Nesta técnica de polimerização é empregado como agente de captura um composto capaz de formar um radical livre de natureza estável. O agente de captura consegue reagir de forma reversível com o centro ativo da cadeia polimérica em crescimento. A estabilidade deste radical livre é consequência da sua conformação estereoquímica e eletrônica, havendo usualmente um átomo com orbital livre capaz de estabilizar o elétron livre (ODIAN, 2004). Para os casos em que a estabilidade está associada ao grupo funcional nitróxido, a técnica é chamada de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido (NMP). Os primeiros resultados de NMP foram obtidos por GEORGES (1993) e apresentavam valores de IPD inferiores a 1,5. Os autores destacaram que, apesar do mecanismo cinético ser simples, a atuação do agente de captura requer uma faixa de temperatura mais alta que a usualmente empregada nas polimerizações convencionais (120-145 °C).

Cada técnica de PCR se encaixa melhor para um grupo de monômeros e processos de polimerização. Por apresentar condições operacionais mais simples, a

SFRP desperta maior interesse comercial. O tipo de nitróxido empregado depende dos monômeros presentes no meio reacional e do tipo de polímero de interesse. Uma discussão bem ampla sobre esse aspecto e sobre com resultados recentes que aborda sistemas SFRP foi apresentada recentemente por NICOLAS *et al.*(2013).

### 2.3- Polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido

A técnica de polimerização controlada utilizando nitróxido é historicamente a primeira polimerização radicalar controlada que pode ser realizada em bases comercialmente viáveis (NICOLAS *et al.*, 2013). Os primeiros resultados satisfatórios com nitróxido obtidos usaram monômeros estirênicos e acrílicos. Mostrou-se que a baixas temperaturas (40-60 °C), o nitróxido atua como inibidor da polimerização, em quanto na faixa de 80-100 °C ocorria a formação de oligômeros. Esses resultados foram obtidos por SOLOMON *et al.* (1986) e baseados em trabalhos anteriores de MOAD *et al.*(1982). Em muitos aspectos, a descoberta da técnica de NMP pode ser considerada fortuita, já que os pesquisadores procuravam compreender o mecanismo de inibição induzido pela presença do grupamento nitróxido no meio reacional (GEORGES *et al.*, 1993).

#### 2.3.1- Nitróxidos

A presença de um grupo funcional NO na molécula orgânica caracteriza os compostos orgânicos denominados genericamente de nitróxidos. Este grupo funcional possui um elétron desemparelhado que se encontra deslocalizado entre os átomos de nitrogênio e oxigênio, com a estrutura eletrônica geral mostrada na Figura 2.10 (AURICH,1989). Na estrutura eletrônica há um elétron desemparelhado e este elétron confere ao composto a sua ação como agente de captura na polimerização radicalar controlada. Segundo ROZANTSEV (1970), como observado na Figura 2.11, o grupo nitróxido pode apresentar duas conformações básicas: cíclica ou acíclica.

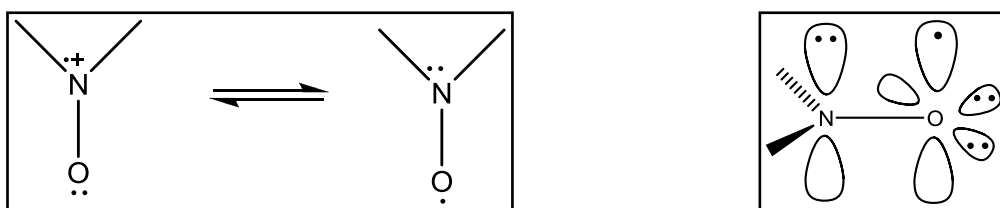


Figura 2.10: Estrutura eletrônica esquemática de um grupamento nitróxido

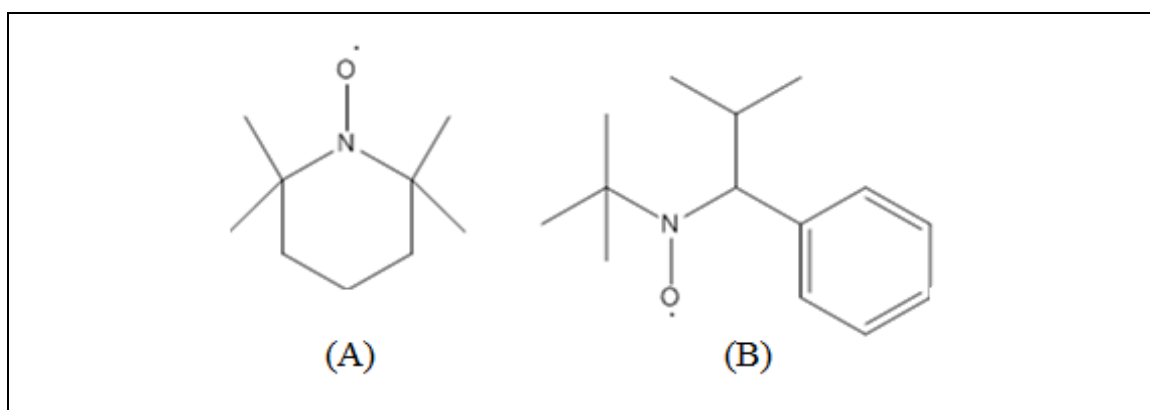


Figura 2.11: Estrutura molecular dos nitróxidos  
a) TEMPO b) 2,2,5 trimetil 4-fenil 3-azahexano 3-nitróxido

Mesmo apresentando um elétron desemparelhado, os nitróxidos podem ser estáveis em condições normais de temperatura e pressão, tornando possível seu isolamento (ROZANTEV, 1970). Essa estabilidade é observada principalmente quando o átomo de nitrogênio está inserido em uma cadeia carbônica de estrutura cíclica, como ilustrado na Figura 2.11 (a). Essa estabilidade não é usualmente encontrada nas estruturas em que o nitrogênio não pertence à cadeia carbônica de estrutura cíclica, como ilustrado na Figura 2.11 (b). Por isso, não é possível isolar essas espécies em condições normais de temperatura e pressão. Cada estrutura química e tipo de nitróxido permite sua utilização com diferentes monômeros e produz diferentes estruturas de cadeias poliméricas. Além disso, a produção do nitróxido também pode acontecer *in situ*, o que permite sintetizar diferentes tipos de polímeros a partir de uma pequena variedade de monômeros utilizando condições operacionais específicas (SCIANNAMEA *et al.*, 2008). Os estudos relacionados à síntese de novos tipos de nitróxidos e suas aplicações encontra-se em crescimento contínuo, e desperta cada dia um interesse maior das indústrias (LI *et al.*, 2010). A exemplo disto, atualmente no mercado já existe um vasto e crescente catálogo de nitróxidos voltados para a polimerização radicalar controlada, adequados para diferentes monômeros. Uma discussão sobre os diversos tipos de nitróxidos, os sistemas de polimerização, e as respectivas combinações de monômeros empregados na polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido pode ser encontrada nos trabalhos de HAWER *et al.* (2001) e NICOLAS *et al.* (2013).

De forma geral, as polimerizações que empregam nitróxidos podem ser classificadas como processos monomoleculares, nos quais a espécie que possui o grupo

nitróxido sofre quebra homolítica no meio reacional. Dessa forma, a espécie nitróxido gera duas espécies: um radical persistente/estável (nitróxido) e um radical instável. Este último radical atua como iniciador radicalar, como mostrado na Figura 2.12. No processo bimolecular, utilizam-se duas espécies químicas: um iniciador radicalar convencional e uma espécie nitróxido (ODIAN, 2004).

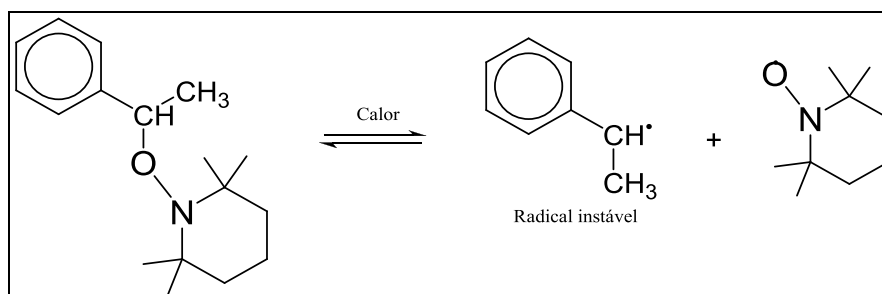


Figura 2.12: Formação das espécies radicalares pelo nitróxido (ODIAN, 2004)

FU *et al.* (2007) apresentaram resultados que comprovam a reduzida eficiência de iniciação da reação quando o nitróxido é utilizado como iniciador. A estabilidade do nitróxido é fortemente afetada pela natureza do grupo ligado ao nitrogênio (NICOLAS *et al.*, 2013). Além disso, nitróxidos volumosos são mais estáveis e menos persistentes que nitróxidos com hidrogênio na posição  $\alpha$  em relação ao nitrogênio. A NMRP apresenta também a versatilidade de poder utilizar diferentes nitróxidos para atender de forma específica à polimerização a diferentes monômeros (NICOLAS *et al.*, 2013).

### 2.3.2- Aspectos cinéticos das reações mediadas por nitróxido

A polimerização mediada por nitróxidos apresenta muitas vantagens operacionais e de custo, quando comparada a outras técnicas de polimerização controlada (GEORGES *et al.*, 1993). Apesar disso, alguns importantes aspectos cinéticos devem ser considerados para o bom andamento da reação, como: (i) a importância da etapa de iniciação, (ii) a importância da faixa de temperatura, (iii) o efeito do radical persistente, (iv) a compartimentalização em sistemas heterogêneos e (v) a queda de reatividade na presença de comonômero e a baixa reatividade (ZHANG & RAY, 2002; CUNNINGHAM *et al.*, 2002a, 2002b; MOAD *et al.*, 2002, FISCHER *et al.*, 1997).

A etapa de iniciação é uma das mais importantes para garantir o baixo IPD do polímero final obtido. É importante que todas as cadeias poliméricas sejam iniciadas ao mesmo tempo, ou em um curto espaço de tempo, para que não haja um descolamento da reação de equilíbrio de captura e descaptura do nitróxido. Esse deslocamento no equilíbrio pode ser causado pela formação de novas cadeias poliméricas ao longo do tempo, em aumento da concentração de radicais. A utilização de iniciadores com tempo de decomposição pequeno garante um baixo IPD, mas geram sistemas com baixa conversão, como consequência da atuação do nitróxido (15-30%). Por outro lado, iniciadores com tempo de decomposição grande geram IPD alto e conversões um pouco maiores (MALERE *et al.*, 2011). Além disso, as altas temperaturas necessárias para conduzir a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido torna também necessário considerar as reações de iniciação térmica do monômero e o uso de iniciadores pouco convencionais em plantas industriais (PAN, 2004; NABIFAR *et al.*, 2009).

A faixa de temperatura utilizada nas reações com nitróxido é alta (VEREGIN *et al.*, 1993, 1995, 1996a, 1996b ), sendo apontada normalmente como uma das desvantagens do processo (MATYJASZEWSKI, 1996). A importância de garantir a faixa de temperatura mais adequada para a atuação do nitróxido é resultado do equilíbrio entre a reação de captura e descaptura do polímero vivo. Abaixo da temperatura adequada, o nitróxido atua como um inibidor da reação de polimerização; ou seja, o equilíbrio é mais deslocado no sentido da formação do polímero dormente. Já em temperaturas muito altas, o equilíbrio é deslocado para a formação do polímero vivo. Neste caso, a polimerização ocorre como uma polimerização radicalar convencional (VEREGIN *et al.*, 1995). Em reações conduzidas em reatores do tipo tanque agitado, a formação de polímero nas paredes do reator pode atuar como um isolante térmico, gerando um perfil de temperaturas indesejado no sistema e afetando as propriedades finais do polímero produzido (ZHANG & RAY, 2002; CUNNINGHAM *et al.*, 2002a). MONTEZUMA *et al.* (2012) mostraram que a adição de  $\text{NaHCO}_3$  permite conduzir em emulsão a reação de polimerização radicalar controlada de estireno mediada por nitróxido (TEMPO) em temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ . Os autores obtiveram valores de conversão superiores a 60% para um conjunto de experimentos realizados a  $95^\circ\text{C}$  e propuseram a adição de  $\text{NaHCO}_3$  em processos de NMRP em emulsão.

FISCHER (1997) apresentou e estudou o efeito do radical persistente como um aumento relativo na concentração do radical nítróxido, devido às reações de terminação bimoleculares, que desloca o equilíbrio da reação no sentido da formação da espécie dormente. Embora as taxas de terminação sejam reprimidas, elas não são completamente suprimidas pela presença do nítróxido. Isso torna desigual o crescimento das cadeias poliméricas, resultando no aumento do IPD e redução das taxas de reação. Em uma série de trabalhos (FISCHER et al., 1998, 1999, 2000) foi proposto um mecanismo cinético que considera apenas a existência de reações de terminação bimolecular para explicar esse efeito indesejado na reação.

Grande parte dos trabalhos na literatura utiliza sistemas heterogêneos e reatores do tipo tanque agitado para conduzir a polimerização mediada por nítróxido (CUNNINGHAM *et al.*, 2002a). A escolha do sistema heterogêneo está associada a várias vantagens, como a possibilidade de sintetizar resinas bimodais (LENZI, 2004) ou com outras distribuições de massas molares de interesse, e obter conversões bem maiores que as reações conduzidas em massa. Mas o efeito de *compartimentalização* da reação também deve ser considerado neste tipo de sistema, por tornar as etapas de iniciação, propagação e terminação um pouco diferentes (CUNNINGHAM *et al.*, 2002b). Resultados utilizando reações em solução evidenciam um forte efeito da razão [TEMPO]/[INICIADOR] nos valores de conversões e massas molares obtidos (VEREGIN *et al.*, 1996a, 1996b; NABIFAR *et al.*, 2008; ROA-LUNA *et al.*, 2007). Por exemplo, o aumento da razão desloca o equilíbrio da etapa de captura para a formação da espécie dormente, causando aumento do caráter vivo e redução da conversão. Os autores discutem a importância de construir uma biblioteca de dados com diferentes valores para a razão [TEMPO]/[INICIADOR] com o objetivo de estimar os parâmetros cinéticos em diferentes condições. O uso de reatores do tipo tanque agitado pode estar associado a praticidade de conduzir reações em emulsão nesse tipo de reator, mas experimentos conduzidos em reator tubular resultam em altas conversões (acima de 40%) com os tempos de residência estão acima de 40h (FALIKS, 2001). Experimentos de homopolimerização mostraram ainda que as distribuições de tempo de residência exercem grande influência nas massas molares obtidas em reatores contínuos, como já poderia ser esperado para sistemas controlados de polimerização (TOBITA, 2003).

Um sistema heterogêneo de polimerização é composto de pelo menos duas fases: uma fase aquosa e uma fase não-aquosa. Em geral, na polimerização radicalar controlada a fase aquosa é composta por uma mistura de água e estabilizantes enquanto



a fase não-aquosa é composta por uma mistura de monômero, iniciador e agente de captura. Se a iniciação ocorrer na fase aquosa, a espécie viva oligomérica migra para a fase não-aquosa, onde ocorre a maior parte da reação (CUNNINGHAM *et al.*, 2002a). Esse efeito não está presente nas reações conduzidas em massa. No caso de emulsões e miniemulsões, em que as gotas dispersas na água têm dimensões nanométricas, o efeito de compartimentalização reforça o caráter vivo da reação PRC. Dada pela conhecida supressão da etapa de terminação no processo de polimerização em emulsão. Os monômeros mais utilizados nas reações mediadas por nitróxido, em especial o TEMPO, são o estireno e alguns compostos vinílicos (HAWKER *et al.*, 2001; NICOLAS *et al.*, 2013). As principais características no processo de NMRP estão descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Descrição das características gerais do processo de NMRP.

Desvantagens	Vantagens
<p>Muitos monômeros não podem ser utilizados por não conseguem polimerizar devido à estabilidade do radical nitróxido</p> <p>Necessita de longos tempos de reação por possuir um cinética lenta</p> <p>Necessita de altas temperaturas (120-145 °C) para a atuação do nitróxido</p>	<p>Possui um mecanismo cinético simples quando comparado as outras técnicas</p> <p>Somente um composto químico (agente de captura) é adicionado ao meio reacional convencional</p>

Na polimerização radicalar controlada a adição do nitróxido pode gerar uma queda de reatividade relativa em diversos monômeros, como por exemplo, o metacrilato de metila (MMA) e o alfa-metil-estireno (AMS). Com isso, pode ocorrer maior dificuldade para incorporar esses monômeros à cadeia polimérica e tornar-se possível a síntese de copolímeros em bloco nesses casos (HAWER *et al.*, 2001). Com a adição do nitróxido ao meio reacional, observa-se uma considerável queda na taxa de reação, conseqüência da queda de reatividade dos monômeros e dos longos períodos de estagnação de crescimento da cadeia polimérica. Para sintetizar determinadas estruturas de cadeias poliméricas essa dificuldade, em alguns casos, pode ser superada com processos que utilizam sucessivos estágios de polimerização ou com formação de macroiniciadores de estireno (CUNNINGHAM *et al.*, 2010).

### **2.3.3- Copolimerização por reação radicalar controlada e mediada por nitróxido**

Embora existam inúmeros trabalhos que utilizam a copolimerização radicalar controlada, a maior parte dos trabalhos trata de homopolimerizações quando a reação utiliza NMRP e TEMPO como nitróxido. Apesar disso, alguns aspectos cinéticos importantes devem ser considerados para o bom andamento da reação de copolimerização: (i) a escolha do nitróxido depende dos monômeros envolvidos na reação, (ii) a adição de um comonômero leva uma queda de reatividade do sistema.

A escolha do nitróxido depende muito do monômero utilizado (HAWER et al., 2001) e por isso diversas pesquisas tem direcionado esforços em compreender a atuação do nitróxido em diferentes sistemas de polimerização (STUDER & TEBBEN *et al.*, 2011) e na síntese de diferentes arquiteturas moleculares e funcionalidades dos nitróxidos e de iniciadores radicalares (NICOLAS *et al.*, 2013). Vale ressaltar que a PRC utilizando nitróxido apesar de apresentar limitações quanto a utilização de alguns monômeros, não possui as limitações operacionais como a ATRP. A técnica de ATRP se mostra mais abrangente no aspecto de permitir realizar copolimerizações com diversos comonômeros. Mas deve ser ressaltado que a técnica de ATRP possui a desvantagem de utilizar sais de cobre que, ao final da reação, podem formar precipitado tóxico no meio reacional (ODIAN, 2004; JANA *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013 ).

A literatura mostra que diversos sistemas estão sujeitos a uma queda de reatividade expressiva na presença do nitróxido. Isso impede (ou limita) o uso da técnica mediada por nitróxido para alguns sistemas de copolimerização. O estireno é um dos monômeros mais utilizados em sistemas que utilizam a técnica NMRP e TEMPO como nitróxido devido a sua facilidade em reagir nessas condições (MATYJASZEWSKI & SPANSWICK, 2005). No entanto, a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido também pode ser aplicada a alguns outros monômeros, em sua maioria vinílicos (HAWER et al., 2001). É importante observar que as constantes cinéticas aparentes de propagação podem sofrer redução significativa quando é adicionado um comonômero ao meio reacional de uma polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido (ARAUJO, 2010). Foi também mostrado que o uso de um perfil não isotérmico em um reator tubular torna possível a obtenção de

um copolímero de estireno/AMS empregando NMP, mesmo no caso em que o comonômero oferece alguma resistência para incorporação, como AMS e MMA. ARAUJO (2010) mostrou que, com a existência de um perfil de temperatura, é possível associar uma região no reator em que ocorre polimerização viva e uma outra região em que ocorre a polimerização radicalar convencional. Dessa forma, o copolímero obtido possuía “comportamento vivo” ( $M_w \times \text{Conversão} - \text{linear}$ ), mas os IPD dos produtos finais eram altos.

Há um grande interesse em sintetizar copolímeros de estireno – MMA e estireno-AMS já que eles apresentam algumas propriedades físico-químicas bem diferentes do poliestireno (ZHANG *et al.*, 2013). O poli(estireno-*b*-metilmetacrilato) pode ser usado como compatibilizante e une propriedades físico-químicas de ambos os polímeros. No caso do poli(estireno-co-alfa-metil-estireno) as propriedades térmicas sofrem alterações melhoradas quando comparada com o poliestireno. Além disso, pode ser usado como compatibilizante de misturas de poliestireno e poli(alfa-metil-estireno) muito comuns na indústria petroquímica. Utilizar um processo de polimerização em duas etapas em tanque agitado é uma proposta para a síntese de copolímeros em blocos e gradiente utilizando polimerizações mediadas por nitróxido (SANDOVAL *et al.*, 2008). Faz-se inicialmente um homopolímero e em seguida uma nova polimerização é executada, empregando outro monômero ou uma mistura de diferentes monômeros, formando assim dois blocos de composição distinta na cadeia polimérica.

Uma técnica semelhante foi utilizada por CUNNINGHAM *et al.* (2010) para a síntese de copolímeros em homo-, di- e tri- blocos utilizando estireno e butil acrilato. Os autores desenvolveram técnicas de polimerização radicalar controlada em miniemulsão empregando reatores tubulares para síntese de copolímeros. Foram sintetizados polímeros em bloco de poli(estireno-*b*-acrilato de butila) e poli(estireno-*b*-acrilato de butila-*b*-estireno). Em ambos os casos, as reações ocorreram em mais de uma etapa. Primeiramente, uma miniemulsão foi preparada utilizando como monômero apenas o estireno. Nesta etapa era formado um macroiniciador de poliestireno. Em seguida, o macroiniciador reagia com o comonômero (acrilato de butila), formando assim um copolímero dibloco. Para o caso do tribloco, era adicionado estireno ao meio reacional após a formação do dibloco. São encontradas na literatura outras propostas de reações em etapas, empregando polimerização radicalar controlada para construção de copolímeros em blocos, utilizando tanto reatores do tipo tanque contínuo como do tipo tubulares para o processo (CUNNINGHAM *et al.*, 2002, 2010). A Figura 2.13 mostra o

esquema reacional utilizado pelos autores e eles produziram copolímeros em que os blocos possuíam diferentes composições de estireno e butil acrilato. Mais uma vez, a formação de copolímeros em bloco foi conduzida com mais de uma etapa de polimerização e a etapa de iniciação foi conduzida na presença de estireno. Como o reator tubular permite com facilidade inserir alimentações laterais, é possível impor um perfil de concentração de interesse. Vislumbra-se, assim, a síntese de copolímeros em blocos a partir de uma única etapa reacional em reator tubular. Este tipo de estudo ainda não foi apresentado na literatura.

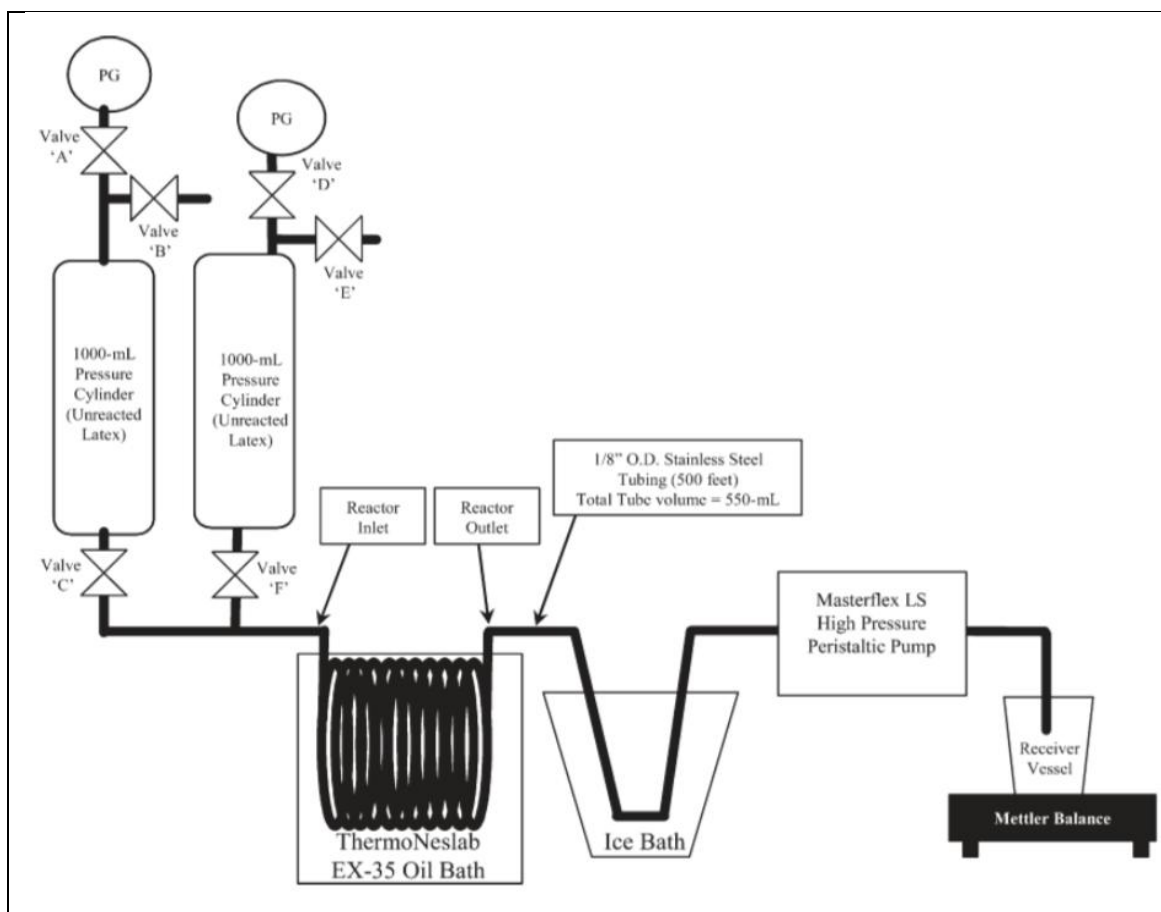


Figura 2.13: Esquema reacional utilizado por CUNNINGHAM *et al.*(2010).

STALS *et al.*(2012) apresentaram um conjunto de experimentos de copolimerização que utilizaram estireno e outros derivados de estirenos como comonômero. Os autores produziram terpolímeros a partir de uma mistura reacional contendo nitróxido, 80% de estireno e 20% de outros dois derivados de estireno. Os valores de conversão atingiram mais de 50% após um longo tempo de reação (maior que 100h). Outra proposta é a realização da reação em meio líquido iônico, para

sintetizar copolímeros de estireno/MMA com uma pequena quantidade de estireno no meio reacional e com taxas mais elevadas de reação (BRUSSEAU *et al.*, 2010). O uso de líquidos iônicos para esse fim, no entanto, ainda não é economicamente viável. Processos em miniemulsão foram propostos para a síntese de resinas com altas massas molares e de copolímeros com estruturas em bloco do tipo (metacrilato de metila-co-estireno)-b-(metacrilato de metila-co-estireno) (THOMSON *et al.*, 2011). Um ponto em comum em diversos trabalhos é a presença do estireno na etapa de iniciação da copolimerização. Isso pode apontar para a necessidade das cadeias poliméricas serem iniciadas por estireno em sistemas NMRP.

A reatividade relativa em sistemas de copolimerizações na presença de um agente de captura é outro ponto de grande importância para o estudo cinético dessa técnica. KAZEMI *et al.* (2011) sugeriram técnicas robustas que utilizam um conjunto acumulativo de dados para a estimação da reatividade para um sistema de copolimerização. A proposta não foi sugerida para um sistema de NMRP mas não foi discutido uma restrição para o tipo de sistema em que poderia ser implementado. PAL *et al.* (2014) mostraram resultados de copolimerização oxidativa de estireno e alfa-metil-estireno utilizando diferentes catalisadores. Os autores calcularam a razão de reatividade a partir dos métodos Fineman-Ross e Kelen-Tudos utilizando como dados experimentais os resultados de  $^{13}\text{C}$ -RMN. Os resultados da razão de reatividade mostraram que a incorporação de estireno e AMS é independente do sistema de iniciação.

#### **2.4- Polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido empregando dois de iniciadores**

A etapa de iniciação, como já discutido, é uma das mais importantes para a polimerização radicalar controlada. Por isso, surge naturalmente um interesse especial a respeito da função desempenhada pelo iniciador radicalar e de como melhorar a atuação do iniciador no meio reacional. Para obter um baixo IPD é necessário que todas as cadeias sejam iniciadas em um curto tempo de reação. Outro aspecto importante foi a respeito as baixas conversões obtidas em polimerizações radicalares controladas, isso contrapõe a conversões altas normalmente obtidas em polimerizações radicalar convencionais. No mecanismo radicalar, o aumento da taxa de reação está relacionado

ao aumento da concentração de radicais. Isso restringe a possibilidade de obter, simultaneamente, altas taxas de polimerização e elevada massa molar. Uma proposta para obter uma taxa de reação mais alta em reações radiculares é a utilização de iniciadores multifuncionais (VILLALOBOS *et al.*, 1991). Iniciadores multifuncionais possuem dois ou mais grupos do tipo lábil (peróxidos ou azocompostos), simétricos ou assimétricos, com diferentes características de decomposição térmica (CHOI e LEI, 1987). Alguns exemplos de iniciadores multifuncionais estão apresentados na Figura 2.14.

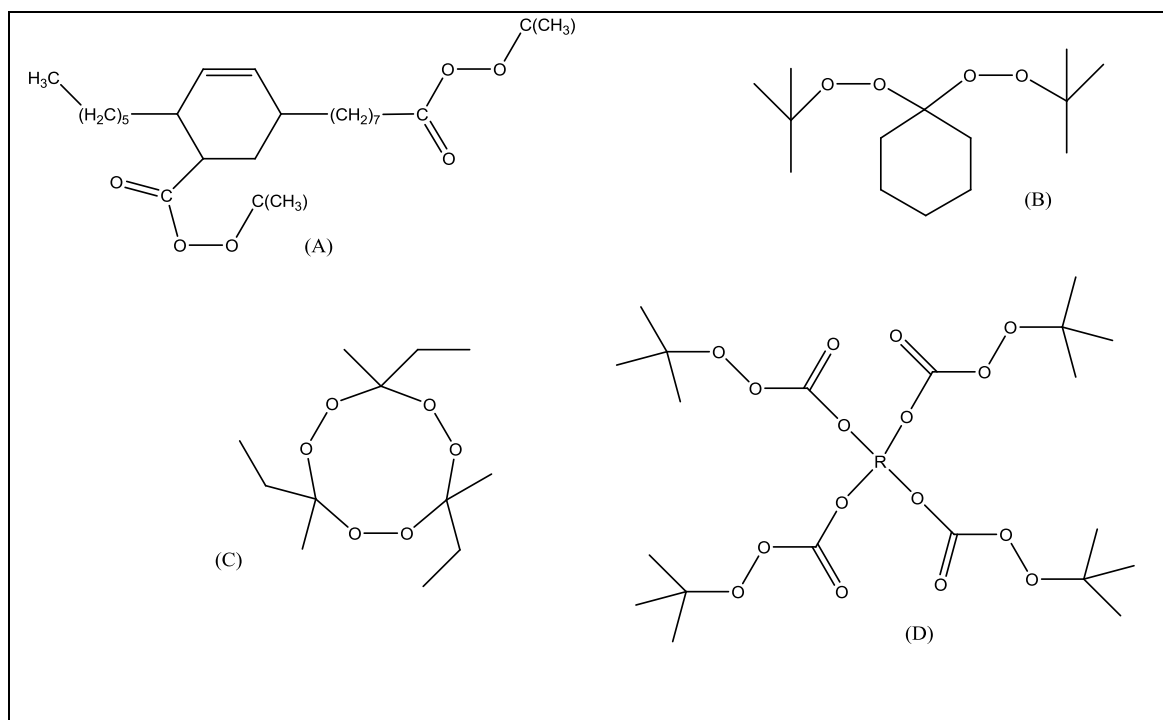


Figura 2.14: Exemplos de iniciadores multifuncionais. (A) bifuncional (B) bifuncional (C) trifuncional (D) tetrafuncional. Adaptado de OLIVEIRA (2012).

O polímero sintetizado a partir desse tipo de iniciador possui um mecanismo de polimerização muito mais complexo do que o com iniciador monofuncional, mas passa pelas mesmas etapas convencionais de iniciação, propagação e terminação. Uma diferença significativa é a que teoricamente podem obter espécies com mais de um centro ativo por molécula e por isso as etapas convencionais de polimerização podem ocorrer diversas vezes na mesma molécula (OLIVEIRA, 2012). Os polímeros obtidos com esses tipos de iniciadores não exigem grandes modificações das condições de temperatura, possuem altas taxas de polimerização, elevadas massas molares e são, em geral, cadeias poliméricas bem ramificadas já que o crescimento da cadeia pode ocorrer

em várias direções (CHOI e YOON, 1992). A Figura 2.15 exemplifica o mecanismo de decomposição de um iniciador tetrafuncional.

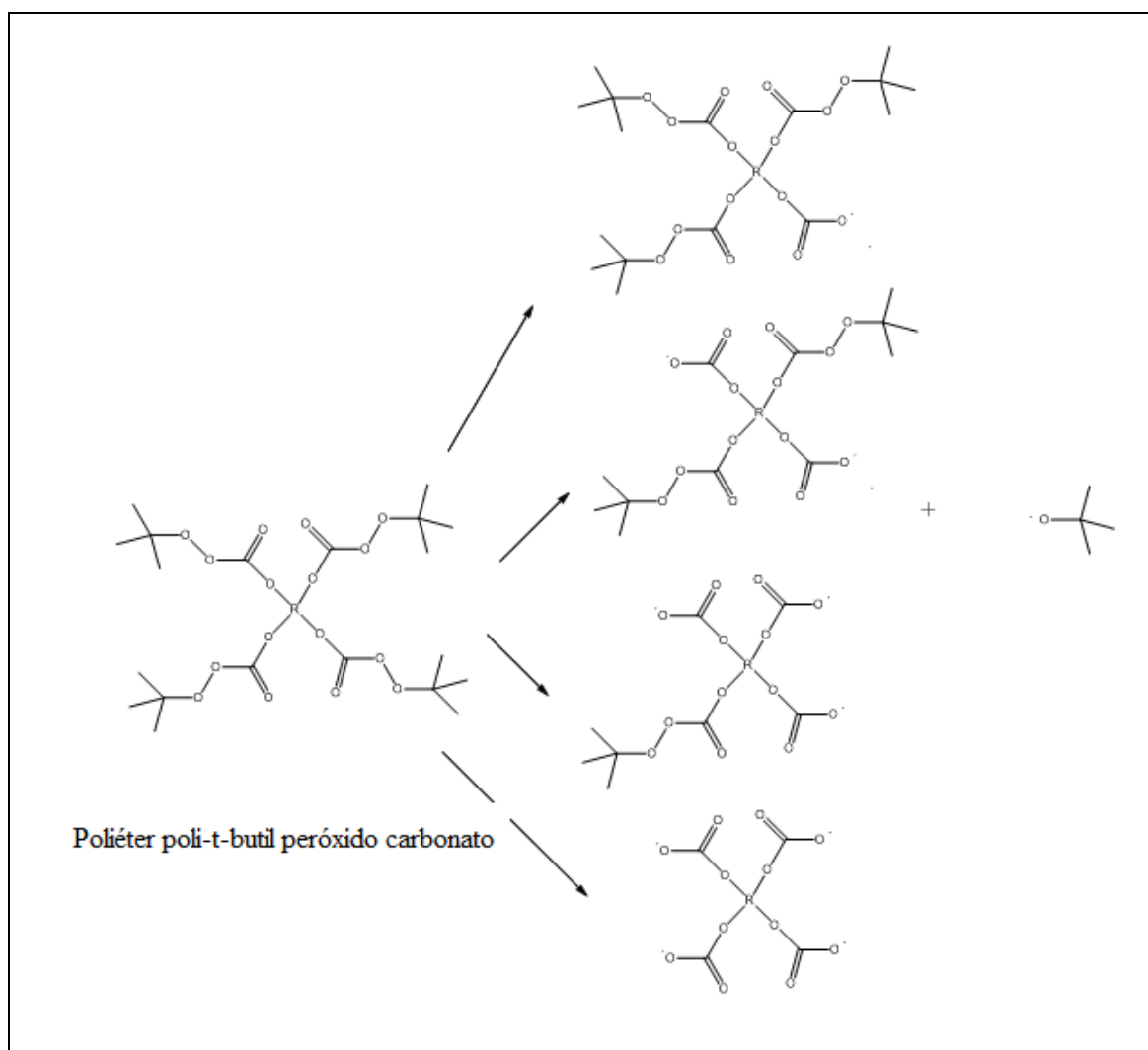


Figura 2.15: Decomposição de um iniciador tetrafuncional.  
Adaptado de OLIVEIRA (2012)

A idéia de utilizar iniciadores multifuncionais no âmbito da polimerização controlada vem sendo explorada para obter polímeros com estrutura do tipo estrela ou outros tipos de ramificações (ABRAHAM *et al.*, 2011; DIAS *et al.*, 2007). Contudo o uso de iniciadores multifuncionais pode não atender à síntese de polímeros com estrutura do tipo dibloco a partir de uma única etapa reacional, objetivo principal perseguido por este trabalho, por ocorrer crescimento da cadeia polimérica em mais de uma direção espacial. Apesar disso, utilizar o conceito de diferentes tempos de decomposição do iniciador para melhorar o desempenho do sistema de polimerização viva pode gerar bons resultados.

A concepção de empregar um sistema reacional em que a etapa de iniciação pode ocorrer em tempos diferentes foi avaliada por MALERE (2011) em um sistema de polimerização em massa via polimerização radicalar mediada por nitróxido de estireno, utilizando dois iniciadores monofuncionais: peróxido de benzoíla e terc-butilperoxi 2-etil-hexilo carbonato. Os resultados mostraram que nas reações conduzidas somente com peróxido de benzoíla (BPO), que possui tempo de decomposição menor, foi obtida uma conversão baixa e um IPD também baixo. Nas reações que utilizaram somente terc-butilperoxi 2-etil-hexilo carbonato (TBEC) como iniciador, que possui tempo de decomposição maior, foi obtida uma conversão maior e altos valores do IPD. Quando a reação foi realizada utilizando estireno e adicionando os dois iniciadores ao mesmo tempo e no início da reação, foram obtidos valores de IPD na faixa de 1,1-1,3 com conversões acima de 50%, valores estes acima dos normalmente obtidos na polimerização em massa de estireno mediada por nitróxido. Não foram encontrados resultados similares para sistemas de copolimerização na literatura, embora a tentativa de utilizar uma mistura de dois iniciadores monofuncionais pareça constituir adequada para a proposta o presente trabalho.

Há uma grande faixa de possibilidades e trabalhos publicados na literatura sobre polimerização radicalar controlada. Essa revisão bibliográfica foi focada em trabalhos mais direcionados à polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido, que utilizasse como monômeros estireno, metacrilato de metila e alfa-metil-estireno para a síntese de copolímeros com estrutura em bloco. Uma discussão mais completa sobre outros tipos de sistemas de polimerização, diferentes nitróxidos e monômeros pode ser encontrada em BRAUNECKER & MATYJASZEWSKI (2007), HAWER *et al.* (2001) e NICOLAS *et al.* (2013).

## **2.5- Reatores Tubulares de Polimerização**

A escolha do tipo de reator exerce grande influência no sistema de polimerização. Os reatores tubulares já estão fortemente presentes em processos de polimerização radicalar convencional e essa escolha é de grande importância para a viabilidade econômica de vários processos industriais, além de influenciar as



características do polímero final produzido. Apesar da literatura não mostrar muitos resultados que utiliza reatores tubulares na polimerização radicalar controlada, a importância desses reatores no cenário da PRC também foi discutido amplamente por ZHANG & RAY (2002 a, 2002 b).

Os reatores do tipo tanque agitado são os mais empregados nos processos de polimerização, consequência da facilidade de concepção e possibilidade de produzir diversos tipos de polímeros, inclusive em meios heterogêneos (CUNNINGHAM *et al.*, 2002; LENZI *et al.*, 2004). Não fugindo a este cenário, a maior parte dos trabalhos sobre polimerização radicalar controlada, empregando meios heterogêneos ou não, emprega reatores do tipo tanque agitado (CUNNINGHAM *et al.*, 2002). Esse tipo de sistema, no entanto, resulta em algumas dificuldades operacionais que podem causar problemas e aumento do custo para produções em larga escala. Reações de polimerização levam ao aumento expressivo da viscosidade com o aumento da conversão. Isso resulta numa demanda maior de energia de mistura para garantir a homogeneidade do sistema e as condições de troca térmica do processo (ZHANG & RAY, 2002 a, 2002 b). Por outro lado, as reações também são extremamente exotérmicas, havendo a necessidade de retirar calor do meio reacional. Como polímeros possuem baixa condutividade térmica, o depósito desses materiais nas paredes do reator dificulta a transferência de calor do meio reacional. Dessa forma, o polímero produzido pode apresentar uma qualidade heterogênea, se o sistema apresentar variações espaciais pronunciadas de temperatura (GUIDOLINI, 2009). Para o caso da polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido, essas características podem ser de grande importância, já que é necessária uma faixa relativamente alta de temperatura, entre 120-145 °C, para que o mecanismo de atuação do nitróxido ocorra plenamente (GEORGES *et al.*, 1993).

A maior parte dos trabalhos com polimerização radicalar viva utiliza reatores do tipo tanque agitado e sistemas bifásicos. As reações ocorrem em sistemas de polimerização em emulsão ou suspensão e o polímero obtido ao final da reação tem forma particulada (LENZI *et al.*, 2004). Os experimentos são conduzidos em escala de laboratório e mostram ótimos resultados nos controle das propriedades finais do polímero. A Figura 2.16(a,b) mostra um exemplo do esquema reacional convencional para esse tipo de reator e um exemplo de reator comercial do tipo tanque agitado com 1L de capacidade usado com frequência nos estudos.

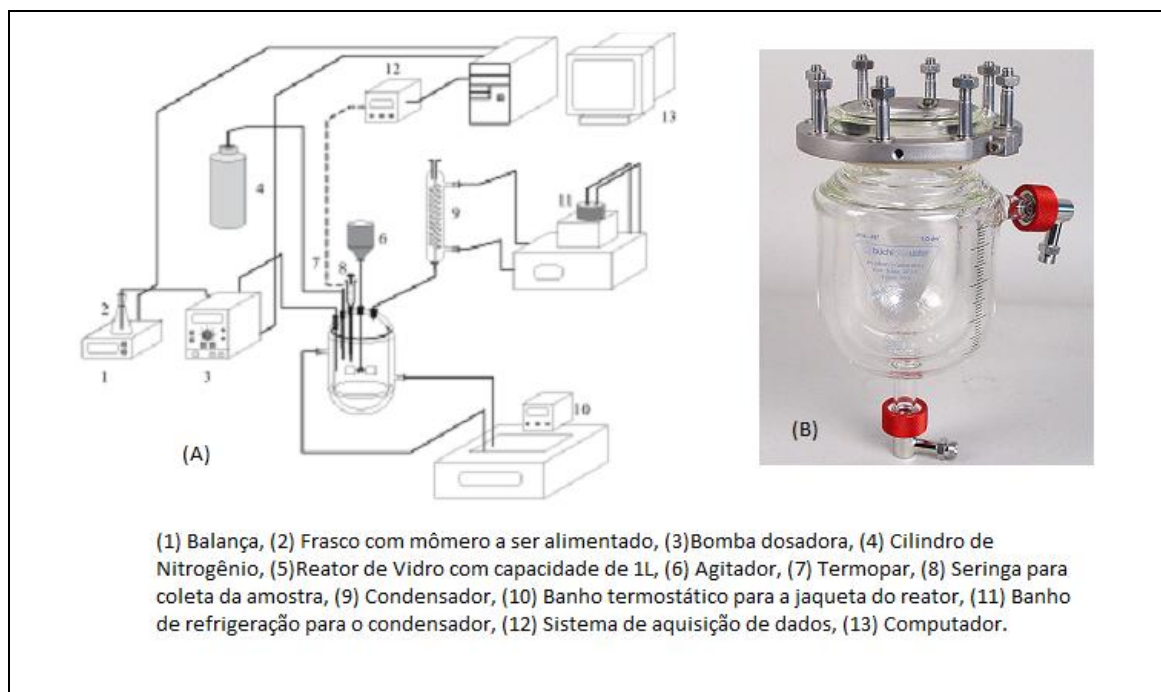


Figura 2.16: a) Exemplo do esquema reacional usual que utiliza reatores do tipo tanque agitado. Adaptado de LENZI *et al.* (2004), b) Reator comercial do tipo tanque agitado com 1L de capacidade.

O uso de reatores do tipo tubular constitui uma ótima alternativa para resolver alguns dos problemas operacionais dos reatores do tipo tanque agitados. A principal vantagem de reatores tubulares é a grande área de troca térmica, consequência da alta razão área/volume, e a possibilidade de inserir alimentações laterais para geração de um perfil de concentração de interesse no interior do reator. Porém, o uso desse tipo de reator em escala industrial ainda é limitado, por apresentarem problemas de incrustação e depósito de polímero nas paredes internas do reator, que podem causar alongamento da distribuição de tempos de residência e até o entupimento do reator (GUIDOLINI, 2009). A proposta de utilizar misturadores estáticos para homogenizar a mistura reacional e assim contornar esses problemas mostrou grande eficiência e levou à redução dos perfis radiais de temperatura e concentração nos tubos (VIANNA Jr., 2003, 2006, 2007; GUIDOLINI, 2009).

A utilização de uma linha de reciclo, além de permitir o melhor controle do nível de mistura no sistema, também apresenta como vantagem o aumento de flexibilidade para produzir *grades*<sup>1</sup> diferentes a partir de diferentes condições de operação (MELO, 2000; MELO *et al.*, 2001a, 2001b; ARAUJO, 2010; ARAUJO *et al.*, 2011; ARAUJO & PINTO, 2013). Além disso, diversos trabalhos realizados em sistemas semelhantes ao utilizado neste trabalho apresentam resultados de modelagem e de avaliação

fluidodinâmica que confirmam a ótima empregabilidade desse tipo de reator tubular em processos de polimerização em massa e em solução (OLIVEIRA Jr, 1995; VEGA, 1997; VEGA *et al.*, 2006; CABRAL *et al.*, 2003; VIANNA Jr, 2003; VIANNA Jr *et al.*, 2006, 2007; ARAUJO, 2010; ARAUJO *et al.*, 2011). Outra vantagem é a capacidade de alterar os tempos de residência a partir de mudanças operacionais simples e a possibilidade de inserir linhas de alimentação lateral para controlar o perfil de concentração de comonômero no interior do reator (ARAUJO & PINTO, 2013).

Os reatores do tipo tubular estão presentes em muitos processos de polimerização, mas ainda há poucos trabalhos utilizando esse tipo de reator para polimerizações radiculares controladas. RUSSUM *et al.* (2005) mostrou os resultados para polimerização em miniemulsão utilizando a técnica do tipo RAFT em reator tubular. CUNNINGHAM *et al.* (2010) também utilizou um reator tubular para conduzir a polimerização em miniemulsão e apresentou resultados para a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido (ver Figura 2.12). Contudo, os trabalhos que utilizam reatores tubulares utilizam de forma geral sistemas bifásicos para conduzir o processo de polimerização (emulsão e miniemulsão principalmente). Por isso, há escassez de dados experimentais para o processo em massa e em solução de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido em reatores tubulares.

## **2.4- Considerações finais**

A técnica de polimerização radicalar controlada evoluiu muito nas últimas duas décadas. Diversos materiais podem ser sintetizados dessa técnica (MATYJASZEWSKI & SPANSWICK, 2005) e diversas aplicações industriais foram desenvolvidas, enfatizando-se o uso de polímeros com estruturas complexas e baixos IPD nos campos da microeletrônica e medicina, dentre outros (HEDRICK *et al.*, 2001; LEOMOINE-NAVA *et al.*, 2006). A DuPont tem sido, dentro do cenário industrial, pioneira no interesse e pesquisa de materiais sintetizados via polimerização radicalar controlada. Outras indústrias, no entanto, apresentam também interesse nesta área, como a IBM e a XEROX, para a criação de cartões de memória em nano escala, além de produtos para a área médica e o tratamento de águas (HEDRICK *et al.*, 2002; NUNES *et al.*, 2010, 2011). Há, portanto, um grande interesse industrial nessa técnica e, apesar dos diversos estudos apresentados nas últimas décadas, ainda há muitos obstáculos fundamentais a

serem superados para a utilização plena da polimerização radicalar controlada em âmbito industrial (ZHU, 2010). Um editorial publicado pela *Macromolecular Reaction Engineering* (ZHU, 2010) apresentou os principais grupos de estudos nesta área e suas linhas de pesquisa. E ressaltando que, apesar das muitas publicações e do grande interesse pela técnica, ainda há escassez de resultados aplicáveis à indústria. Na verdade, a maior parte dos trabalhos mostra resultados e conclusões somente em escala de laboratório (ZHU, 2010). Sendo assim, o desenvolvimento de processos para a condução de polimerização radicalares controladas pode ser considerado estratégico. Cumpre salientar que a literatura sobre copolimerização de sistemas de reação controlada mediado por nitróxido são escassos, sendo quase inexistentes os estudos conduzidos em reatores. São escassos também, os estudos de NMP que envolvem os monômeros MMA e AMS, justificando plenamente a realização dessa tese.

## **Capítulo 3- Materiais e Metodologia Experimental**

Este capítulo apresenta a metodologia experimental proposta para a realização do presente trabalho de tese. Primeiramente serão apresentados os componentes da unidade experimental e do sistema de aquisição de dados. Em seguida, são apresentados os tipos de perfis de vazões utilizados para conduzir as reações de copolimerização radicalar controlada mediada por nitróxido e é feita a descrição dos métodos analíticos empregados para caracterização dos polímeros obtidos. Por fim, são descritos os procedimentos operacionais utilizados para conduzir as reações de polimerização.

### 3.1-Unidade Experimental

A unidade experimental utilizada neste trabalho era composta por uma câmara de aquecimento, contendo um reator tubular com entrada lateral. A temperatura do fluido no interior do reator era monitorada por termopares. O monitoramento dos termopares era feito por meio de uma interface gráfica em tempo real. Não há reação de polimerização no interior da alimentação lateral. Antes de cada reação o reator é limpo internamente com tolueno. A Figura 3.1 mostra um esquema da unidade experimental e dos principais componentes, listados a seguir.

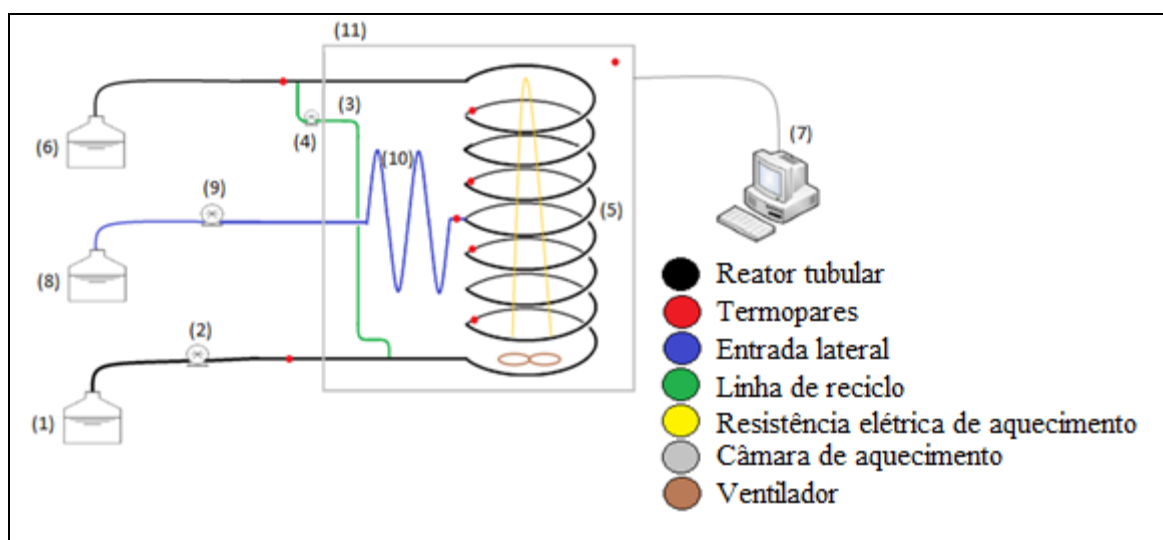


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental e dos principais componentes:

- 1- Vaso de alimentação principal, que contém a mistura de alimentação, feita em vidro fosco e com capacidade de 5 L;
- 2- Bomba dosadora (Prominent, modelo GALA1000SST200UA002100; EUA) com cabeça de bombeamento de aço inox, usada para alimentar a mistura reacional;
- 3- Linha de reciclo do meio reacional, confeccionada em aço inoxidável 316, sem costura, com 2 m de comprimento, diâmetro nominal de  $\frac{1}{4}$  de polegada e equipada com 2 válvulas manuais (V1 e V2) posicionadas no início e final da linha, respectivamente;
- 4- Bomba de reciclo para recirculação dos efluentes do reator (aciona a linha de reciclo);

- 5- Reator tubular de aço inoxidável 316, sem costura, com 12 m de comprimento e diâmetro nominal de ¼ de polegada;
- 6- Vaso coletor de rejeito em vidro fosco e com capacidade de 10 L;
- 7- Computador com software de controle e aquisição de dados desenvolvido em DELPHI, equipado com placa interna de aquisição de dados: placa de entrada analógica (PCI-1002H) e placa de saída analógica (ADVANTECH PCI-1017 );
- 8- Vaso de alimentação lateral (secundária) com 2 L de capacidade;
- 9- Bomba dosadora (Prominent, modelo GALA1000SST200UA002100; EUA) com cabeça de bombeamento de aço inox, usada para alimentar a mistura reacional da entrada lateral;
- 10- Entrada lateral (secundária), constituída por um tubo de aço inoxidável 316, sem costura, com 6 m de comprimento e diâmetro nominal de ¼ de polegada. A entrada lateral está completamente inserida na câmara de aquecimento e está conectada ao reator tubular a 6 m da entrada principal;
- 11- Câmara de aquecimento constituída por uma câmara de aço (com todas as faces externas isoladas por lã de vidro), uma resistência de 1000 W com formato em U (comprimento de 1,5 m e suspensa na parte central da câmara de ar) e um ventilador situado na parte inferior interna da câmara.

Os reagentes empregados neste trabalho foram:

- 1- Estireno: fornecido pela Nitriflex Resinas S/A (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9%, usado como monômero nas reações de polimerização;
- 2- Alfa-metilestireno (AMS): fornecido pela Aldrich (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9%, usado como comonômero nas reações de polimerização;
- 3- Metacrilato de Metila (MMA): fornecido pela Aldrich (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9%, usado como monômero nas reações de polimerização;
- 4- 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila (TEMPO): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 97%, usado como agente de captura na polimerização;
- 5- Peróxido de benzoíla (BPO): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 97% e hidratado com 25% de água, usado como iniciador na polimerização,

- 6- Carbonato de terc-butilperoxi 2-etil-hexila (TBEC) fornecido pela Aldrich (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99,9% usado como iniciador na polimerização,
- 7- Hidroquinona: fornecida pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com pureza mínima de 99%, usada como inibidor da reação de polimerização quando adicionada às alíquotas retiradas durante reação;
- 8- Tolueno: fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com de pureza mínima de 99,5%, usado na limpeza do reator, nos ensaios térmicos e em algumas reações como solvente;
- 9- Clorofórmio deuterado (CID): fornecido por Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Londres, Inglaterra) com pureza mínima de 99,80%, empregado na solubilização de amostras para as análises de RMN;
- 10- Tetrahidrofurano (THF): fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, RJ) com grau cromatográfico e pureza mínima de 99,9%, usado como solvente nas análises de GPC.

A seguir serão apresentados alguns componentes do sistema de reação: entrada para alimentação lateral do reator, sistema de aquecimento e sistema de aquisição de dados.

### **3.1.1- Entrada para alimentação lateral do reator**

A entrada para alimentação lateral do reator permite a geração de um perfil controlado de concentração de reagentes no interior do reator. Como a definição apropriada da temperatura é importante para que a reação ocorra de forma desejada, a alimentação de reagentes realizada pela entrada lateral não deve induzir o aparecimento de uma região de baixa temperatura no interior do reator. Por isso, a linha de alimentação lateral possuía um comprimento adequado para aquecer o reagente antes que este entre no reator tubular. Além disso, a linha de alimentação lateral encontrava-se inteiramente inserida na câmara de aquecimento, juntamente com o reator tubular. Um termopar do tipo J estava instalado imediatamente antes da conexão que unia a entrada lateral ao reator tubular, permitindo monitorar a temperatura com que os reagentes provenientes da entrada lateral chegavam ao reator. A Figura 3.2 mostra a



conexão entre a entrada lateral e o reator tubular e o termopar instalado imediatamente antes da conexão.

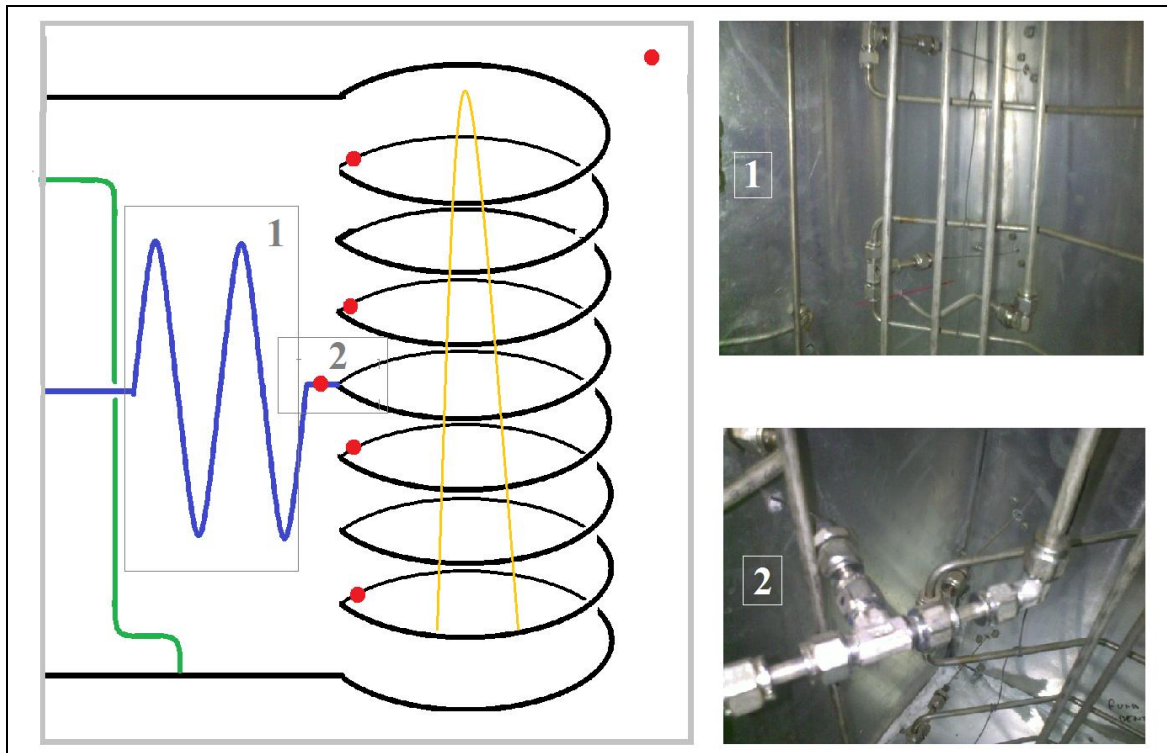


Figura 3.2: Representação da conexão entre a entrada lateral e o reator tubular, mostrando o termopar instalado.

### 3.1.2- Sistema de aquecimento

O sistema de aquecimento era constituído por uma câmara de aço inoxidável que envolvia o reator tubular e a linha de alimentação lateral. A face frontal da câmara era removível e funcionava como uma tampa, para resfriamento e eventuais ajustes no reator. Todas as faces da câmara, incluindo a tampa, eram recobertas externamente por lã de vidro, para garantir um bom isolamento térmico. Uma resistência elétrica de 10 000 W em formato de U estava suspensa no interior e centro da câmara, para que fosse possível aquecer o ar no interior e, conseqüentemente, o reator. Como mostrado na Figura 3.3 um ventilador instalado na parte inferior da câmara, provocava a convecção forçada do ar. O aquecimento do reator ocorria por meio de convecção forçada do ar quente, que era soprado pelo ventilador para o interior da câmara. Termopares instalados em pontos distintos do reator permitiram o registro dados de temperatura e a

manutenção de um perfil isotérmico no interior do reator, por meio da manipulação da potência dissipada na resistência elétrica.

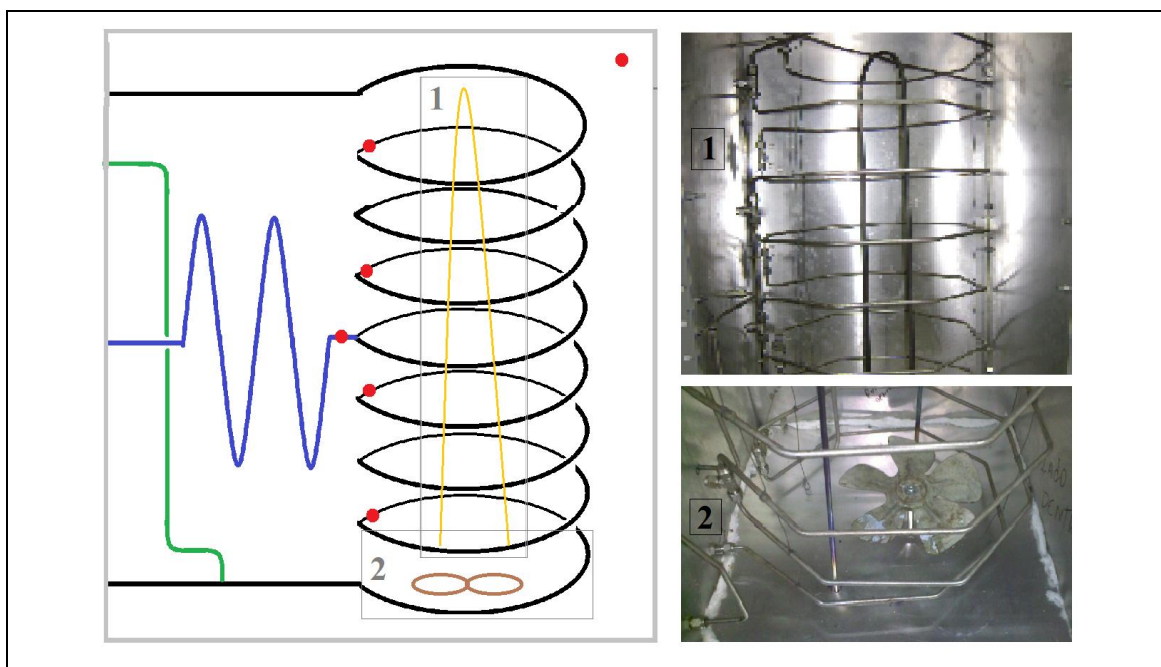


Figura 3.3: Representação do sistema de aquecimento do reator.

### 3.1.3- Sistema de aquisição de dados

O programa TRCS (Temperature Reaction Control System) foi usado para fazer a aquisição de dados de temperatura e controlar a potência enviada para aquecimento do reator. O TRCS é um programa desenvolvido especificamente para o registro de dados e o controle da unidade. O ajuste da temperatura foi realizado manualmente e em malha aberta, sem atuação de controlador, com um ajuste manual da potência. Essa escolha foi feita por causa da alta estabilidade das trajetórias de temperatura observada ao longo dos experimentos. Os termopares instalados ao longo do reator foram posicionados na forma esquematizado na Figura 3.4 e na Tabela 3.1.

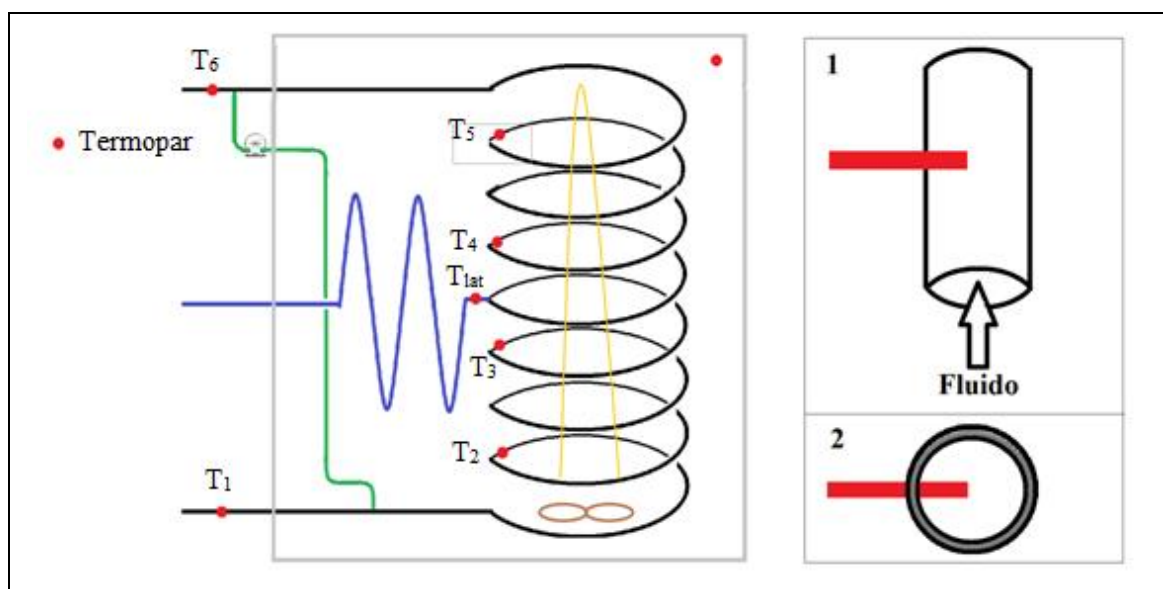


Figura 3.4: Representação do posicionamento dos termopares.

Tabela 3.1: Posição e tempo característico associado a cada termopar no reator, para uma vazão de 200 mL/h.

Termopar	Posição (cm)	Tempo (min)
T1	0	0
T2	118	4,4
T3	354	13,3
T4	590	22,1
T5	826	30,9
T6	Saída do reator	45
TM (Temperatura Média)	$\frac{(T2+T3+T4+T5)}{4}$	

O programa de monitoramento TRCS utilizava um tempo de amostragem de 30 segundos. Ao final de cada etapa de aquisição, os valores das temperaturas T1, T2, T3, T4, T5, T6, T<sub>lat</sub> e T<sub>a</sub> eram armazenados e registrados em arquivo texto. A interface do TRCS é apresentada na Figura 3.5.

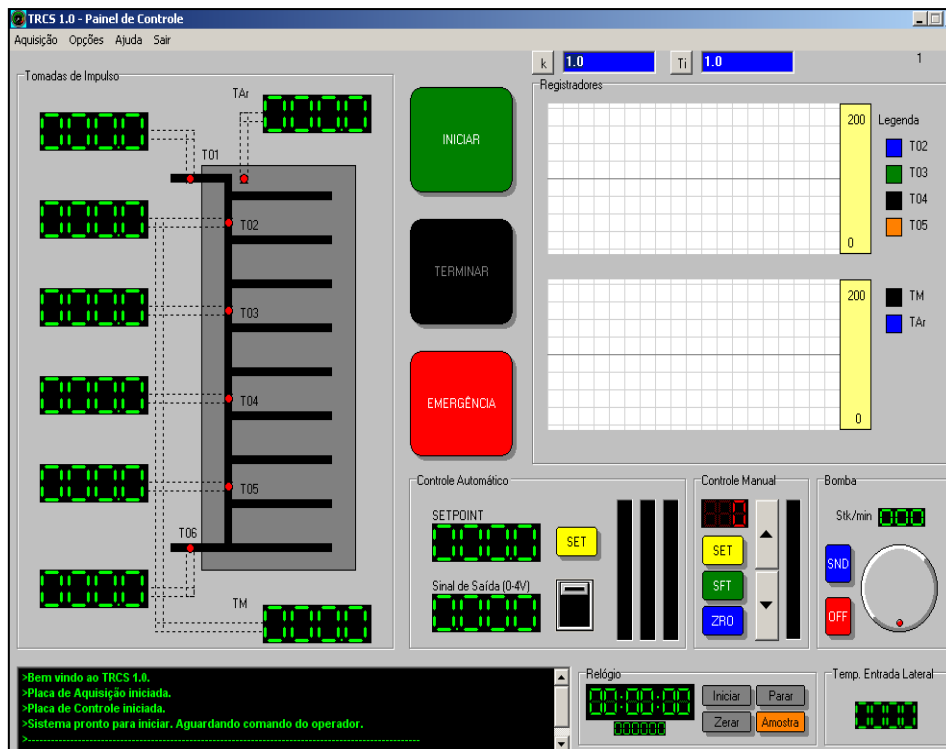


Figura 3.5: Interface do programa TRCS.

### 3.2- Condições Operacionais

O reator tubular estudado no presente trabalho possuía uma entrada de alimentação lateral e tanto a vazão da entrada principal quanto a vazão lateral podiam ser manipuladas facilmente na faixa de 20 a 300 mL/h, por meio de manipulação da velocidade de rotação da bomba. Como ilustrado na Figura 3.6, o reator tubular com a entrada lateral possui duas regiões características, antes e depois da entrada lateral. No caso deste trabalho, a entrada lateral estava instalada no ponto médio do reator tubular. O tempo de residência foi definido como tempo de vida das cadeias poliméricas no interior do reator. Sendo tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) no reator dado pela soma do tempo de residência da primeira região ( $\tau_1$ ) com o tempo de residência da segunda região ( $\tau_2$ ).

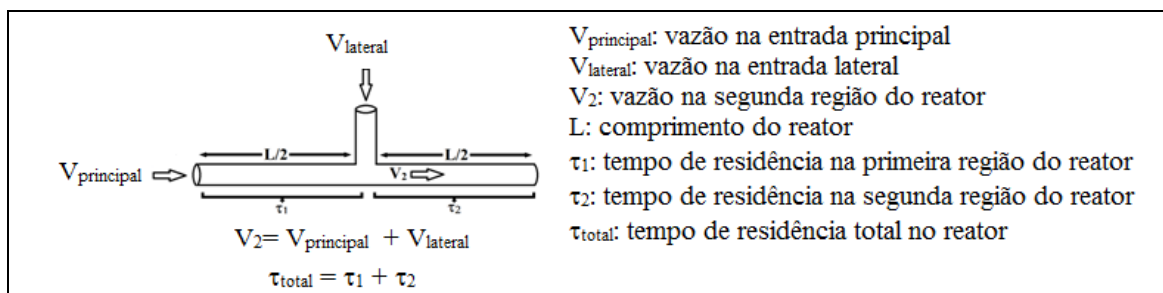


Figura 3.6: Esquema ilustrativo das vazões na alimentação lateral.

Não foi adotado nenhum processo de pré ou pós polimerização no presente trabalho, como frequentemente descrito em diversos trabalhos na literatura (CUNNINGHAN *et al.*, 2010). Assim, a reação de polimerização ocorria integralmente no interior do reator tubular. O procedimento para a reação seguia as etapas descritas a seguir.

- Etapa 1: as entradas principal e lateral eram ligadas com uma vazão de 40 mL/h e com um alimentação de tolueno por aproximadamente 2h. Isso garantia a limpeza interna do reator.
- Etapa 2: era ajustada manualmente na temperatura de 135 °C no programa TRCS. O sistema atingia uma temperatura constante em aproximadamente 1h.
- Etapa 3: nas reações que utilizaram uma mistura reacional na alimentação lateral, a mistura reacional era alimentada até que toda a alimentação lateral estivesse preenchida. Nas reações em que a alimentação lateral não foi utilizada, a entrada lateral era preenchida por solvente (tolueno). Não ocorreu polimerização da mistura reacional no interior da entrada lateral.
- Etapa 4: após a limpeza do reator, a temperatura estabilizada em 135 °C e a entrada lateral preenchida por uma mistura reacional ou por tolueno, o vaso que contem a carga que alimenta a entrada principal é esvaziado. A mistura reacional da alimentação principal é adicionada ao vaso e as vazões da alimentação principal e lateral são ajustadas para os valores desejados.
- Tempo da amostra: é o tempo em minutos em que a amostra era coletada após o início da reação, ou seja, após a alimentação principal ter sido ligada com mistura reacional.
- Tempo de residência: refere-se à idade média das cadeias poliméricas em crescimento na reação de polimerização no interior do reator.

Como era fácil a manipulação da vazão no reator tubular, tanto na entrada de alimentação principal como na lateral, mudanças das vazões era implementadas para obter diferentes perfis de tempos de residência e verificar a influência desta variável nas características do polímero final produzido. Com este objetivo, foram implementados alguns perfis de vazão distintos (e, conseqüentemente, diferentes tempos de residência). Os perfis apresentados nesta seção foram utilizados para conduzir as reações de polimerização com os seguintes objetivos:

- verificar a influência do tempo de residência sobre as características finais do polímero;
- verificar a influência do comonomero alimentado pela entrada principal e/ou pela entrada lateral sobre as características do polímero final produzido;
- verificar como variáveis importantes do processo, como a viscosidade, respondem às variações do tempo de residência e às concentrações de monômero, comonomero e solvente.

O perfil de vazão mostrado na Figura 3.7 apresenta um estado estacionário fixo, com tempo de residência  $\tau$ . A alimentação do reator é realizada somente pela entrada principal e com uma vazão constante, não havendo alimentação pela entrada lateral. Esse tipo de perfil é usado para testar e ajustar o sistema reacional.

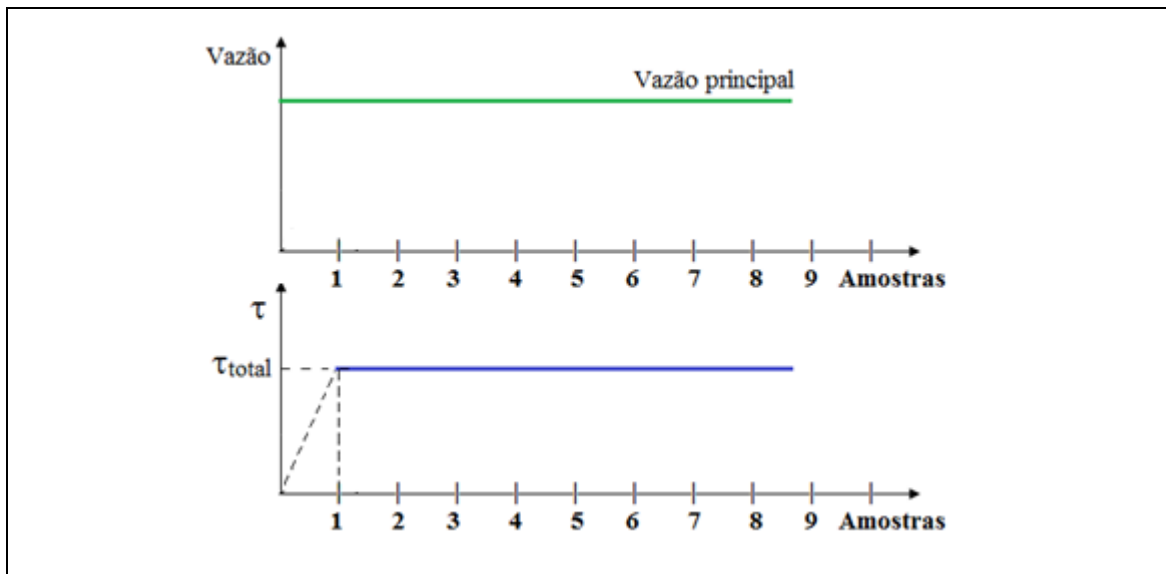


Figura 3.7: Perfil de vazão constante SEM alimentação pela entrada lateral.

No perfil de vazão mostrado na Figura 3.8 não havia alimentação pela entrada lateral. A alimentação do reator era realizada pela entrada principal e de se mantinha constante por toda a reação. Após o sistema atingir o estado estacionário, a linha de reciclo era ligada. Esse tipo de perfil foi usado para avaliar o efeito de mistura sobre o desempenho do processo e a qualidade do produto final.

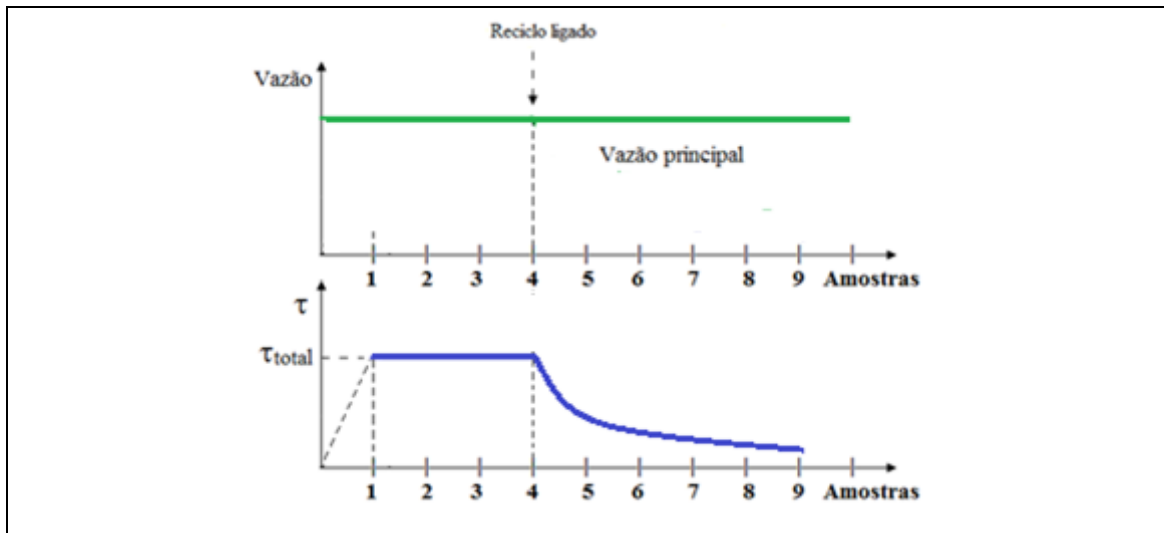


Figura 3.8: Perfil de vazão constante, SEM alimentação pela entrada lateral e com reciclo.

A Figura 3.9 mostra o perfil de vazão usado no caso em que o reator era alimentado pelas entradas principal e lateral, ambas com vazões constantes e ligadas desde o início da reação, obtendo-se um único estado estacionário de vazões. Esse perfil foi usado para avaliar o efeito da alimentação sobre a operação e as propriedades finais do polímero.

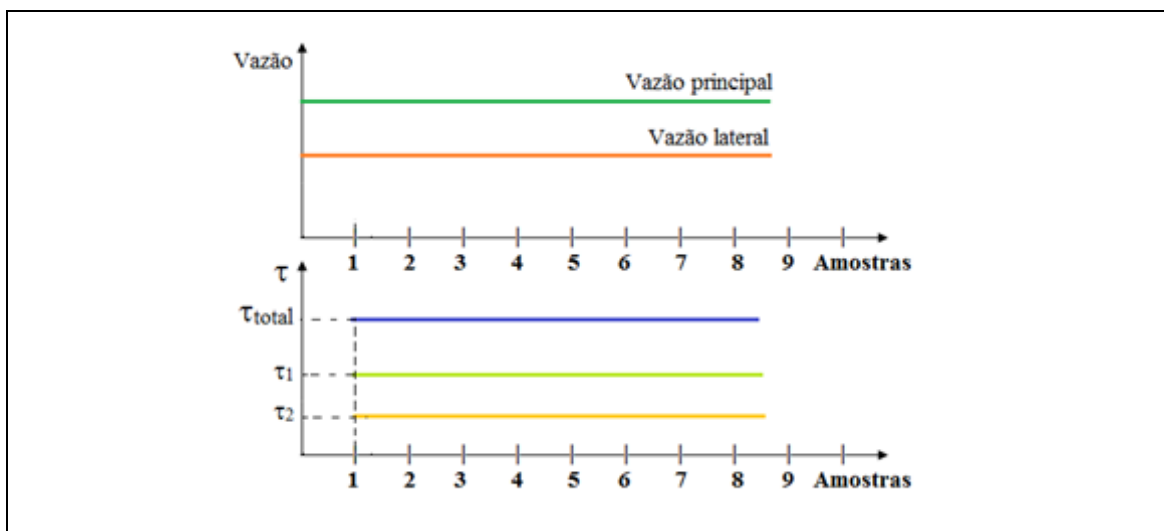


Figura 3.9: Perfil de vazão constante COM alimentação na entrada lateral.

A Figura 3.10 mostra um perfil de vazão com dois estados estacionários, obtidos a partir da manipulação da alimentação da entrada lateral. A alimentação da entrada principal era ligada desde o início da reação, enquanto a entrada lateral era mantida desligada. Após atingir o primeiro estado estacionário, a alimentação da entrada lateral

era ligada (em geral, contendo comonômero), até que se alcançasse o segundo estado estacionário. Esse perfil gerava uma fase transiente, entre o primeiro e o segundo estado estacionário, permitindo fazer uma aproximação linear para a variação dos tempos de residência nesse intervalo, garantido pelo desenho tubular do reator. A coleta de amostras na saída do reator também era realizada durante essa fase. Esse perfil foi usado para investigar efeitos transientes no reator.

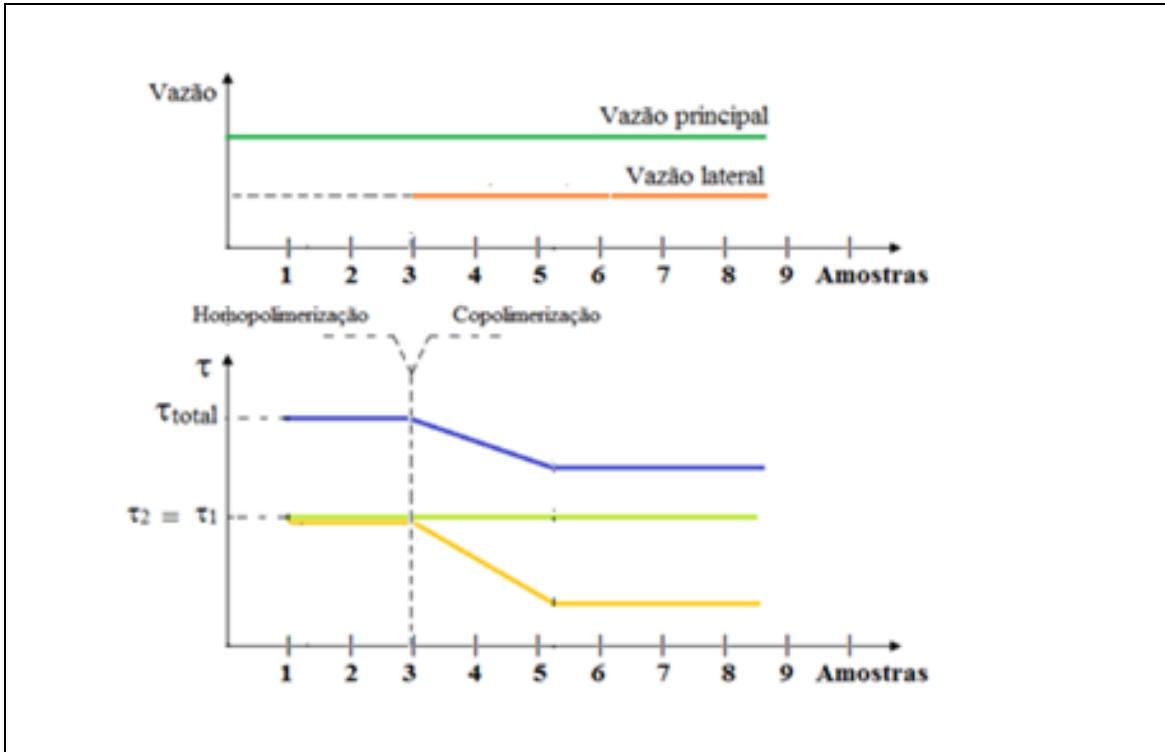


Figura 3.10: Perfil de vazão com dois estados estacionários e COM alimentação na entrada lateral.

Na Figura 3.11, as alimentações pelas entradas principal e lateral eram ligadas desde o início da reação e ambas eram mantidas constantes durante toda a reação. Por isso, o perfil de vazão possuía somente um estado estacionário. Após atingir o estado estacionário, a linha de reciclo era ligada, permitindo avaliar os efeitos induzidos pelo processo de mistura.



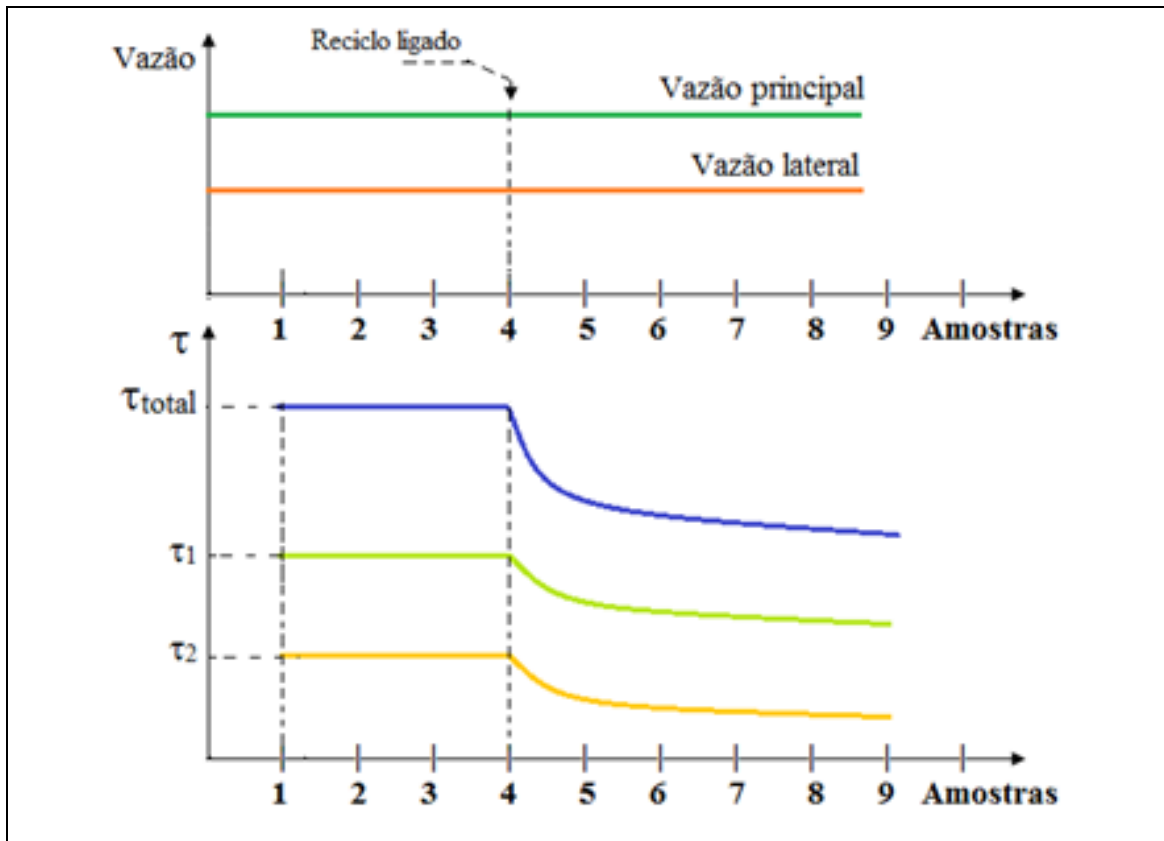


Figura 3.11: Perfil de vazão constante COM alimentação na entrada lateral e reciclo.

A alimentação da entrada principal era ligada desde o início da reação e não havia alimentação pela entrada lateral nos experimentos realizados na forma da Figura 3.12. Após atingir o estado estacionário, a vazão da entrada principal era modificada para atingir um novo estado estacionário. A fase transiente permitia a variação aproximadamente linear dos tempos de residência, como consequência do desenho tubular do reator. A coleta de amostras na saída do reator também era realizada nesta fase. O interesse nesse tipo de perfil era verificar a influência das variações de tempo de residência sobre a qualidade do polímero final produzido.

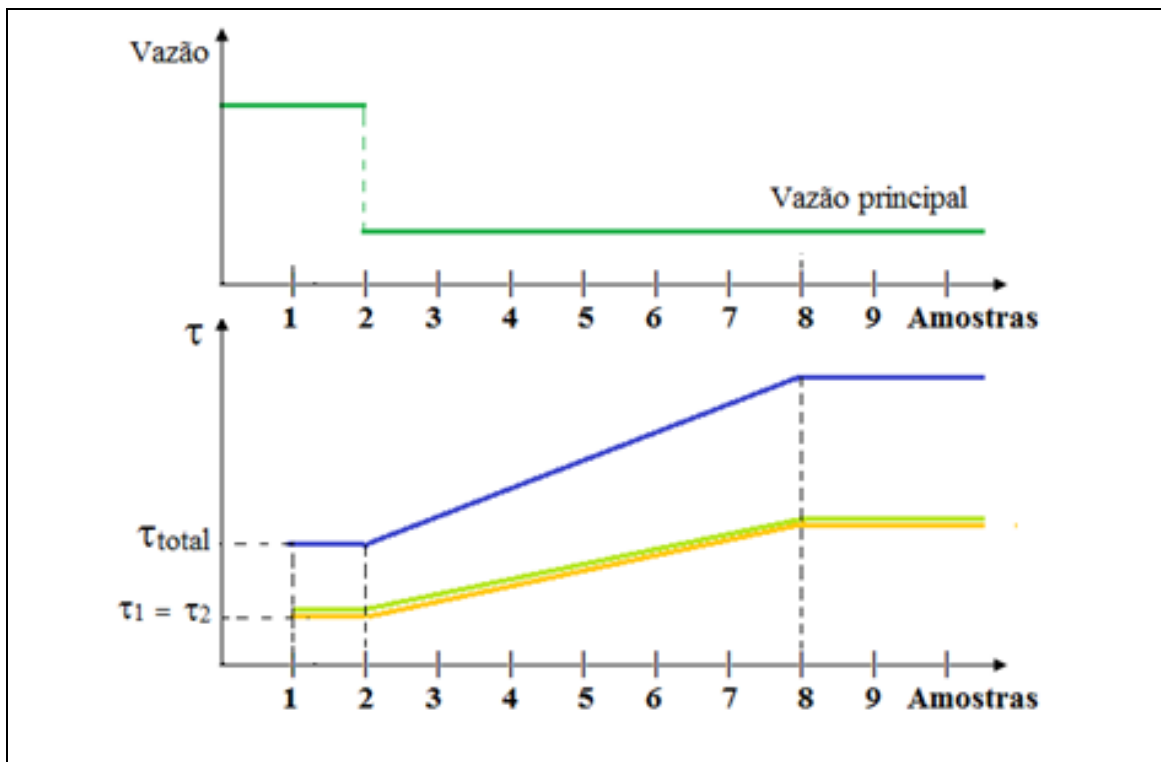


Figura 3.12: Perfil de vazão com dois estados estacionários e SEM alimentação na entrada lateral.

Na Figura 3.13, ambas as alimentações são ligadas desde o início da reação. Após atingir o estado estacionário, somente a vazão da alimentação principal era modificada e mantida constante, para que o sistema atingisse um novo estado estacionário. As amostras na saída do reator também eram coletadas na fase transiente, que provocava variação aproximadamente linear dos tempos de residência como consequência do desenho tubular do reator. Em geral, a entrada lateral era alimentada com comonômero; neste caso, o processo conduzia dois tipos de polimerização no mesmo experimento. Na primeira parte do reator (antes da entrada lateral) ocorria uma homopolimerização com tempo de residência  $\tau_1$ . Em seguida, na segunda parte do reator (depois da entrada lateral) a cadeia polimérica continuava a propagar, mas agora ocorrendo uma possível copolimerização durante o tempo de residência  $\tau_2$ . Assim, esse perfil de vazão permitia verificar a influência do tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) e do tempo de copolimerização sobre as características do polímero final produzido.

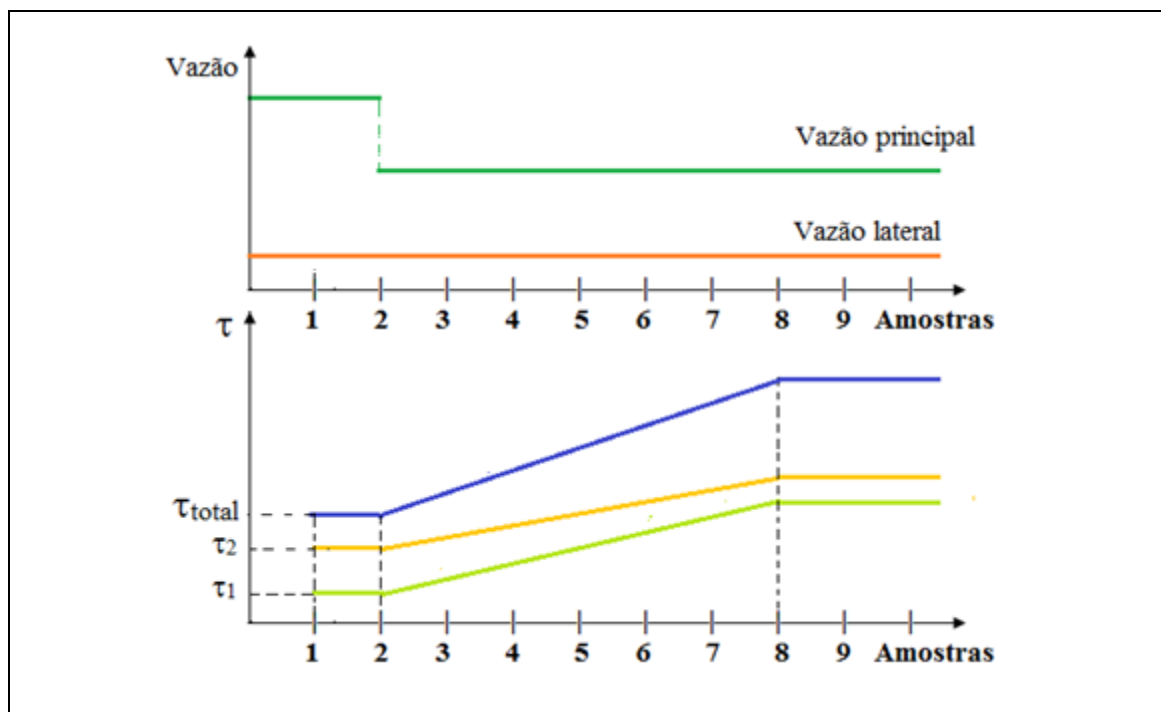


Figura 3.13: Perfil de vazão com dois estados estacionários e COM alimentação na entrada lateral.

### 3.3 – Técnicas de Caracterização

Esta seção descreve as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para análise das amostras de polímeros produzidos.

#### 3.3.1- Gravimetria

A análise gravimétrica consiste em calcular a conversão a partir da caracterização de massa de polímero contida numa amostra. Para isso, pesava-se inicialmente o frasco de coleta sem amostra ( $m_0$ ), contendo apenas uma pequena quantidade de hidroquinona. Após a coleta da amostra, pesa-se novamente o conjunto que continha o frasco e a alíquota ( $m_1$ ). Para a remoção do solvente e do monômero residual, esse conjunto era colocado em uma estufa de recirculação a uma temperatura de 40 °C por 15 h. Em seguida, o conjunto seguia para uma estufa a vácuo, mantida na temperatura ambiente, por aproximadamente 10 h ou até peso constante. Após este procedimento de secagem, o conjunto que continha o frasco e a amostra sólida (polímero sem solvente e monômero sem reagir) era pesada novamente na mesma

balança ( $m_2$ ). A Equação 3.1 mostra o cálculo da conversão ( $conv$ ) a partir dos dados obtidos:

$$conv = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) \cdot (1 - \varphi)} \quad (3.1)$$

em que  $\varphi$  é a fração mássica de solvente.

### 3.3.2- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A distribuição das massas molares do polímero pode fornecer informações em relação à influência de componentes e das condições de operação sobre o processo de polimerização. A técnica empregada nesse trabalho para a determinação da distribuição de massas molares do polímero foi a cromatografia de permeação em gel (GPC). As análises foram realizadas em equipamento da marca Viscotek, modelo VE2001. Nessa técnica, a separação das moléculas ocorre exclusivamente por causa das diferenças do volume molecular (LUCAS *et al.*, 2001; MEEHAN *et al.*, 2003). As análises cromatográficas foram realizadas em tetrahidrofurano e a uma vazão de 1 mL/min. Amostras de 100  $\mu$ L foram injetadas para as análises. Foram utilizados um detector de índice de refração (Viscotek VE 3580) e 4 colunas Phenomenex com tamanho de poros de  $5 \times 10^2$  A,  $10^4$  A,  $10^5$  A e  $10^6$  A. As amostras foram analisadas a 40 °C. As amostras foram preparadas pesando-se em torno de 10 mg de amostra para balão volumétrico de 10 mL, sendo a concentração final de polímero aproximadamente igual a 0,1% em massa. Para estas análises foram preparadas quatro soluções padrões de poliestireno com as seguintes massas molares: Solução 1 - 1.850.000, 226.000, 23.000 g/gmol; Solução 2 - 1.000.000, 100.000, 12.600 g/gmol; Solução 3 - 65.000, 520.000, 2.340 g/gmol; e Solução 4 - 335.000, 43.500 g/gmol.

### 3.3.3- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-<sup>13</sup>C)

A técnica de ressonância magnética nuclear emprega o momento magnético de alguns núcleos atômicos que apresentam “spin” não nulo, para obter informações sobre a estrutura das cadeias poliméricas e sua composição, no caso de copolímeros. A técnica explora a influência que um campo magnético oscilatório externo exerce sobre a frequência de oscilação dos núcleos atômicos (BRANDOLINI & HILLS, 2000; CANEVAROLO, 2004).

Os picos observados no espectro de RMN fornecem informações sobre a estrutura molecular porque o comportamento magnético dos átomos depende do campo eletrônico que os circunda. A técnica pode ser empregada tanto para amostras em solução quanto para amostras em estado sólido. Os picos são gerados como resposta à submissão das amostras a um campo magnético, que leva os núcleos atômicos a um estado excitado, cujo retorno ao estado fundamental fornece uma energia na faixa de radiofrequência (4-900 MHz). A frequência emitida é específica e por isso torna possível a inferência estrutural da molécula, sendo o resultado muitas vezes essencial para a escolha do modelo cinético e a interpretação de composição de copolímero (BOVEY & MIRAU, 1996; TONELLI, 1989).

As amostras deste trabalho foram solubilizadas em solvente (clorofórmio deuterado) e analisados em uma frequência de 74.5 MHz com intervalo de 1s, pulso de 90° e a 90 °C em um equipamento VARIAN Mercury DX 300 (Varian Analytical Instruments, California, USA). As análises de RMN foram gentilmente realizadas no Laboratório de RMN do Instituto Militar de Engenharia-RJ e no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução do Instituto de Macromoléculas/UFRJ-RJ.

A composição total de AMS presente no polímero final pode ser escrita na forma:

$$\%AMS = \frac{\%AMS_{bloco} \times x_{bloco}}{x_{estireno} + x_{bloco}} \quad \text{mas,} \quad \%AMS = \frac{2\phi}{2-\phi} \times 100.$$

A composição do MMA pode ser calculada na forma:

$$\%MMA = \frac{2\phi}{5-3\phi} \times 100,$$

$x_{estireno}$  e  $\phi$  podem ser estimados a partir das reações presentes nos espectros de <sup>13</sup>C-RMN.

### **3.3.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A técnica de espectroscopia de infravermelho pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A técnica consiste na medição da fração da energia absorvida por uma molécula orgânica e convertida em energia de

vibração molecular. A técnica é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia diferentes, chamados de níveis vibracionais. Tais frequências, com comprimentos de onda localizados usualmente entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

As amostras foram analisadas no espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) com detector MCT/B Smart Orbit, resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  e 128 varreduras (64 varreduras de fundo). A partir da intensidade de bandas específicas, é possível identificar a estrutura do polímero formado e eventuais mudanças na sua composição.

### **3.4- Condições Experimentais das Reações**

Foram realizados dois grupos de reações de polimerização. No primeiro grupo, as reações utilizaram BPO como iniciador, enquanto no segundo grupo foi realizado um planejamento experimental para comparar os desempenhos das reações que utilizaram somente BPO com as reações que utilizaram uma mistura de iniciadores contendo BPO e TBEC. Todas as condições experimentais estão descritas nas Tabelas 3.2 e 3.3.

As reações do grupo 1 tiveram o objetivo de investigar a possibilidade de realizar a copolimerização de forma segura no reator tubular e investigar a capacidade de incorporar o comonômero à cadeia polimérica. Para isso foi realizado reações iniciais de homopolimerização de estireno que serviram como base para a comparação com as reações de copolimerização. Como o sistema NMRP possui uma forte sensibilidade a razão  $[\text{TEMPO}]/[\text{BPO}]$  optou-se por utilizar razões iguais em maior parte das reações.

No grupo 2 de reações tinha-se como objetivo comparar o sistema contendo somente BPO como iniciador com o sistema contendo BPO e TBEC. Para isso, foi realizado inicialmente um conjunto de reações de homopolimerização de estireno e as reações de copolimerização foram idealizadas com o objetivo de comparar o comportamento do sistema contendo BPO e BPO/TBEC. As legendas das reações seguem um padrão baseado no reagente que compõe a reação e como eles são alimentados no reator. ST significa uma reação contendo apenas estireno, AMS ou MMA expressam a presença de alfa-metil estireno ou metacrilato de metila,

respectivamente na reação. Os sinais / e + indicam como os reagentes foram alimentados no reator tubular. Por exemplo, ST/MMA significa que a reação continha estireno e metacrilato de metila e ambos foram alimentados na entrada principal. No exemplo ST+MMA a reação também continha estireno e metacrilato de metila, mas o estireno foi alimentado na entrada principal e o MMA alimentado na entrada lateral. Na legenda MMA+ ST/MMA a reação teve uma alimentação principal de metacrilato de metila e uma mistura reacional contendo estireno e MMA alimentou a entrada lateral. A legenda BAT significa que a reação de estireno ocorreu em batelada.

Tabela 3.2: Condições experimentais das reações do grupo 1

		Reações de Estireno			Reações de Estireno e AMS						Reações de Estireno e MMA									
		BAT1	ST 1	ST	ST/AMS1	ST+AMS2	ST+AMS3	ST+AMS4	A/S+AMS5	A/S+ST6	ST/MMA1	ST/MMA2	ST+MMA3	ST+MMA4	ST+MMA5	ST+MMA6	S/M+MMA7	S/M+MMA8		
Alimentação Principal	Estireno	mol/L	6,57	6,57	8,21	3,63	8,21	8,21	8,21	4,10	3,79	6,84	6,84	8,21	8,21	8,21	8,21	6,57	4,10	
	Tolueno	mol/L	1,86	1,86	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	MMA	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1,42	1,42	*	*	*	*	1,71	4,27	
	AMS	mol/L	*	*	*	4,03	*	*	*	3,62	3,90	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	BPO	mol/L	0,0044	0,0050	0,0010	0,0010	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012
	TEMPO	mol/L	0,0080	0,0080	0,0023	0,0018	0,0020	0,0021	0,0021	0,0020	0,0021	0,0020	0,0020	0,0020	0,0021	0,0016	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
Alimentação Lateral	Estireno	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	8,21	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	Tolueno	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	MMA	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	8,54	8,54	8,54	8,54	8,54	8,54	8,54	
	AMS	mol/L	*	*	*	*	7,24	7,24	7,24	7,24	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	BPO	mol/L	*	*	*	*	0,0012	0,0012	0,0012	*	*	*	*	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0011	*	
	TEMPO	mol/L	*	*	*	*	0,0020	0,0020	0,0021	0,0020	0,0021	*	*	0,0020	0,0017	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	
Condições	Vazão Principal	ml/h	*	300-60	200-100-70	200	200	80	80	50	80	200-100	100-70	80	80	200-100-70	200-70	80	50	
	Vazão Lateral	ml/h	*	*	*	*	50	30	30	0-200	0-20-160	*	*	30	20	20	20	30	0-200	
	Vazão do Reciclo [ TEMPO ] / [ BPO ]	ml/h	*	*	*	*	20	*	20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
				1,8	1,5	2,3	1,8	1,7	1,8	1,7	1,7	1,8	1,7	1,7	1,8	1,3	1,7	1,7	1,8	1,7
	$\tau_1$	min	*	20-100	30-60-85	30	30	75	75	120	75	30-60	60-86	75	75	60-120-170	60-170	75	120	
	$\tau_2$	min	*	20-100	30-60-85	30	24	55	55	120-24	75-60-25	30-60	60-86	55	60	28-50-67	28-67	55	120-28	
$\tau_{total}$	min	60-360	40-200	60-120-170	60	54	130	130	240-144	150-135-90	60-120	120-172	130	135	88-170-237	88-237	130	240-148		
Temperatura	°C	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135		



Tabela 3.3: Condições experimentais das reações do grupo 2

		Reações de Estireno						Reações de Estireno e AMS				Reações de Estireno e MMA				
		BAT2	ST 2	ST 3	ST 4	ST 5	ST 6	P-ST/AMS 1	P-ST/AMS 2	P-ST+AMS 3	P-ST+AMS 4	P-ST/MMA 1	P-ST/MMA 2	P-ST+MMA 3	P-ST+MMA 4	
Alimentação Principal	Estireno	mol/L	6,57	6,57	6,57	6,57	6,57	6,57	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16	6,16
	Tolueno	mol/L	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86	1,16	1,16	2,32	2,32	1,16	1,16	2,32	2,32
	MMA	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	1,07	1,07	*	*
	AMS	mol/L	*	*	*	*	*	*	0,90	0,90	*	*	*	*	*	*
	BPO	mol/L	0,0044	*	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0047	0,0051	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050	0,0050
	TEMPO	mol/L	0,0080	0,0077	0,0080	0,0080	0,0240	0,0161	0,0081	0,0082	0,0080	0,0080	0,0080	0,0080	0,0081	0,0080
	TBEC	mol/L	0,0053	0,0051	0,0027	0,0053	0,0053	0,0053	*	0,0054	*	0,0053	*	0,0054	*	0,0053
Alimentação Lateral	Estireno	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Tolueno	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	MMA	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	8,54	8,54	
	AMS	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	7,24	7,24	*	*	*	
	BPO	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	
	TEMPO	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	0,0064	0,0064	*	*	0,0064	0,0064
	TBEC	mol/L	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Condições	Vazão Principal	ml/h	*	300-60	300-60	300-60	300-60	300-60	200-20	200-20	150-30	150-30	200-20	250-40	150-30	150-30
	Vazão Lateral	ml/h	*	*	*	*	*	*	*	*	20	20	*	*	20	20
	[ TEMPO] / [Iniciador]		0,8	1,5	1,0	0,8	2,3	1,6	1,7	0,8	1,6	0,8	1,6	0,8	1,6	0,8
	$\tau_1$	min	*	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	30-300	30-300	40-200	40-200	30-300	24-150	40-200	40-200
	$\tau_2$	min	*	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	30-300	30-300	35-120	35-120	30-300	24-150	35-120	35-120
	$\tau_{total}$	min	60-360	40-200	40-200	40-200	40-200	40-200	60-600	60-600	75-320	75-320	60-600	48-300	75-320	75-320
	Temperatura	°C	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135

## **Capítulo 4- Resultados Experimentais e Discussão**

Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos ao longo deste trabalho. A apresentação dos resultados foi dividida em dois grupos. No primeiro grupo é feita a apresentação dos resultados das reações que utilizaram somente BPO como iniciador, enquanto no segundo grupo é feita a apresentação trata-se dos resultados do planejamento experimental que compara reações que utilizaram somente BPO como iniciador e reações que utilizaram uma mistura de BPO e TBEC como iniciadores. As análises de RMN e FTIR dos polímeros obtidos também são apresentadas nesse capítulo.

## **4.1-Reações de Copolimerização de Estireno com AMS e Estireno com MMA Utilizando BPO como Iniciador**

Este conjunto de reações teve o principal objetivo de compreender os efeitos da inserção do comonômero no sistema de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido em reator tubular. Foram realizadas diferentes e gradativas mudanças nas condições de operacionais, visando a garantir a segurança de operação do sistema e a compreensão dos efeitos da concentração de comonômero. Todas as reações usaram contem BPO como iniciador e os resultados foram divididos em 3 categorias: reações de estireno, reações de estireno / MMA e reações de estireno / AMS.

### **4.1.1- Reações de Estireno**

O experimento em batelada foi realizado com o objetivo de estabelecer um padrão para compararaão dos resultados com os valores encontrados para os experimentos conduzidos em reator tubular. A Tabela 4.1 descreve as condições experimentais dos ensaios em batelada e em reator tubular. Na reação em batelada foi utilizado um banho de aquecimento a 135 °C e uma mesma mistura reacional foi separada em frascos. Os fracos foram retirados do banho, resfriados e foi adicionada hidroquinona nos tempos descritos na Tabela 4.2. A reação em reator tubular foi realizada em um sistema isotérmico a 135 °C. As reações BAT1 e ST1 utilizaram uma mistura reacional com valores próximos de concentrações para comparar os valores dos resultados para o sistema em batelada e em reator tubular. A reação ST utilizou uma concentração menor de iniciador e semelhante à das reações de copolimerização do grupo 1 de reações. Por isso, os resultados da reação ST puderam ser comparados, posteriormente, com os resultados obtidos reações de copolimerização. O perfil de vazão da reação ST utilizado esta apresentado na Figura 4.1, e o perfil escolhido permitiu a análise de uma maior faixa de tempos de residência. Relembrando que o tempo de residência refere-se à idade média das cadeias poliméricas.

Tabela 4.1: Condições experimentais das reações BAT1, ST1 e ST.

	Alimentação Principal					
	Estireno	Tolueno	MMA	AMS	BPO	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
BAT1	6,57	1,86	*	*	0,0044	0,0080
ST1	6,57	1,86	*	*	0,0050	0,0080
ST	8,21	*	*	*	0,0010	0,0023

Tabela 4.2: Tempo de coleta das amostras na reação em batelada (BAT1).

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
Tempo de coleta em min						
BAT1	60	90	120	150	240	360

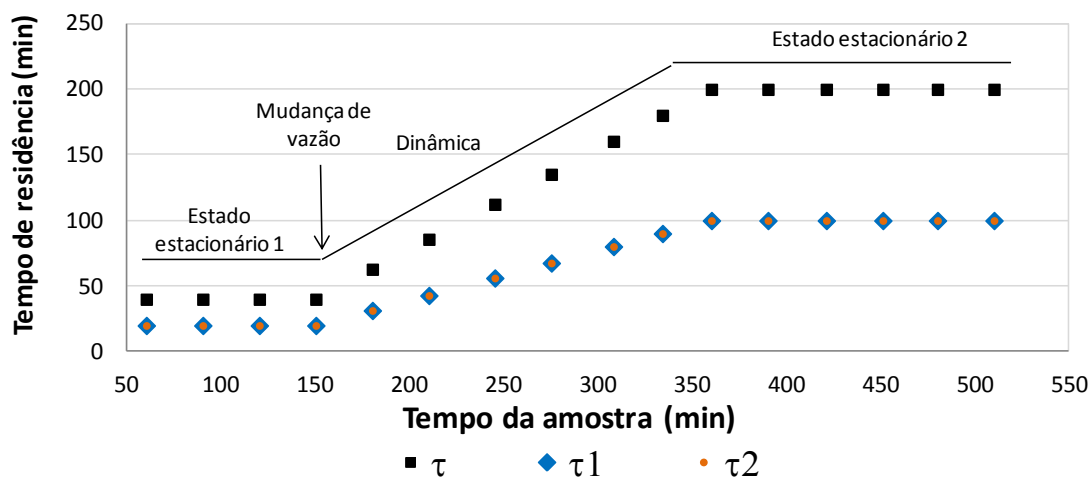


Figura 4.1: Perfil de tempos de residência na reação ST1 conduzida no reator tubular (Tabela 4.1).

Os resultados de conversão e IPD mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3 mostram que o sistema em batelada alcançou uma conversão de 10 a 50% com IPD aproximado de 1,2. Esses resultados foram obtidos para um tempo de reação que variou de 40 a 200 min. A Figura 4.2 mostra que na reação em reator tubular a conversão alcançou valores próximos a 40%. Quando comparado aos resultados encontrados na reação batelada os valores de IPD (Figura 4.3) foram próximos, ao contrário dos valores de conversão, que foram consistentemente maiores na reação batelada.

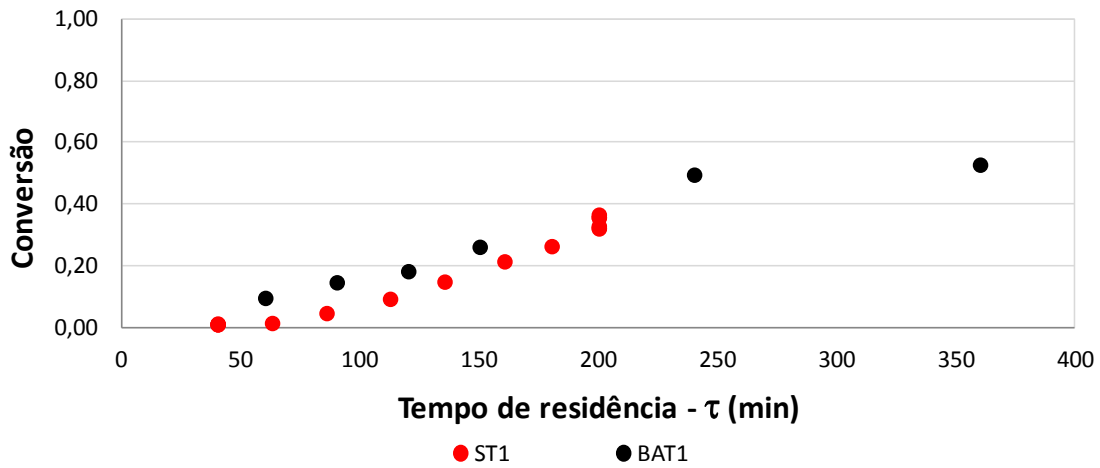


Figura 4.2: Resultados de conversão das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).

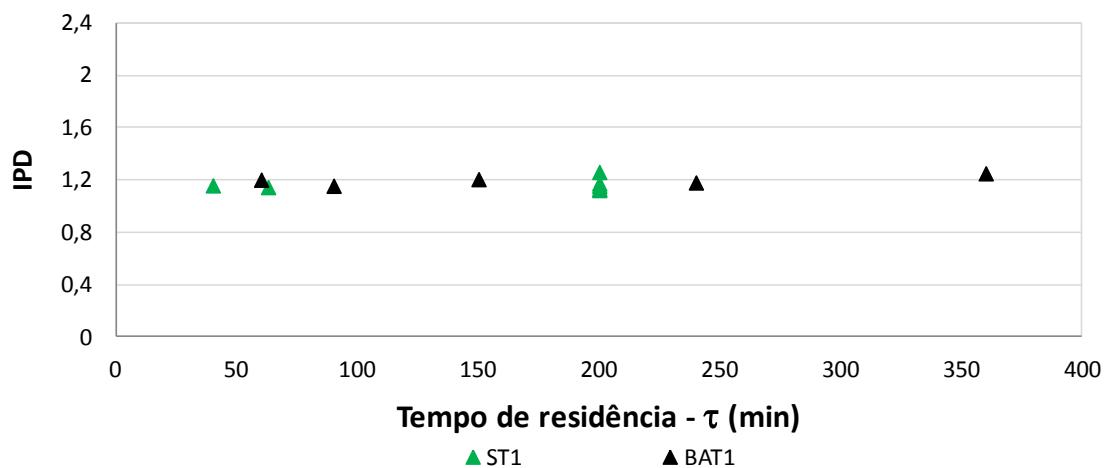


Figura 4.3: Resultados de IPD das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).

Os valores máximos alcançados de  $M_n$  e  $M_w$  na reação em batelada, mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5, foram de aproximadamente 30000 e 35000 gmol/mol, respectivamente. A reação em reator tubular (ST1) obteve para  $M_n$  e  $M_w$  valores também próximos ao sistema em batelada. Observa-se que os valores de conversão quanto os de massas molares, de ambas reações, foram próximos, com os valores de IPD se mantendo constantes e próximos a 1,2.

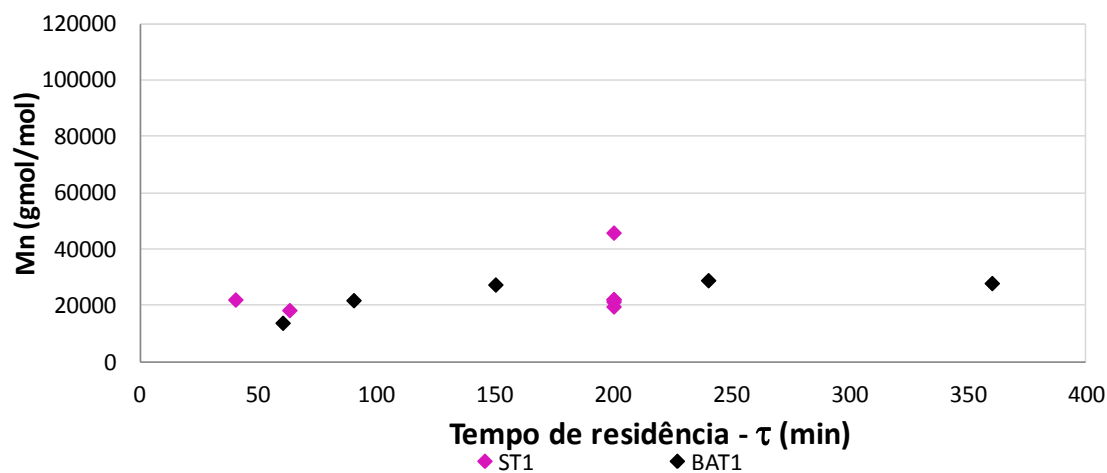


Figura 4.4: Resultados de Mn das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).

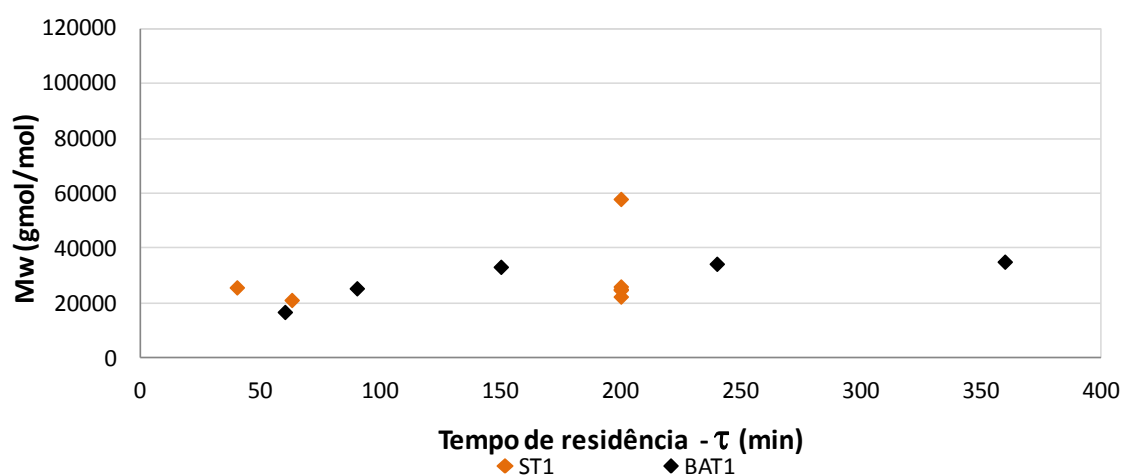


Figura 4.5: Resultados de Mw das reações em batelada BAT1 e em reator tubular ST1 (Tabela 4.1).

Os valores das concentrações de monômero e TEMPO foram iguais nas duas reações tendo uma pequena diferença na concentração de iniciador (BPO) utilizada (ver Tabela 4.1). Quando comparado aos resultados encontrados na reação batelada e em reator tubular os valores de conversão apresentaram perfis maiores para a reação em batelada, ao contrário dos valores de IPD, Mn e Mw que foram próximos em ambos sistemas.

A reação ST foi realizada com o objetivo de comparar os resultados da polimerização de estireno com os valores obtidos nas copolimerizações de estireno/AMS e estireno/MMA que serão apresentadas em seções posteriores. Por isso, a concentração de iniciador (BPO) utilizada foi inferior a utilizada nas reações BAT1 e

ST1 (ver Tabela 3.2). A Figura 4.6 mostra o perfil de tempo de residência utilizado na reação ST. Vale observar que foi utilizado uma variável e ampla faixa de tempo de residência obtendo um amplo conjunto de dados de conversão, IPD, Mn e Mw. A Figura 4.7 mostra o perfil linear e crescente dos valores de conversão, chegando a aproximadamente 40% enquanto os valores de IPD se conservaram constantes e próximos a 1,4.

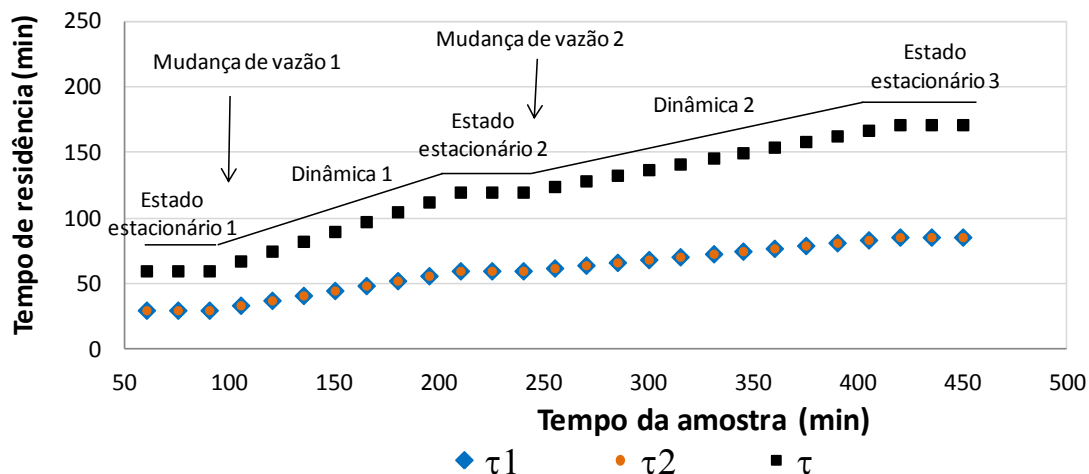


Figura 4.6: Perfil de tempos de residência na reação ST conduzido no reator tubular (Tabela 4.1).

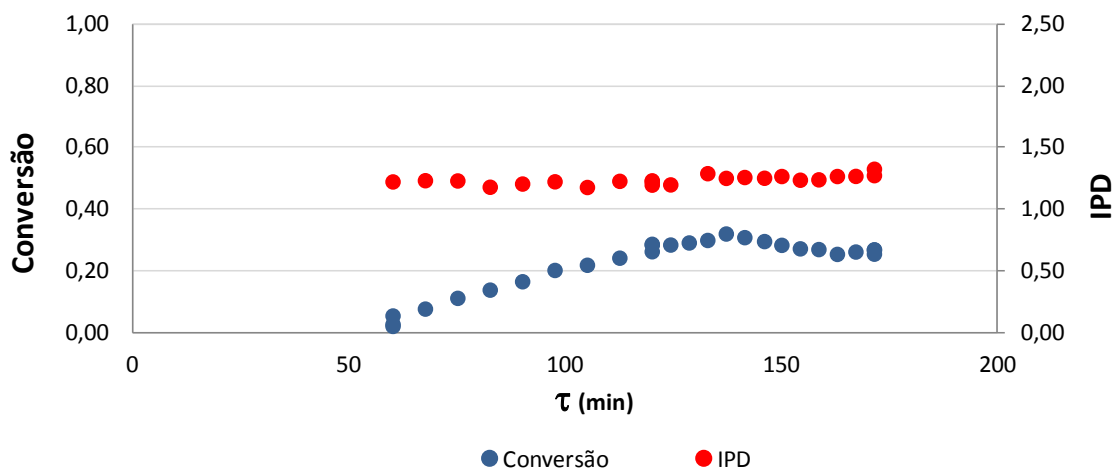


Figura 4.7: Resultados de conversão e IPD da reação em reator tubular ST (Tabela 4.1).

A Figura 4.8 mostrou os valores de Mn e Mw obtidos e o comportamento crescente que eles tiveram com o tempo de residência. Esse perfil sugere um comportamento controlado para a reação uma vez que na PRC os valores de Mn e Mw crescem linearmente com a conversão. A suave queda observada nos valores de Mn e Mw no estado estacionário 2 sugere a presença de acúmulo de polímero na parede

interna do reator. Esse efeito possui uma significativa importância em reações de polimerização e uma ampla discussão pode ser encontrada em GUIDOLINI (2009).

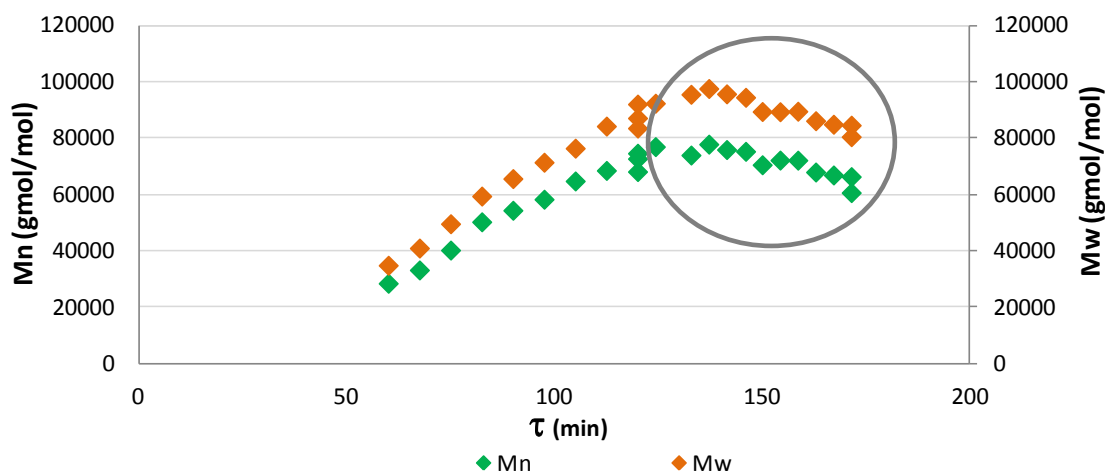


Figura 4.8: Resultados de Mn e Mw da reação em reator tubular ST (Tabela 4.1).

A Figura 4.9 mostra o crescimento linear dos valores obtidos de Mn e Mw com a conversão. Isso afirmou o caráter vivo da reação e comprovou que as condições (Tabela 4.1) utilizadas para a reação foram capazes que assegurar o “controle” exercido pela presença do nitróxido no meio reacional.

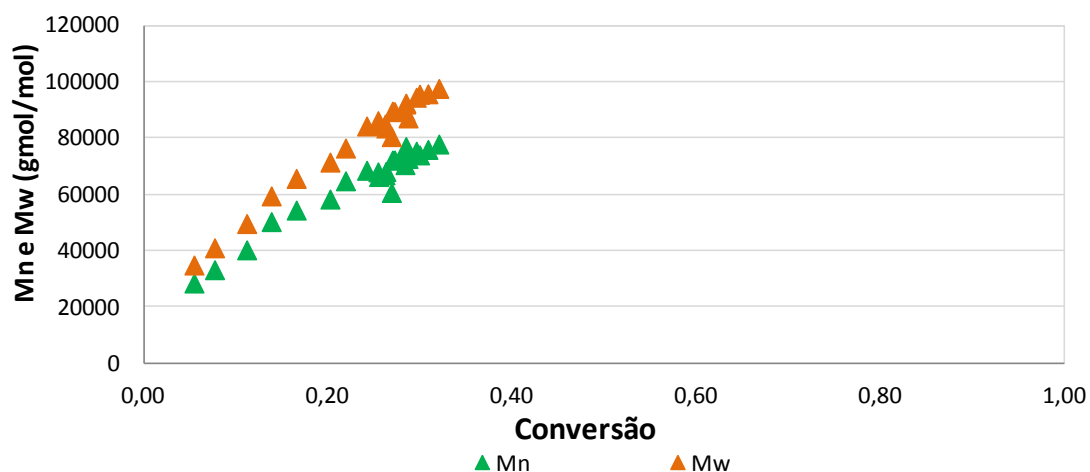


Figura 4.9: Resultados de Mn e Mw em relação a conversão da reação em reator tubular ST (Tabela 4.1).



## 4.1.2- Reações de Estireno e Alfa-Metil-Estireno (AMS)

Os resultados das reações de copolimerização de estireno e AMS em reator tubular foram divididos em dois grupos. Um primeiro grupo de reações não utilizou a alimentação lateral do reator, enquanto e um segundo grupo de reações utilizou a alimentação lateral do reator para modificar o tempo de residência e a composição do meio.

### 4.1.2.1- Reação de Estireno e AMS sem alimentação lateral

A reação ST/AMS1 foi conduzida com uma mistura reacional usando a razão molar de estireno/AMS (comonômero) próxima a 1,0, adicionando BPO e TEMPO (Tabela 4.3). A escolha de uma alta razão estireno/AMS (comonômero) tem o objetivo de verificar a queda de reatividade gerada pela presença de AMS em reações conduzidas reator tubular e se alta concentração de AMS no meio impede a formação do polímero final. A Figura 4.10 mostra o perfil de tempo de residência constante e sem alimentação lateral utilizado na reação. Portanto, a mistura contendo estireno e comonômero foi alimentada na entrada principal e a vazão não foi modificada durante o experimento.

Tabela 4.3: Condições experimentais da reação ST/AMS1

	Alimentação Principal					
	Estireno	Tolueno	MMA	AMS	BPO	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
ST/AMS1	3,63	*	*	4,03	0,0010	0,0018

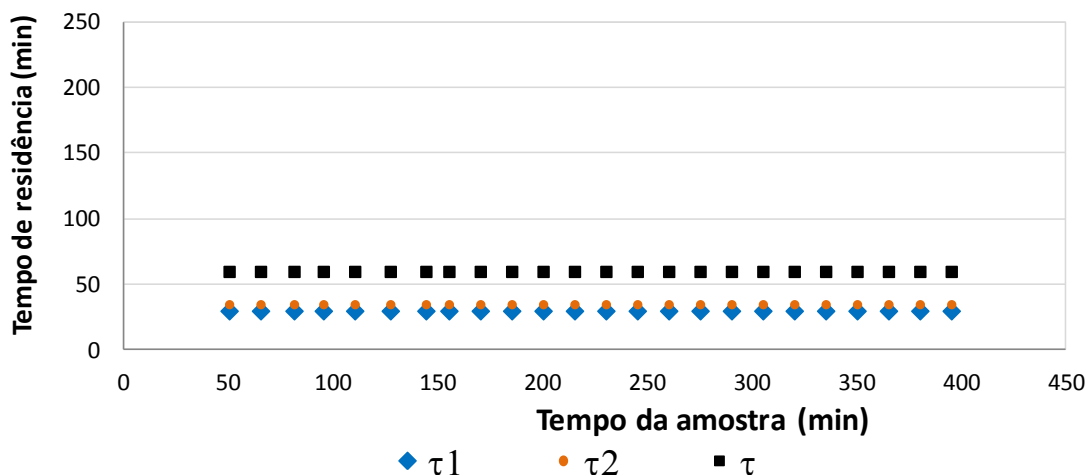


Figura 4.10: Perfil do tempo de residência na reação ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.3).

As Figura 4.11 e 4.12 mostram uma expressiva queda na conversão e aumento do IPD, quando comparado, por exemplo, com a reação ST que continha somente estireno, sem a presença de comonômero. Esse comportamento sugere que a adição de comonômero causa uma queda de reatividade no sistema, como já reportado na literatura para reações de estireno conduzidas na presença de AMS (PAL *et al.*, 2014). A importância desse experimento é a confirmação desse resultado em reator do tipo tubular com temperatura isotérmica. Contudo, a queda de reatividade não impediu por completo a formação do polímero final.

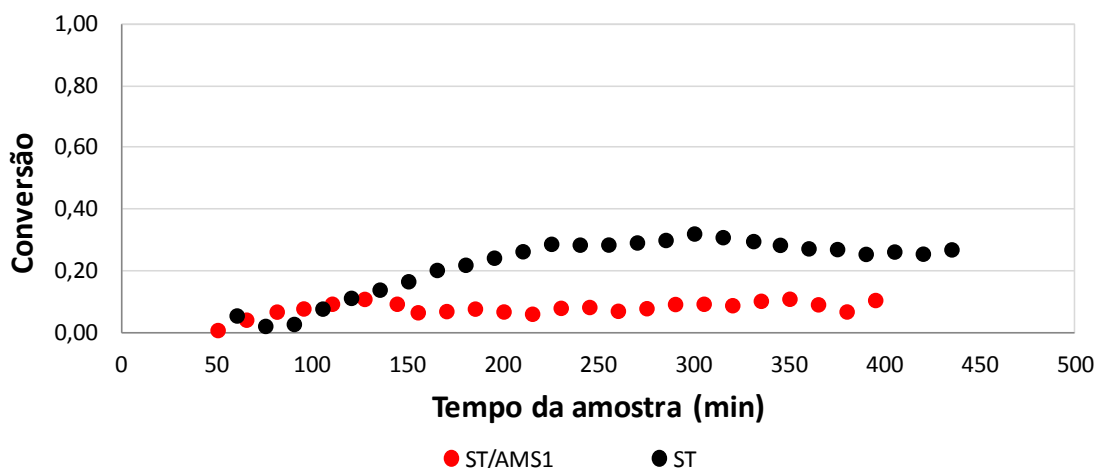


Figura 4.11: Resultados de conversão das reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).

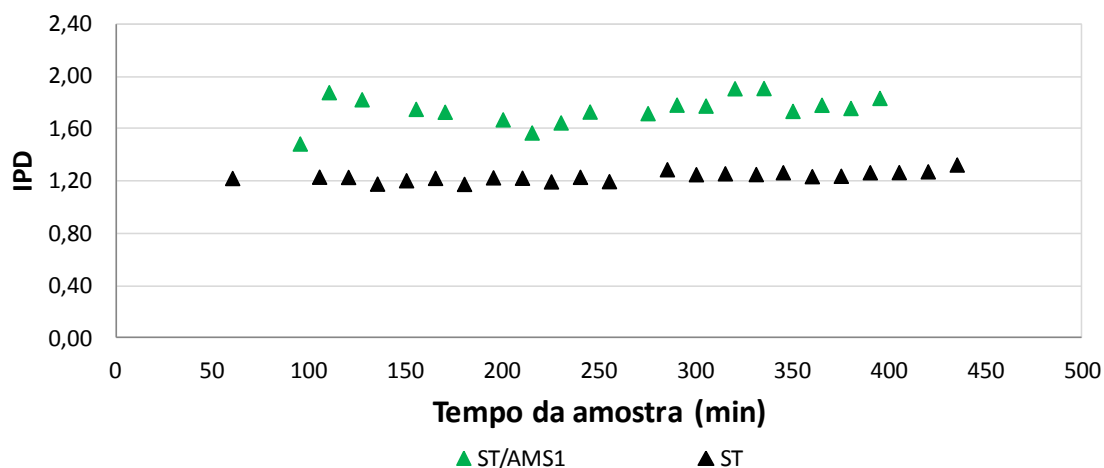


Figura 4.12: Resultados de conversão das reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).

Os valores de Mn e Mw para a reação ST/AMS1 (Figuras 4.13 e 4.14) foram aproximadamente constantes e com valores de 20.000 e 35.000 gmol/mol, respectivamente. Mesmo com um tempo de residência baixo (60 min) para polimerizações do tipo controladas, os valores de Mn e Mw já são muito satisfatórios para esse tipo de sistema com presença de comonômero. Isso confirma que a presença do comonômero (AMS) gera uma queda na reatividade do sistema, porém mesmo com essa queda foi possível obter polímero em reator tubular e nas condições do experimento.

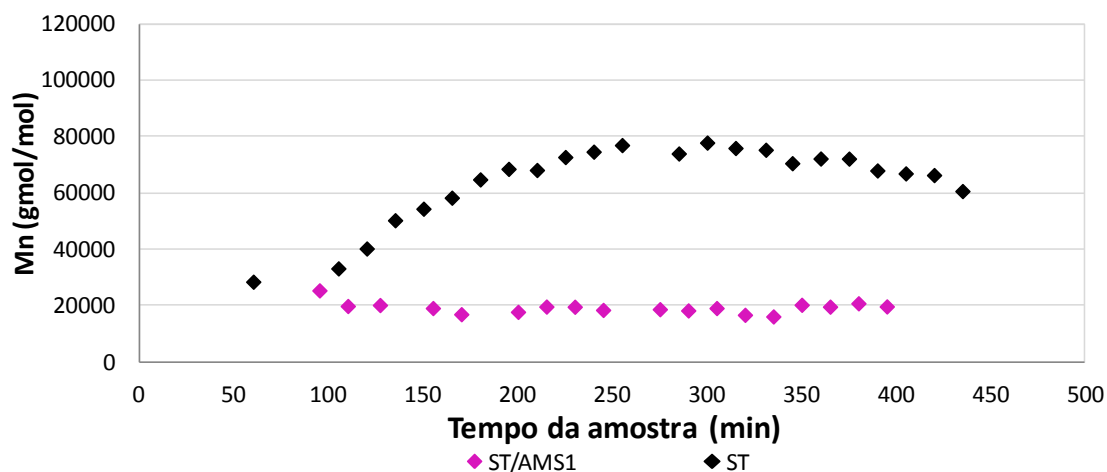


Figura 4.13: Resultados de Mn nas reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).

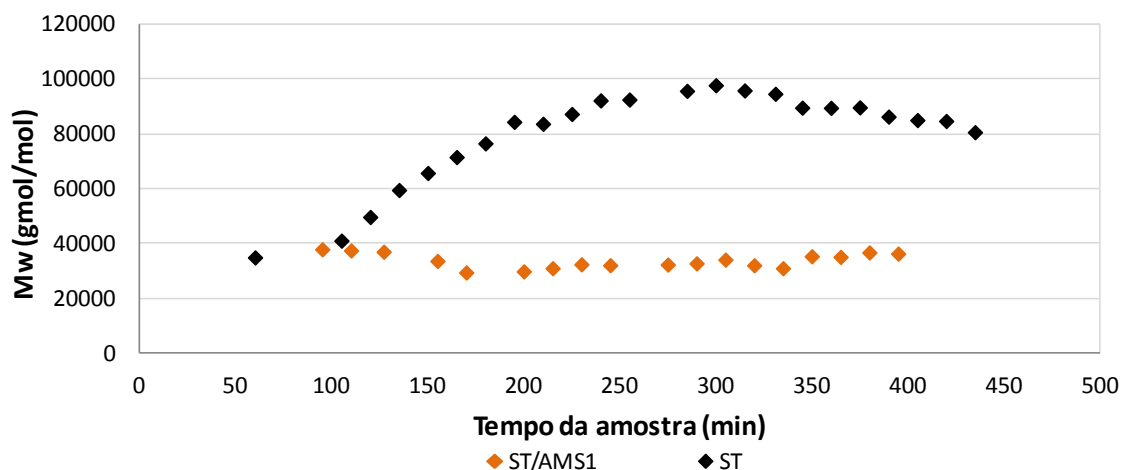


Figura 4.14: Resultados de Mw nas reações ST/AMS1 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.3).

#### 4.1.2.2- Reações de Estireno e AMS com alimentação lateral

O conjunto de resultados mostrados a seguir foi obtido a partir de reações de copolimerização de estireno e AMS, utilizando uma corrente de alimentação lateral. A Tabela 4.4 apresenta um resumo das condições experimentais utilizadas nas reações. A corrente principal continha estireno, enquanto a corrente lateral continha AMS, com o objetivo de avaliar a influência do AMS sobre o andamento de reações com cadeias iniciadas e em crescimento.

Tabela 4.4: Condições experimentais das reações ST+AMS2, ST+AMS3 e ST+AMS4.

	Alimentação Principal			Alimentação Lateral		
	Estireno	BPO	TEMPO	AMS	BPO	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
ST+AMS2	8,21	0,0012	0,0020	7,24	0,0012	0,0020
ST+AMS3	8,21	0,0012	0,0021	7,24	0,0012	0,0020
ST+AMS4	8,21	0,0012	0,0021	7,24	0,0012	0,0021

A reação ST+AMS2 utilizou uma mistura de estireno, BPO e TEMPO na alimentação principal e uma mistura de AMS, BPO e TEMPO na alimentação lateral. A concentração de BPO e TEMPO de ambas as misturas foram as mesmas, com o objetivo de não alterar os perfis de concentração no interior do reator. A Figura 4.15 apresenta os perfis de tempo de residência, mostrando que a vazões da alimentação principal e lateral

foram constantes durante todo o tempo da reação. Na Figura 4.15,  $\tau_1$  refere-se ao tempo de residência na primeira parte do reator, o período em que ocorre a homopolimerização de estireno, e  $\tau_2$  refere-se ao tempo de residência na segunda parte do reator, após a entrada da alimentação lateral, quando ocorre a copolimerização. O reciclo foi ligado após a coleta da amostra 10; e por isso os valores de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  se alteram a partir desse momento. É importante observar que após a ligação do reciclo, os tempos de residência em cada passagem no reator são reduzidos; mas que, devido às múltiplas passagens, os tempos de residência totais permanecem essencialmente os mesmos, já que os tempos de residência globais dependem das vazões de alimentação e dos volumes, mantidos constantes.

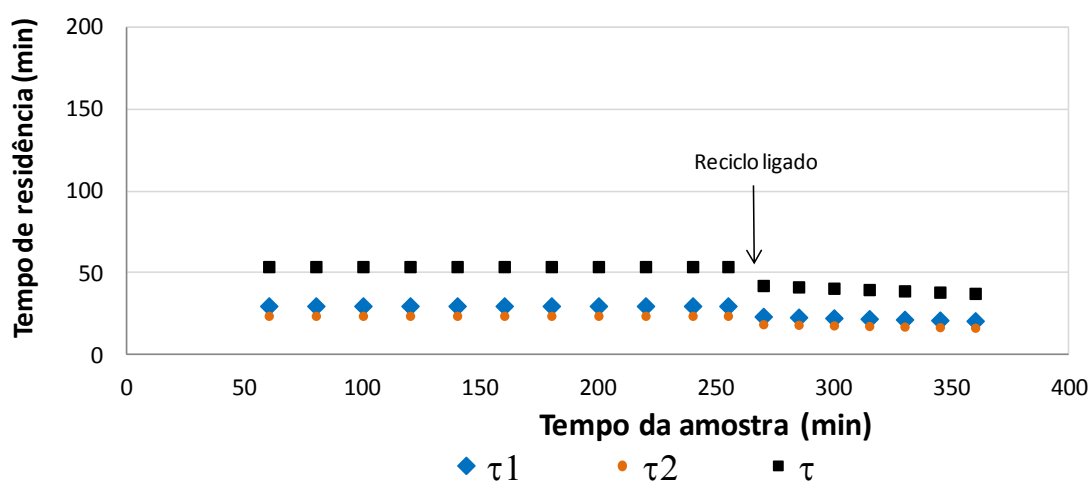


Figura 4.15: Perfil dos tempos de residência na reação ST+AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.4).

A Figura 4.16 mostra valores de conversão de aproximadamente 20%, sendo assim maiores do que os valores apresentados na reação ST/AMS1 (Figura 4.11) e menores do que na reação ST, conduzida apenas com estireno na mistura reacional. NA Figura 4.17, os valores de IPD repetiram esse comportamento e se mostraram próximos a 1,7. Isso já poderia ser esperado, por conta da menor reatividade do AMS. Assim, pode ser inferido que a reação ocorreu a maiores velocidades na primeira parte do reator. Como esperado, a conversão caiu com a ligação do reciclo.

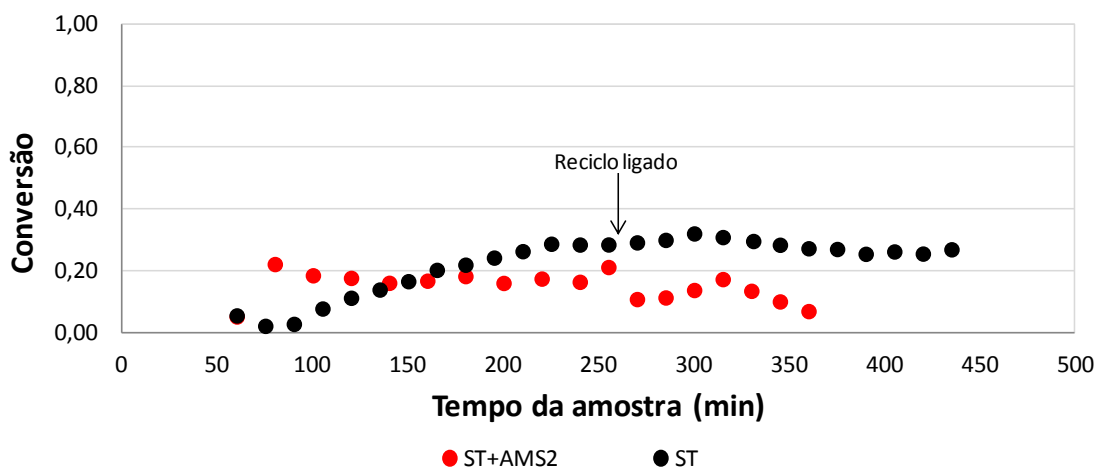


Figura 4.16: Resultados de conversão das reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

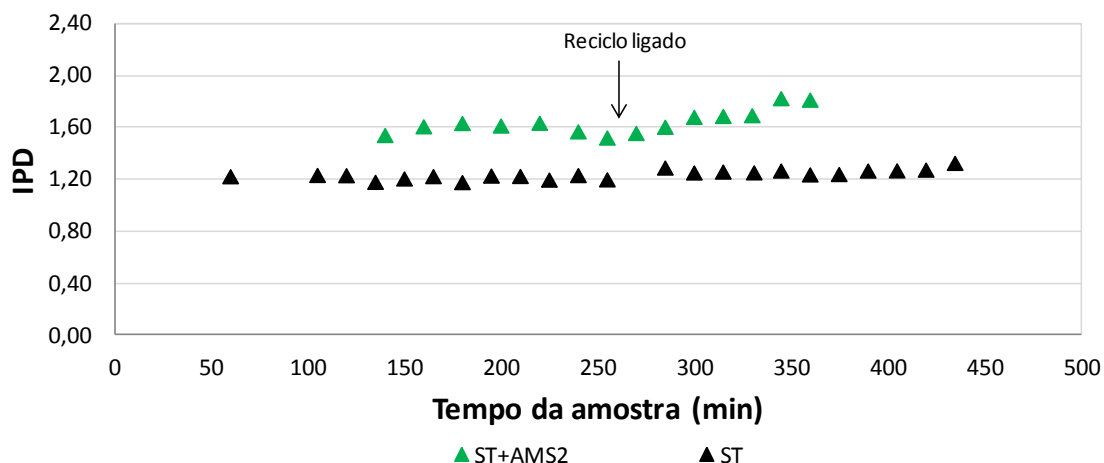


Figura 4.17: Resultados de IPD das reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19 são também superiores aos obtidos na reação ST/AMS1, atingindo valores de aproximadamente 30000 e 50000 gmol/mol, respectivamente. Após o reciclo ter sido ligado, os valores de  $M_n$  e  $M_w$  também sofreram uma redução. Uma vez mais, esses resultados são compatíveis com a menor reatividade do AMS, o que afeta a velocidade de crescimento de cadeia na presença de AMS.

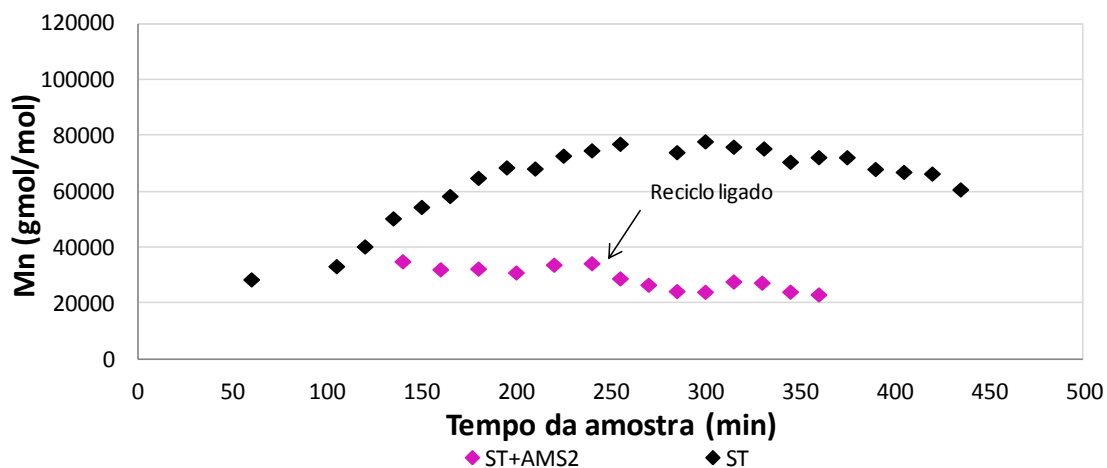


Figura 4.18: Resultados de Mn nas reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

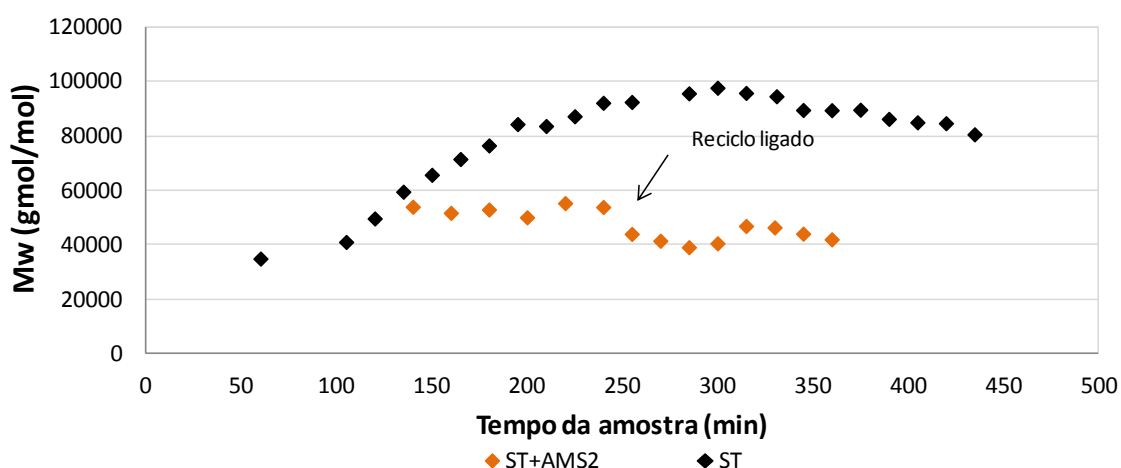


Figura 4.19: Resultados de Mw nas reações ST+AMS2 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

A conversão de cerca de 20% na Figura 4.16 e as massas molares de cerca de 30.000 e 50.000 Da nas Figuras 4.1 e 4.19, antes da ligação do reciclo são compatíveis com as amostras 6 da reação ST, obtidas para um tempo de reação de cerca de 60 min, comparável ao tempo de residência total de reação conduzida com AMS na alimentação lateral. Isso parece indicar que a presença de AMS no meio reacional, depois de iniciada a cadeia, exerce menos influência no andamento da reação do que quando está presente desde o início do processo.

Como nesta reação o comonômero AMS não estava presente na etapa de iniciação das cadeias, na primeira parte do reator ocorreu uma etapa de homopolimerização e somente na segunda parte do reator ocorreu a reação de copolimerização. Isso pode justificar os valores de conversão e IPD serem maiores que

os obtidos na reação ST/AMS1 e aponta novamente para uma expressiva influência do AMS na etapa de iniciação, reduzindo a reatividade do sistema. A carga extra de iniciador na corrente lateral pode contribuir com o alargamento de distribuição, por promover a iniciação de novas cadeias, embora a alimentação seja necessária para manter as concentrações similares.

A reação ST+AMS3 utilizou misturas reacionais em ambas as linhas de alimentação, similares às da reação ST+AMS2, mas com vazões diferentes. A Figura 4.20 mostra que os perfis de tempos de residência utilizados no experimento ST+AMS3 foram constantes, com valores de  $\tau_1$  e de  $\tau_2$  superiores aos utilizados na reação ST+AMS2. A alteração gradativa das vazões escolhidas para conduzir os experimentos teve o objetivo principal de não comprometer a segurança de operação do reator, mantendo as conversões ao redor de valores que não levassem ao entupimento do reator.

Os IPD's largos da Figura 4.22 obtidos na reação ST+AMS3 são comparáveis aos observados na Figura 4.17 (referente à reação ST+AMS2) e muito superiores aos da reação ST, o que pode ser resultado de presença do AMS ou de iniciação de cadeias provocadas pela alimentação lateral de iniciador.

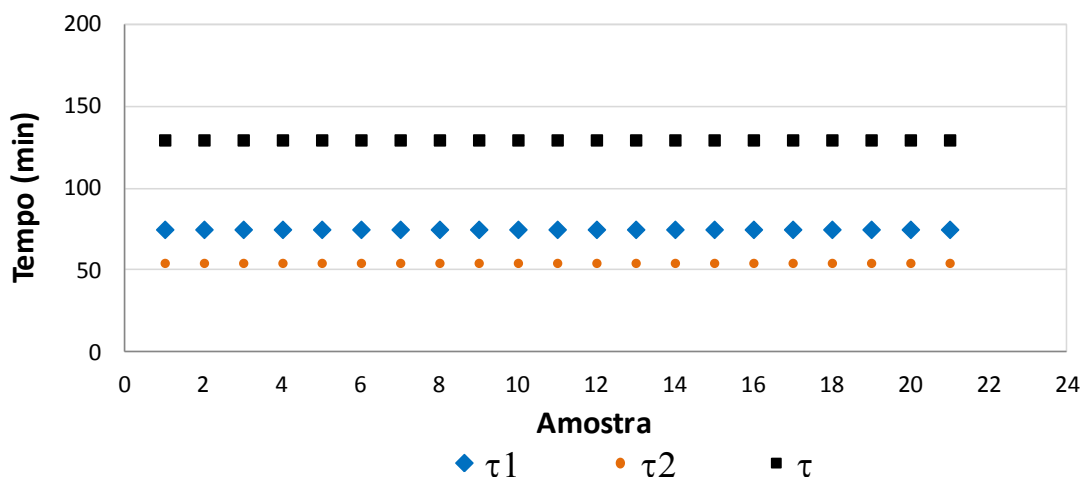


Figura 4.20: Perfil de tempos de residência na reação ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.4).

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os valores de conversão e IPD da reação ST+AMS3. Os valores de conversão ficaram ao redor de 30% e os valores de IPD se conservaram próximos a 1,7. Para esta reação o  $\tau_1$  utilizado foi de 75 min e o  $\tau_2$  foi 55 min. Como característico da polimerização controlada, valores de conversão maiores



foram obtidos, compatíveis com as amostras coletadas entre 200 e 300 min na reação ST. Isso confirma uma vez mais que a presença do AMS na corrente lateral não afeta expressivamente a conversão.

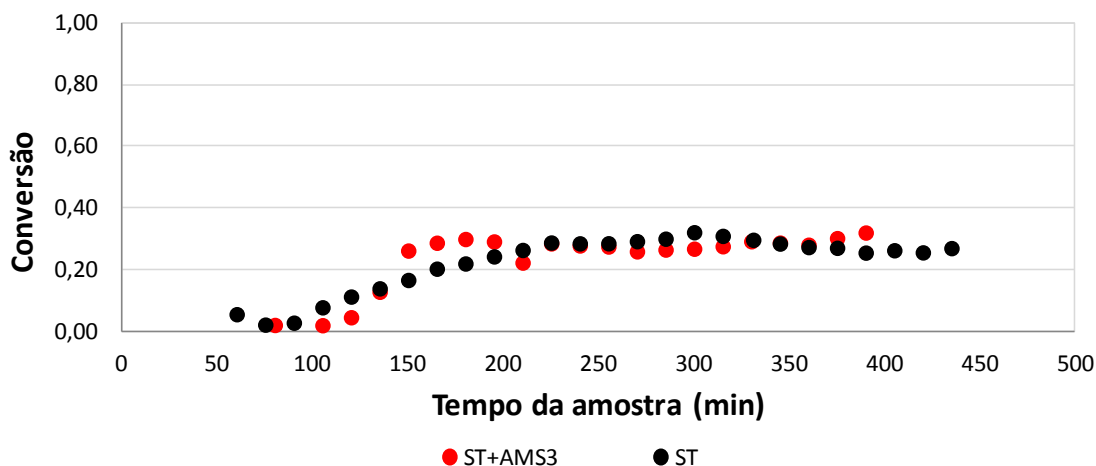


Figura 4.21: Resultados de conversão das reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

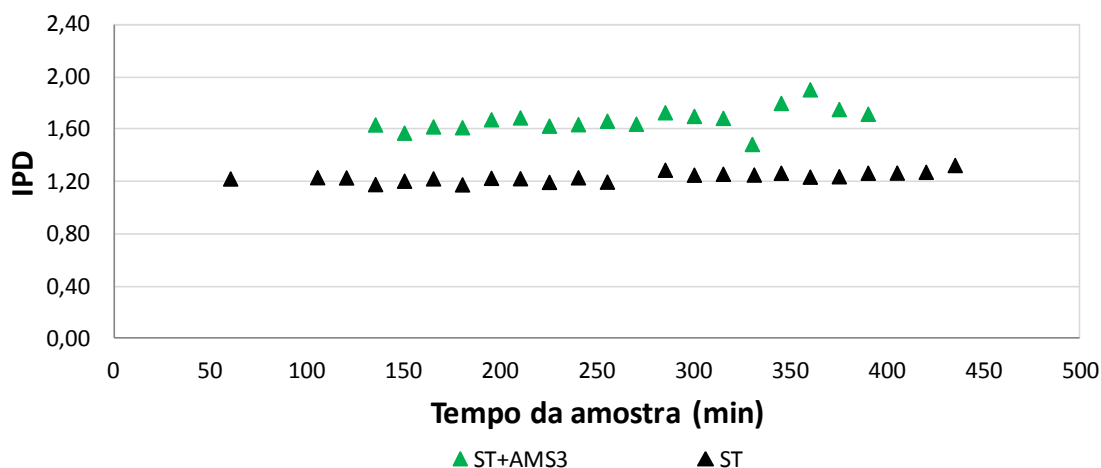


Figura 4.22: Resultados de IPD das reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

Nas Figuras 4.23 e 4.24 observam-se valores de aproximadamente 55.000 e 90.000 gmol/mol para a  $M_n$  e  $M_w$ , respectivamente. Esses resultados apresentam polímeros com massas molares superiores aos obtidos na reação ST+AMS2 (Figuras 4.18 e 4.19), reforçando o caráter vivo da reação já que o aumento do tempo de residência levou ao aumento das massas molares médias e da conversão. Apesar da queda de reatividade esperada com a presença de AMS, não parece ter ocorrido comprometimento do caráter vivo da reação, permitindo inferir a formação de um

copolímero em bloco. Importante reforçar uma vez mais que as massas molares das Figuras 4.23 e 4.24 são compatíveis com as amostras 13 e 14 da reação ST, o que indica que a presença do AMS no meio não parece afetar o crescimento da cadeia de forma significativa.

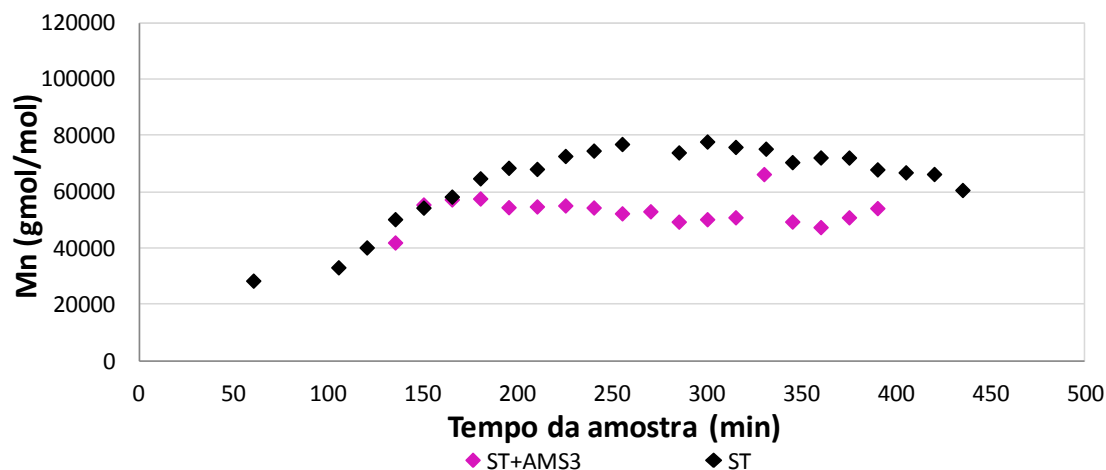


Figura 4.23: Resultados de Mn nas reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

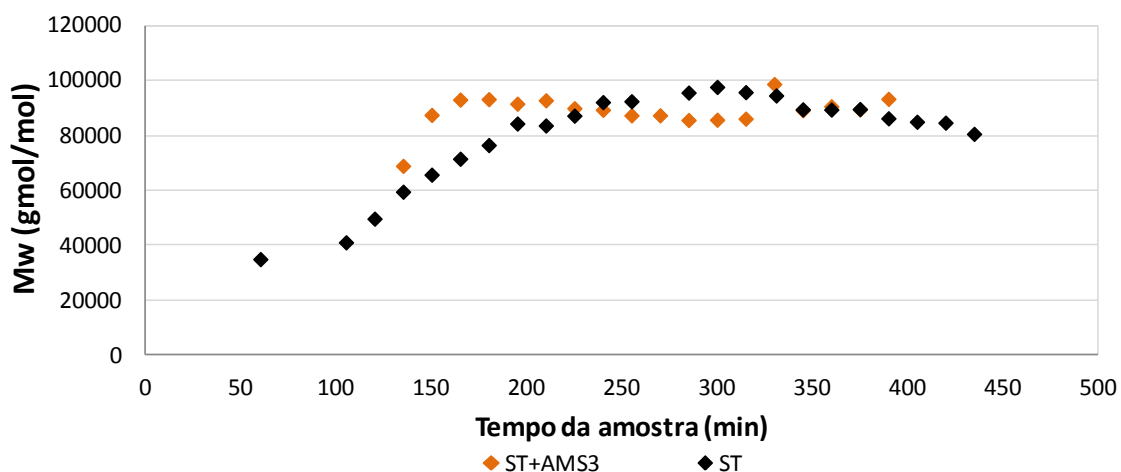


Figura 4.24: Resultados de Mw nas reações ST+AMS3 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

A reação ST+AMS4 contou com uma alimentação principal composta por estireno, BPO e TEMPO e uma alimentação lateral composta por AMS, BPO e TEMPO, como nos dois casos anteriores. Ambas as alimentações ficaram ligadas durante toda a reação e o reciclo foi ligado após o tempo de coleta da amostra 10. Com esse arranjo, espera-se que o polímero produzido antes do reciclo ser ligado seja formada por um bloco de poliestireno um bloco de copolímero de estireno e AMS. Após

o reciclo ser ligado, além de se alterar o perfil de tempos de residência, ocorre também a presença de AMS na etapa de iniciação. Os perfis de tempos de residência utilizados na reação ST+AMS4 podem ser observados na Figura 4.25. A queda no tempo de residência indica o momento em que o reciclo foi ligado. Até o instante em que o reciclo foi ligado, os valores de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  eram, iguais a respectivamente, 75 e 55 min.

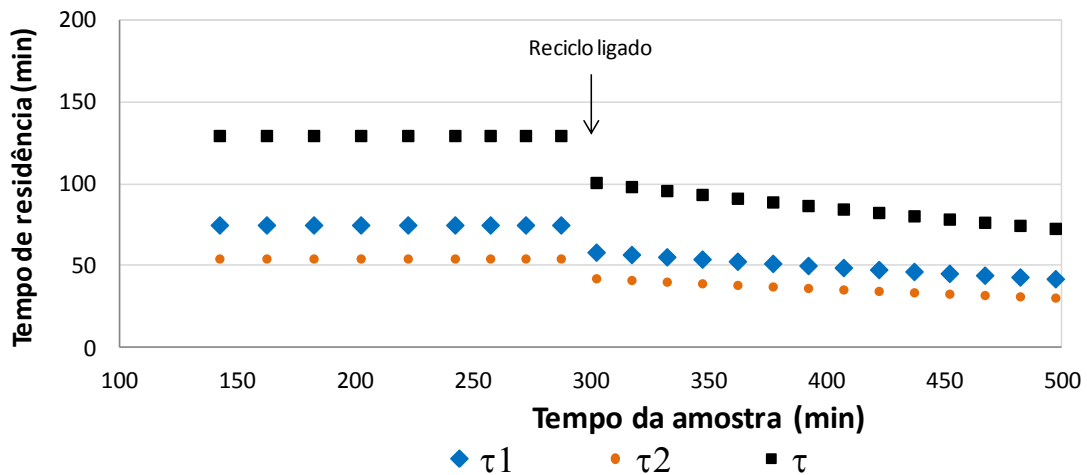


Figura 4.25: Perfil de tempos de residência nas reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

As Figuras 4.26 e 4.27 mostram os que os valores de conversão para a reação ST+AMS4 ficaram próximos a 15% e que os valores de IPD se conservaram próximos a 1,7 até o momento em que o reciclo foi ligado. A reação alcançou valores maiores de IPD e ocorreu uma queda da conversão após o reciclo ser ligado, como esperado, por causa de presença de AMS na alimentação.

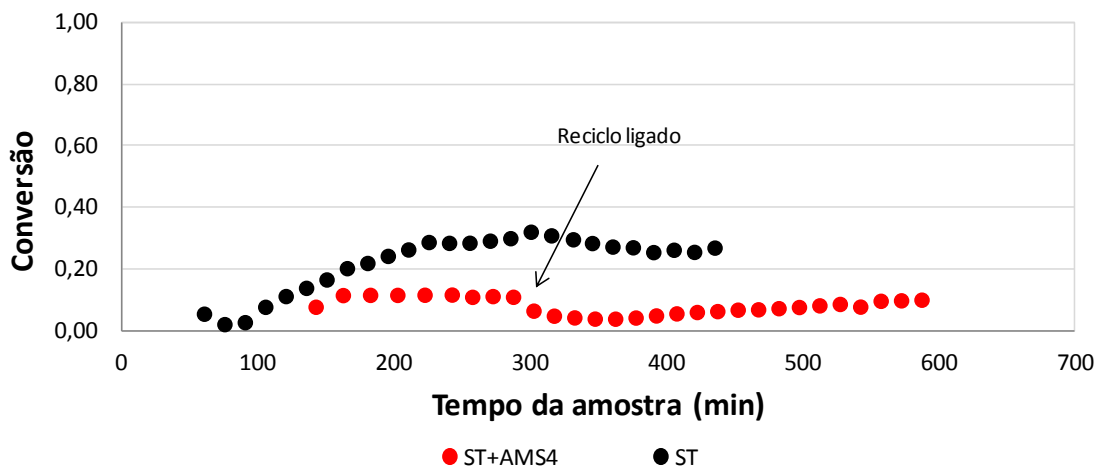


Figura 4.26: Resultados de conversão das reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

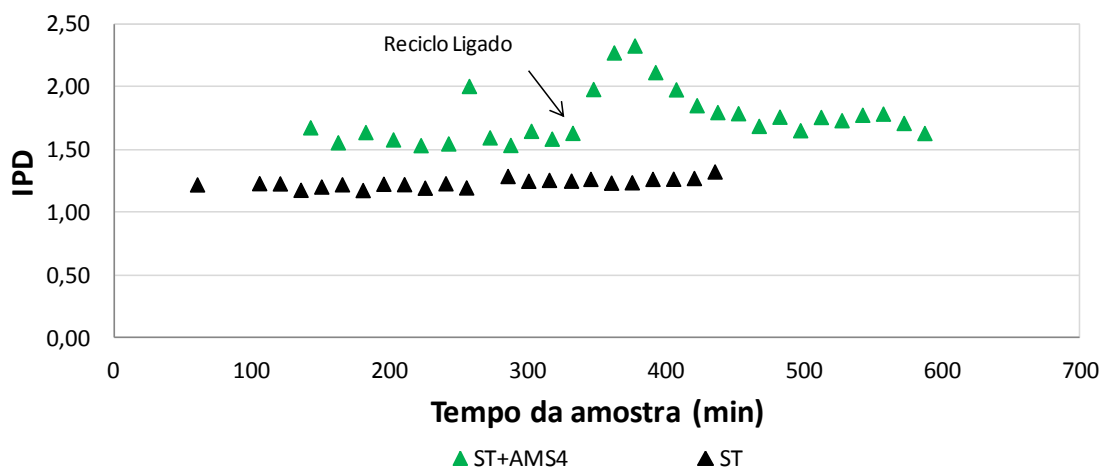


Figura 4.27: Resultados de IPD das reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

Os valores de Mn e Mw foram próximos a 35000 e 55000 gmol/mol até o instante que o reciclo foi ligado, sofrendo uma redução após esse momento, como observado nas Figuras 4.28 e 4.29, em virtude da presença de AMS na alimentação do reator.

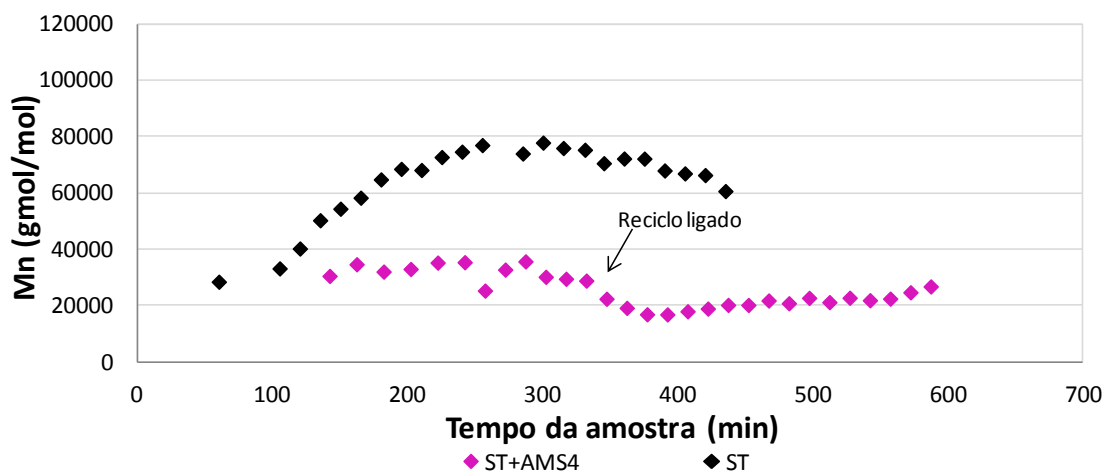


Figura 4.28: Resultados de Mn nas reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

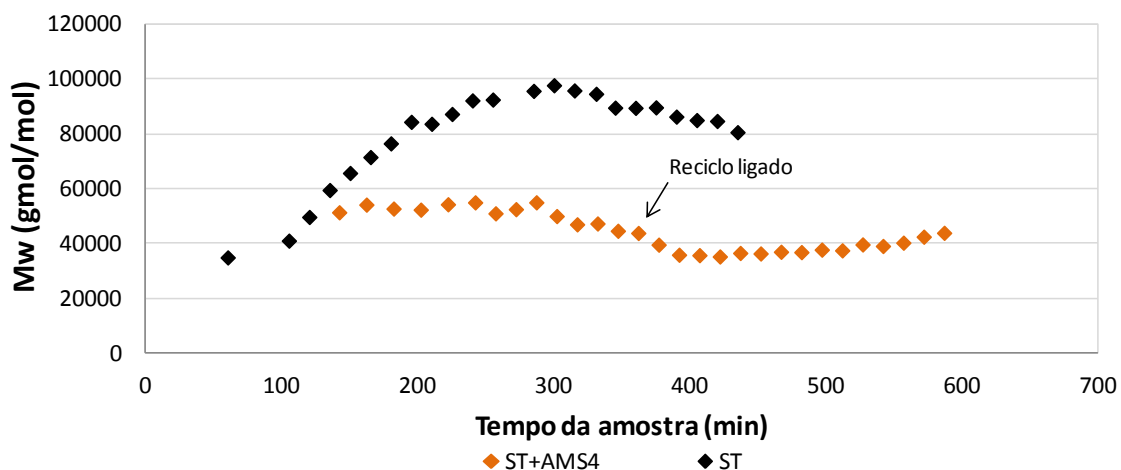


Figura 4.29: Resultados de Mw nas reações ST+AMS4 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.4).

Não ficou claro por que os resultados obtidos nas reações ST+AMS3 e ST+AMS4 foram tão diferentes. As condições das reações ST+AMS3 e ST+AMS4 diferiram muito pouco, como observado nas condições da Tabela 4.4 e nos resultados das Figuras 4.23, 4.24, 4.28 e 4.29. Essa pequena diferença pode justificar os diferentes valores de conversão, Mn e Mw até o momento do reciclo ser ligado na reação ST+AMS4. Se isso é verdade, isso reafirma a importância do controle preciso da razão [TEMPO] / [BPO], já discutida por GEORGES(1993) e NABIFAR *et al.* (2008). No entanto, é possível que o descontrole de alguma condição operacional tenha influenciado o resultado obtido. Apesar disso, fica claro que a presença de AMS na linha de alimentação principal, provoca pelo reciclo, afeta sobremaneira o desempenho do processo.

A Tabela 4.5 apresenta as concentrações dos reagentes utilizados nas reações A/S+AMS5 e A/S+ST6, que continham AMS na linha principal de alimentação. O objetivo desses experimentos era o de observar de forma independente a influência do AMS no desempenho do processo, quando presente na alimentação principal.

Tabela 4.5: Condições experimentais das reações A/S+AMS5 e A/S+AMS6.

	Alimentação Principal			Alimentação Lateral		
	Estireno	BPO	TEMPO	Estireno	AMS	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
<b>A/S+AMS5</b>	4,10	0,0012	0,0020	*	7,24	0,0020
<b>A/S+ST6</b>	3,79	0,0012	0,0021	8,21	*	0,0021

A reação A/S+AMS5 foi conduzida com uma alimentação principal contendo estireno, AMS, BPO e TEMPO, e uma alimentação lateral contendo AMS e TEMPO. A Figura 4.30 mostra que a vazão da alimentação principal foi mantida constante durante toda a reação, mas que a vazão da alimentação lateral foi modificada, tendo o objetivo de gerar diferentes concentrações de AMS no interior do reator. Os valores de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  no início da reação foram de 120 min cada. Em seguida,  $\tau_1$  e  $\tau_2$  foram modificados até alcançarem os valores de 120 e 24 min, respectivamente. A alimentação lateral foi ligada após o tempo de coleta da amostra 5; por isso, observa-se uma redução no tempo de  $\tau_2$ , mas também uma aumento na concentração de AMS no meio reacional.

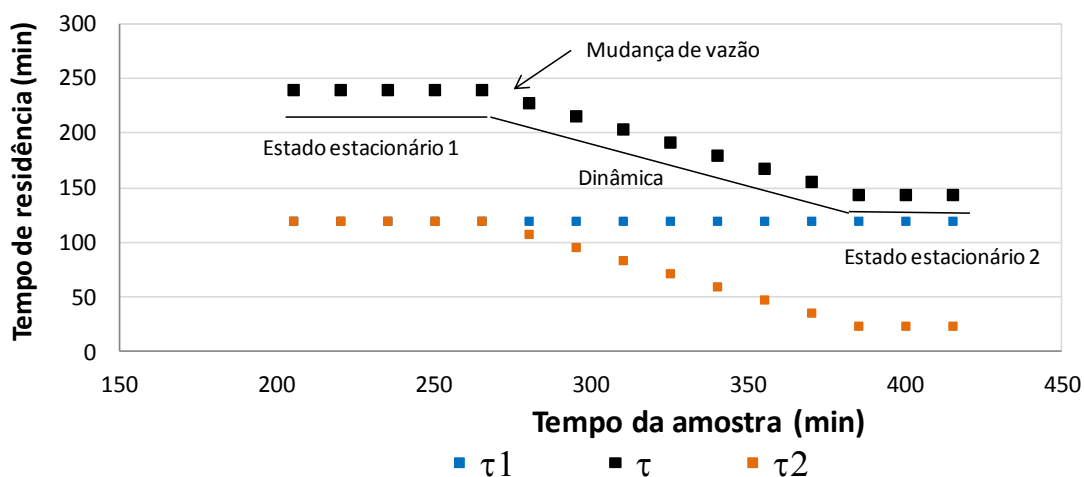


Figura 4.30: Perfil de tempos de residência na reação A/S+AMS5 conduzida em reator tubular (Tabela 4.5).

Os valores de conversão observados na Figura 4.31 foram baixos, próximos a 6%, inclusive após a alimentação lateral de AMS ser ligada. Os valores de IPD observados na Figura 4.32 foram constantes e próximos a 1,5. Não parece restar dúvidas de que a presença de AMS na linha de alimentação principal (e iniciação das cadeias) é muito mais importante que na segunda parte do reator, em que as cadeias já foram iniciadas e estão em crescimento. Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  observados nas Figuras 4.33 e 4.34 foram consistentemente baixos mostrando a forte inibição do crescimento da cadeia polimérica. Os resultados tanto de conversão quanto de massas molares reafirmam a forte queda na reatividade causada pela presença de AMS e são compatíveis com o crescimento controlado das cadeias (conversão e massa molar decrescem em conjunto).

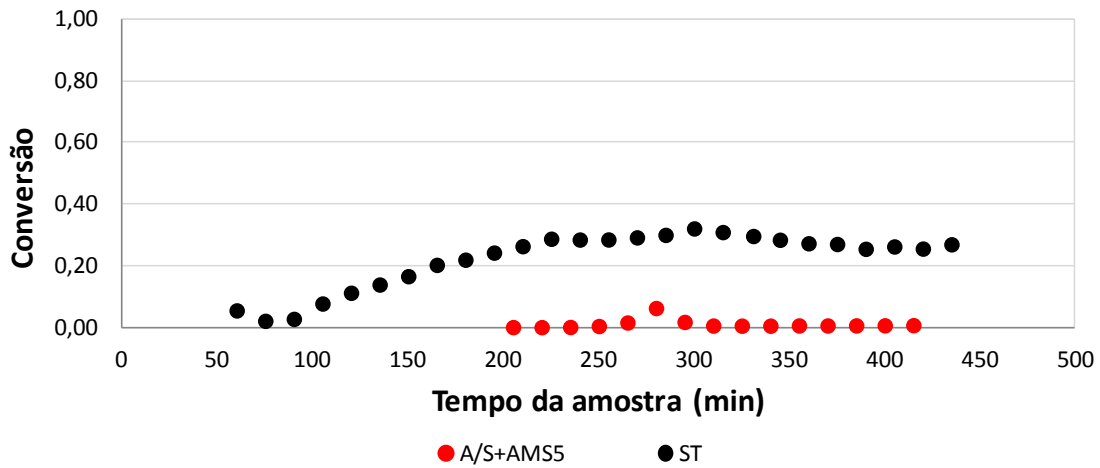


Figura 4.31: Resultados de conversão das reações A/S+AMS5 e ST conduzida em reator tubular (Tabela 4.5).

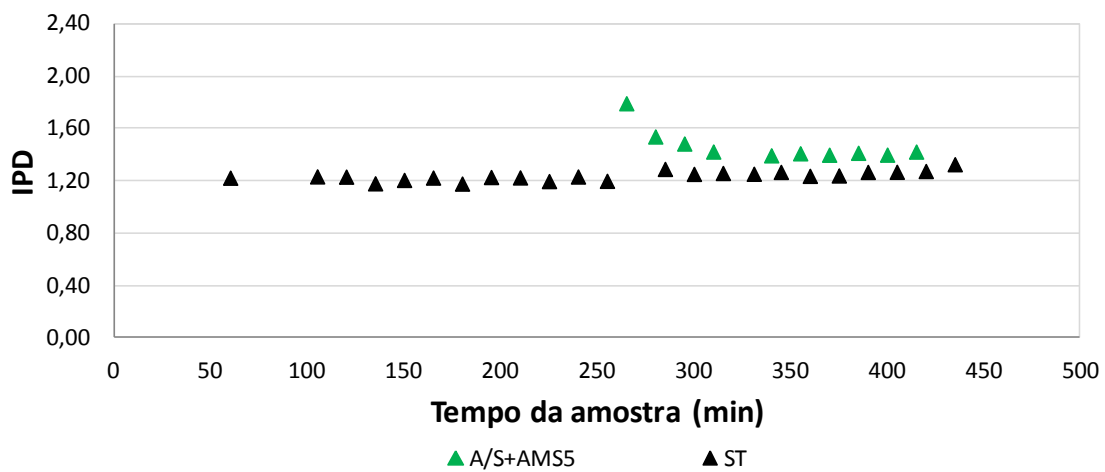


Figura 4.32: Resultados de IPD das reações A/S+AMS5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

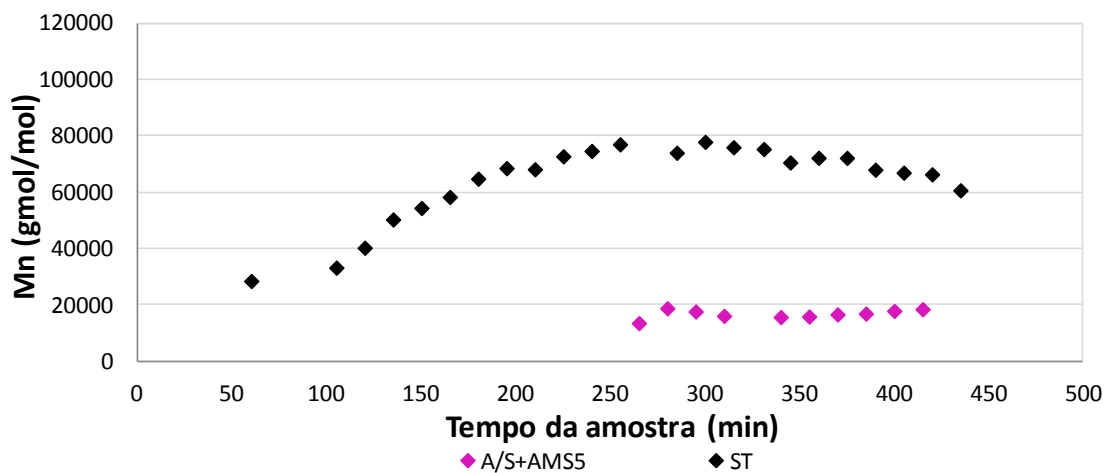


Figura 4.33: Resultados de Mn das reações A/S+AMS5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

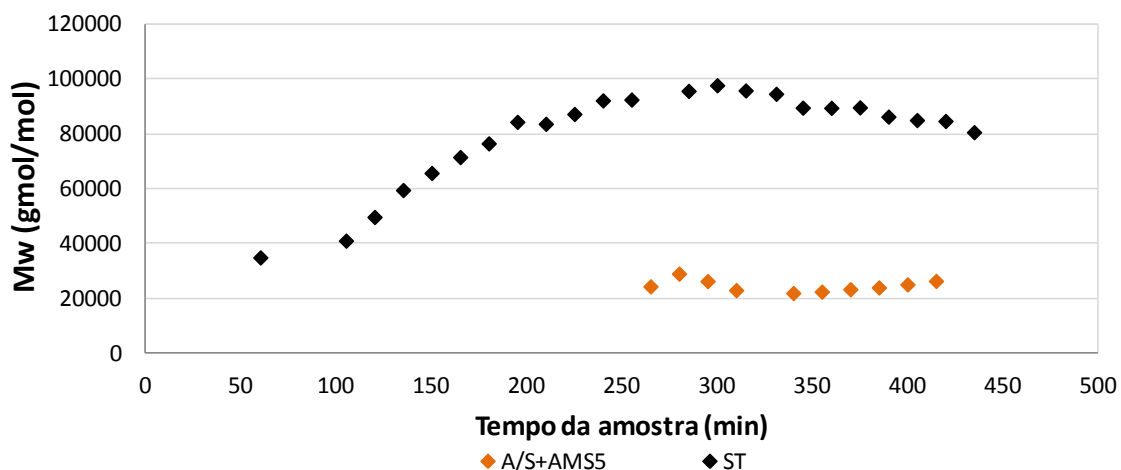


Figura 4.34: Resultados de Mw das reações A/S+AMS5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

A reação A/S+ST6 foi conduzida com uma mistura de estireno, AMS, BPO e TEMPO na alimentação principal, e uma mistura de estireno e TEMPO na alimentação lateral. As concentrações dos reagentes utilizadas na alimentação principal foram similares as da reação A/S+AMS5, sendo diferente o monômero utilizado na alimentação lateral. Além disso, o tempo de residência utilizado para esta reação foi superior ao empregado na reação A/S+AMS5. O objetivo principal desse experiment foi observar e comparar a influência da presença de AMS na etapa de iniciação, quando ocorre aumento da concentração de estireno na etapa de propagação.

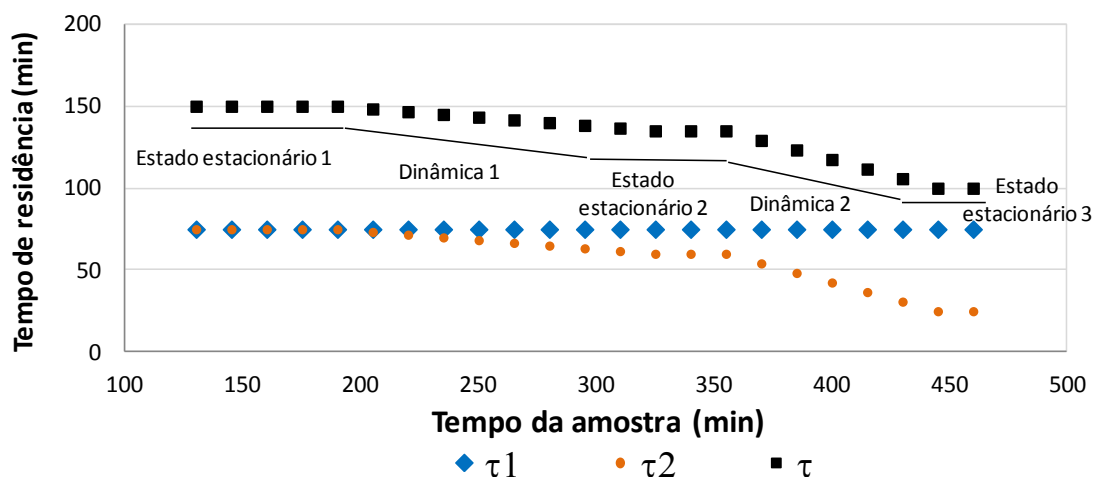


Figura 4.35: Perfil de tempos de residência na reação A/S+ST6 conduzida em reator tubular (Tabela 4.5).

A Figura 4.35 mostra que a vazão da alimentação principal foi constante durante toda a reação. A vazão da alimentação lateral foi modificada, tendo o objetivo de gerar



diferentes concentrações de estireno no interior do reator. A alimentação lateral foi ligada após a o tempo de coleta da amostra 5 e, por isso, ocorreu uma redução no tempo de residência  $\tau_2$ , além do aumento da concentração de estireno no meio reacional.

Os valores de conversão observados na Figura 4.36 foram novamente muito baixos e próximos a 4%, mesmo após a alimentação lateral de estireno ser ligada. Os valores de IPD observados na Figura 4.37 foram constants e próximos a 1,5 em todo tempo da reação

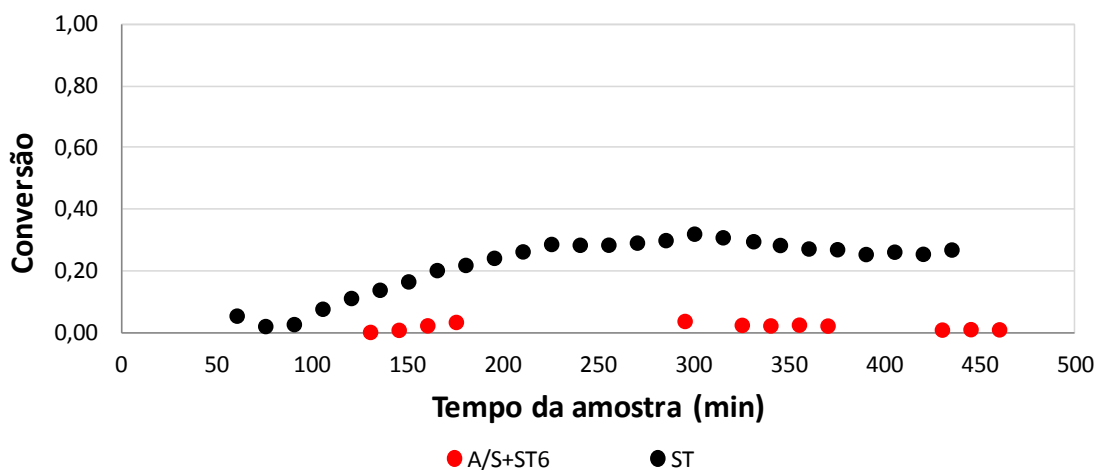


Figura 4.36: Resultados de conversão das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

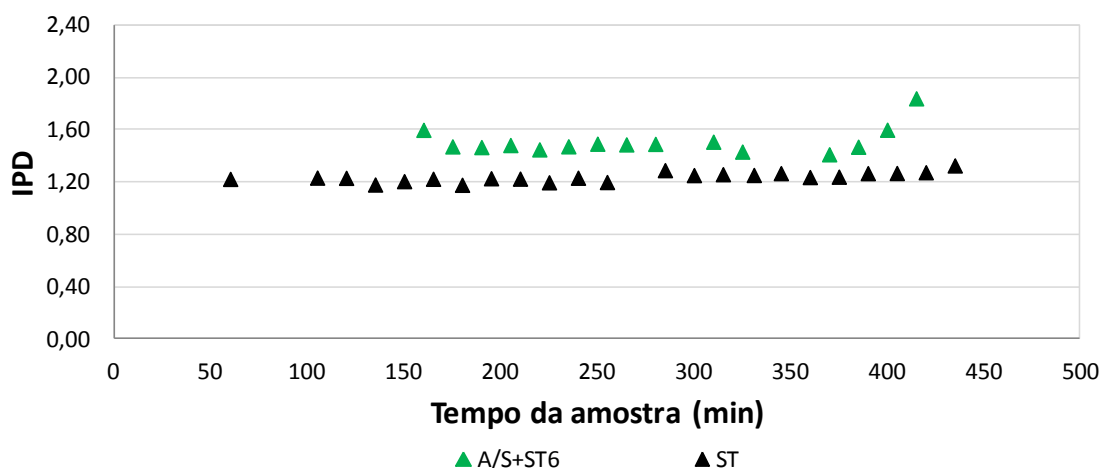


Figura 4.37: Resultados de IPD das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  mostrados nas Figuras 4.38 e 4.39 foram também expressivamente baixos, mostrando novamente a quase total inibição do crescimento da

cadeia polimérica. Os resultados tanto de conversão quanto de massas molares reafirmam a forte queda na reatividade causada pela presença de AMS na linha principal de alimentação e mostra que essa influência do AMS é ainda mais forte na etapa de iniciação das cadeias poliméricas.

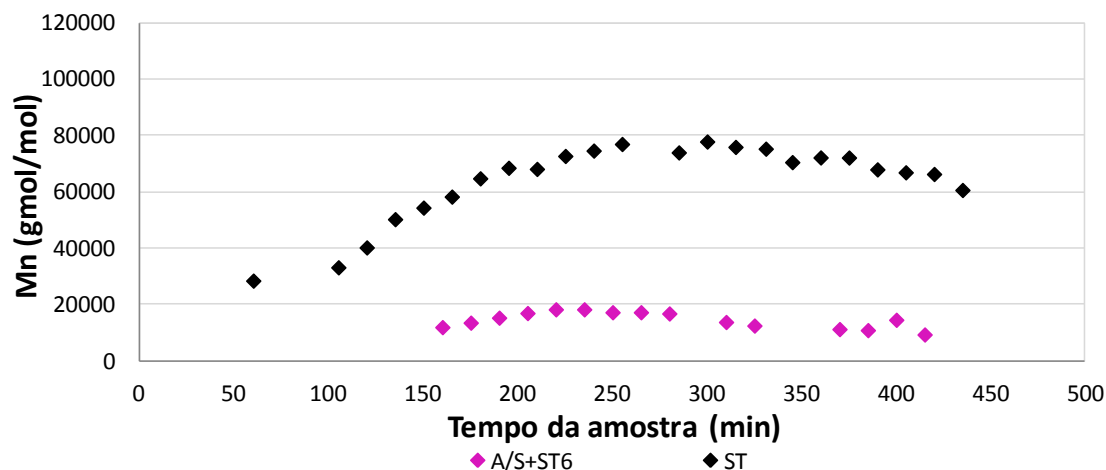


Figura 4.38: Resultados de Mn das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

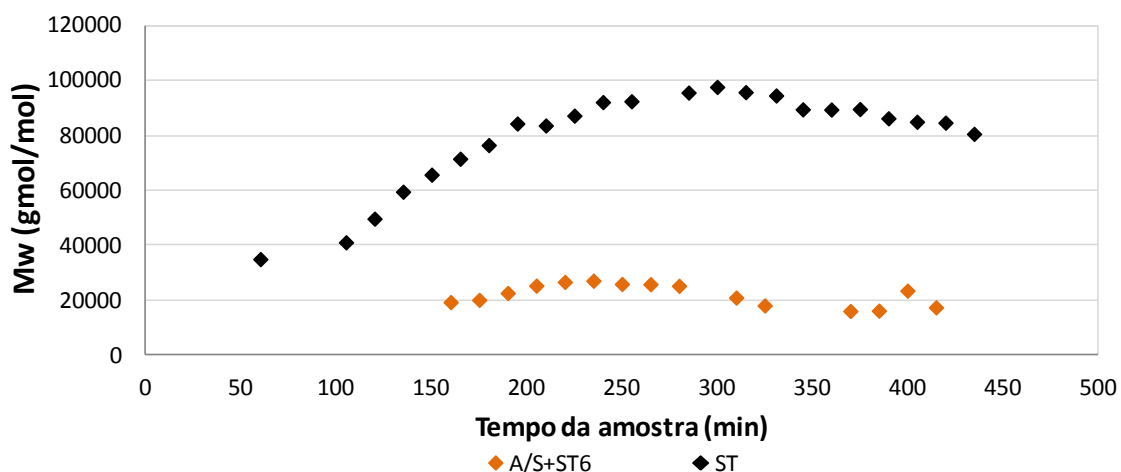


Figura 4.39: Resultados de Mw das reações A/S+ST6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.5).

As reações de copolimerizações de estireno/AMS foram conduzidas, na maior parte, em estado estacionário. As Figuras 4.40 e 4.41 mostram uma visão geral do perfil dos valores de Mn e Mw em relação a conversão. Os dados reúnem os valores obtidos em todas as copolimerizações de estireno/AMS do grupo 1 de reações (Tabela 3.2) e da reação ST. Os valores de Mn e Mw crescem de forma linear com o aumento da

conversão, e isso evidencia o caráter vivo do sistema e comprova que a presença do AMS não compromete as características da PRC.

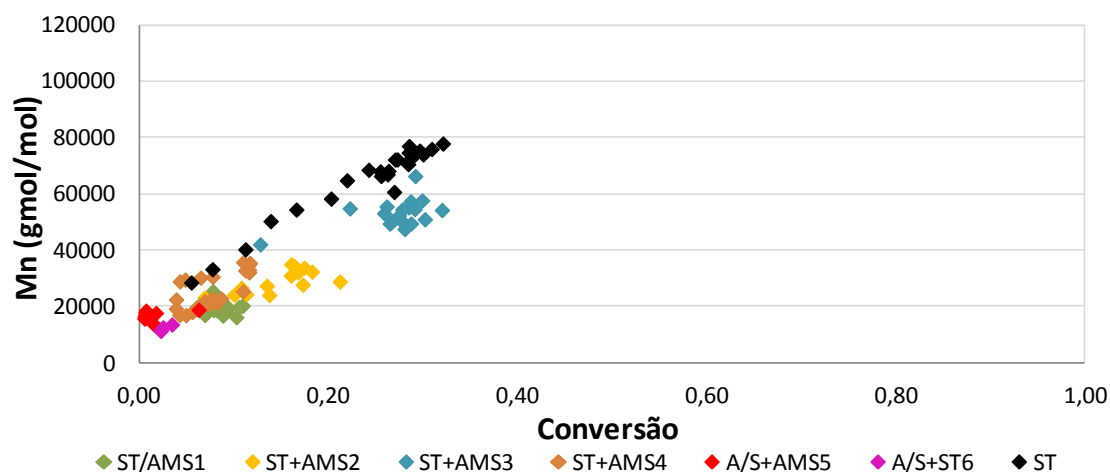


Figura 4.40: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/AMS em reator tubular e da reação ST.

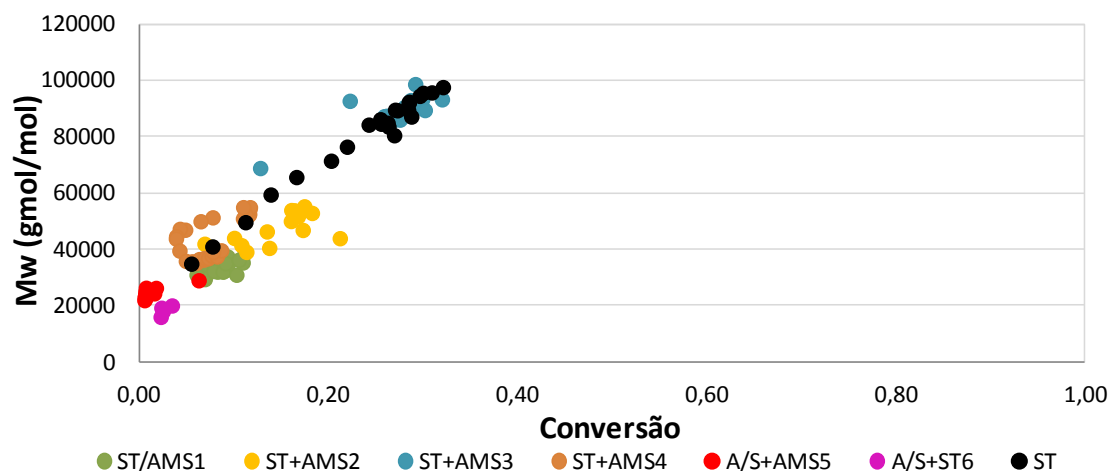


Figura 4.41: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/AMS em reator tubular e da reação ST.

Em todas as reações utilizando AMS como comonômero foram observadas baixas conversões e baixas massas molares nas condições em que o AMS está presente na etapa de iniciação, sendo que a presença de AMS nas etapas posteriores de reação é pouco influente sobre o andamento da reação. Esse efeito nunca foi discutido na literatura e parece constituir uma observação nova e importante para o desenvolvimento dessas resinas. Contudo, o sistema não perdeu o caráter controlador observado pelo crescimento linear dos valores de Mn e Mw com a conversão, típicos de sistemas PRC..

### 4.1.3- Reações de Estireno e MMA

Os resultados obtidos nas reações de copolimerização de estireno e MMA conduzidas em reator tubular foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo de reações não utilizou a alimentação lateral do reator, enquanto o segundo grupo de reações utilizou a alimentação lateral do reator.

#### 4.1.3.1- Reações de Estireno e MMA sem alimentação lateral

As reações de polimerização analisadas nessa seção não utilizaram a alimentação lateral do reator tubular e as concentrações dos reagentes estão descritas na Tabela 4.6. O objetivo era o de avaliar a influência do MMA na evolução da reação.

Tabela 4.6: Condições experimentais das reações ST/MMA1 e ST/MMA2.

	Alimentação Principal			
	Estireno	MMA	BPO	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
ST/MMA1	6,84	1,42	0,0012	0,0020
ST/MMA2	6,84	1,42	0,0012	0,0020

A reação ST/MMA1 utilizou uma mistura reacional contendo estireno, MMA, BPO e TEMPO na alimentação principal. Essa reação não utilizou alimentação lateral e a Figura 4.42 mostra os perfis de tempos de residência com dois estados estacionários. A mistura contendo estireno e comonômero foi alimentada na entrada principal e a vazão foi modificada uma vez durante o experimento. O tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) variou entre 60 e 120 min. Um perfil de vazão com dois estados estacionários foi adotado para utilizar a conformação tubular do reator e investigar o tipo de polímero produzido como função dos tempos de residência no reator.

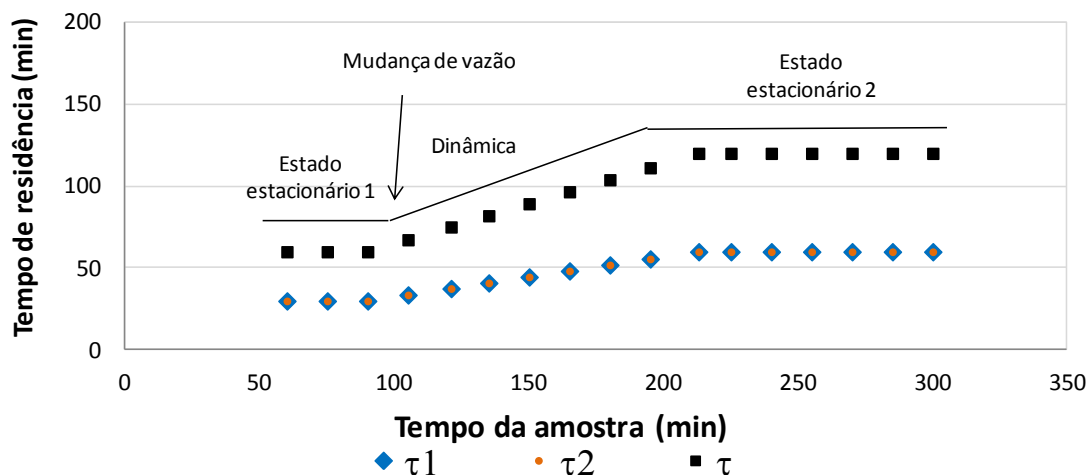


Figura 4.42: Perfil de tempos de residência na reação ST/MMA1 conduzida no reator tubular (Tabela 4.6).

Como observado nas Figuras 4.43 e 4.44, os valores de conversão obtidos foram de aproximadamente 10% para as amostras com um tempo de residência de 60 min, alcançando até 35%, para amostras com tempo de residência de 120 min. Os valores de IPD se mantiveram constantes e próximos a 1,2 ao longo de todo experimento. Nas Figuras 4.45 e 4.46 observa-se que os valores de  $M_n$  variaram entre 35000 e 65000 gmol/mol, e que os valores de  $M_w$  variaram entre 42000 e 82000 gmol/mol. Todos esses valores ficaram próximos dos obtidos na reação ST, que não utilizaram comonômero na alimentação. Os resultados parecem evidenciar que a presença do MMA na etapa de iniciação não afeta expressivamente o andamento da reação, ao contrário da presença do AMS.

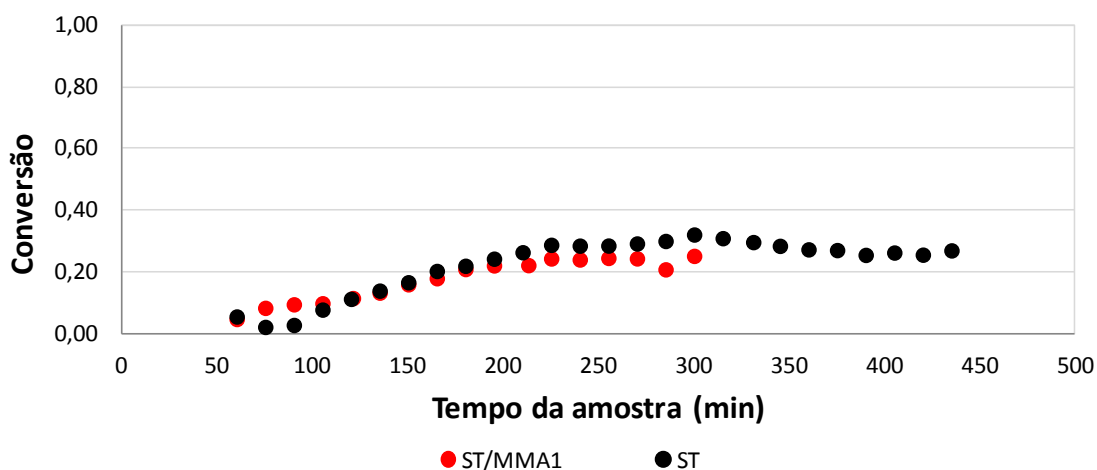


Figura 4.43: Resultados de conversão das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

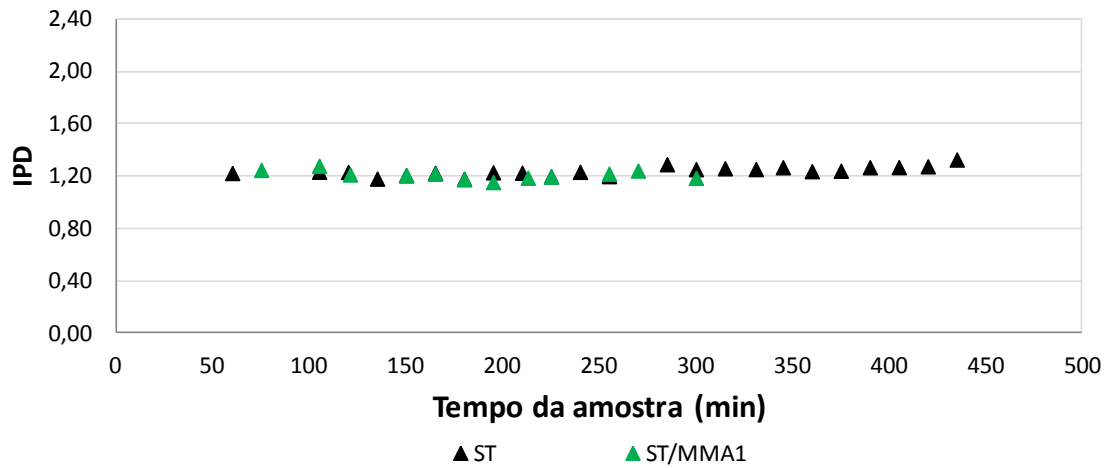


Figura 4.44: Resultados de IPD das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

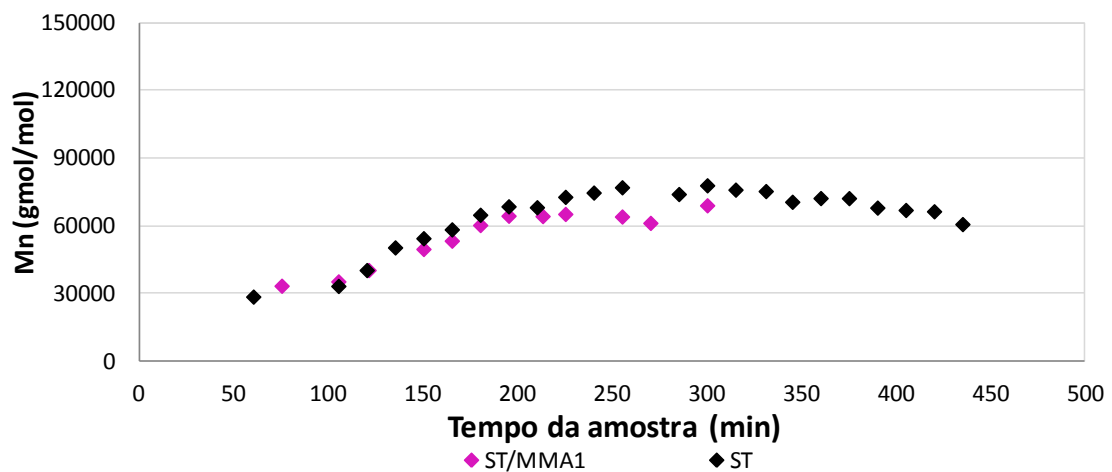


Figura 4.45: Resultados de Mn das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

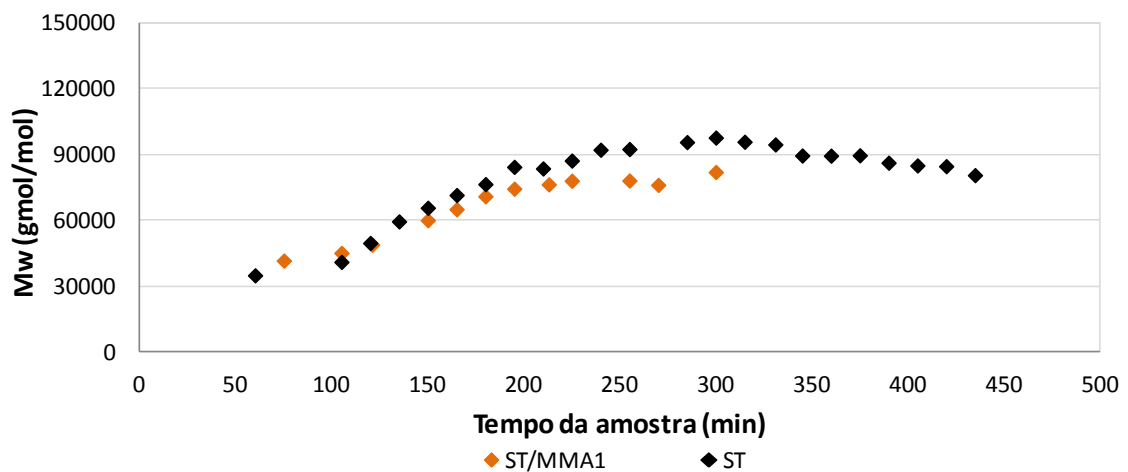


Figura 4.46: Resultados de Mw das reações ST/MMA1 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

Os resultados mostraram um crescimento linear dos valores de conversão,  $M_n$  e  $M_w$  em relação ao tempo de residência e à conversão. Isso sugere o caráter controlado da reação, mostrando que a presença do MMA não comprometeu as características de polimerização controlada do sistema.

A reação ST/MMA2 utilizou uma mistura reacional contendo estireno, MMA, BPO e TEMPO na alimentação principal. A Figura 4.47 mostra os perfis de tempos de residência usados, com dois estados estacionários. A mistura reacional alimentada na entrada principal teve a vazão modificada somente uma vez durante o experimento. O tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) variou entre 120 e 182 min. Os estados estacionários escolhidos para essa reação apresentavam tempos de residência maiores que os escolhidos para a reação ST/MMA2. Novamente, não ocorreram entupimentos no reator, o que mostra a possibilidade de operar o reator com tempos de residência e conversões maiores, sem comprometer a segurança da operação do processo.

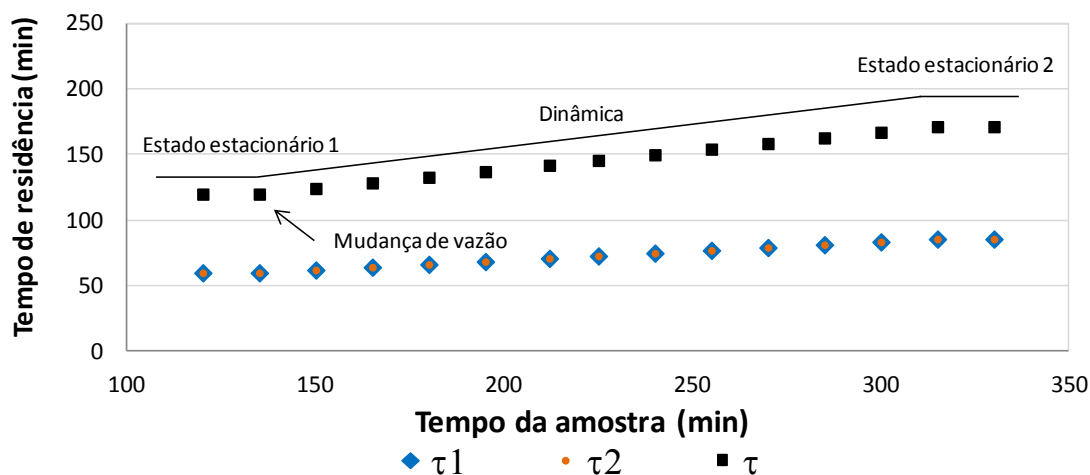


Figura 4.47: Perfil do tempo de residência na reação ST/MMA2 conduzida no reator tubular (Tabela 4.6).

A Figura 4.48 mostra que a conversão foi de aproximadamente 30% para as amostras com um tempo de residência de 120 min, chegando a 50%, aproximadamente, para amostras com tempo de residência de 171 min. Os valores de IPD mostrados na Figura 4.49 foram aproximadamente constantes e próximos a 1,3 em todo experimento. Como observado nas Figuras 4.50 e 4.51 os valores de  $M_n$  variaram entre 60.000 e 90.000 gmol/mol, enquanto os valores de  $M_w$  variaram entre 70.000 e 118.000 gmol/mol. Esses valores foram um pouco maiores que os da reação ST, que não apresentavam comonômero na alimentação. Esse resultado pode ser um efeito gel

gerado pela presença do MMA no meio reacional e também pelos tempos de residência bem mais altos ao final da reação. É bem conhecido que a presença do MMA provoca redução apreciável das constantes de terminação com a conversão.

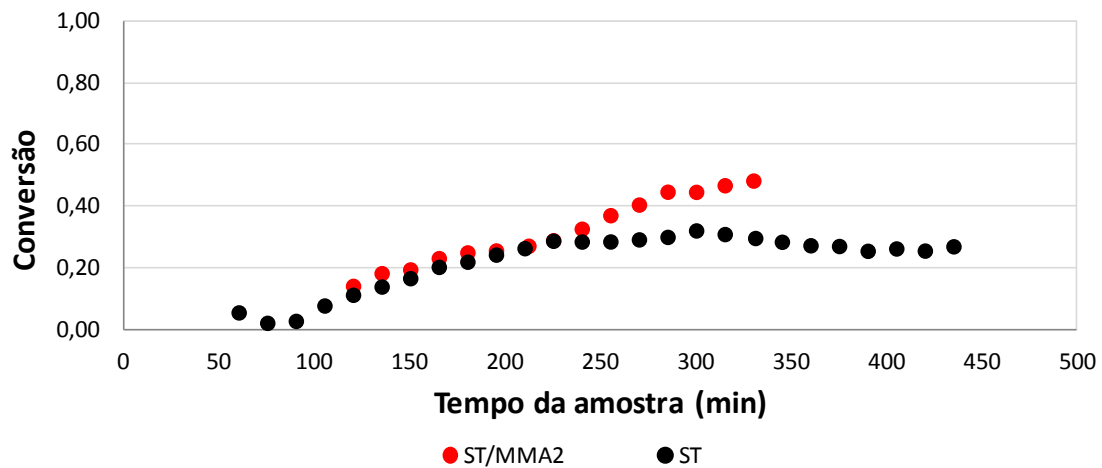


Figura 4.48: Resultados de conversão das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

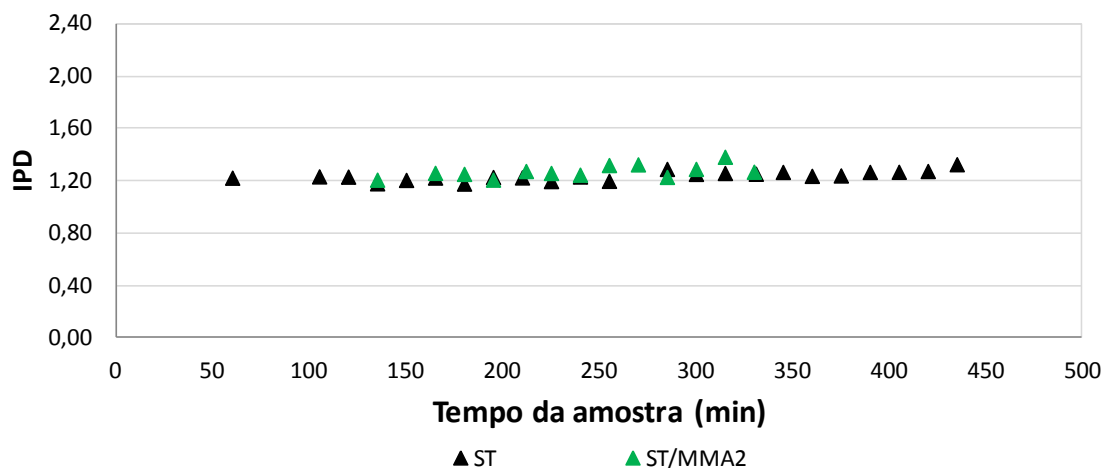


Figura 4.49: Resultados de IPD das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).



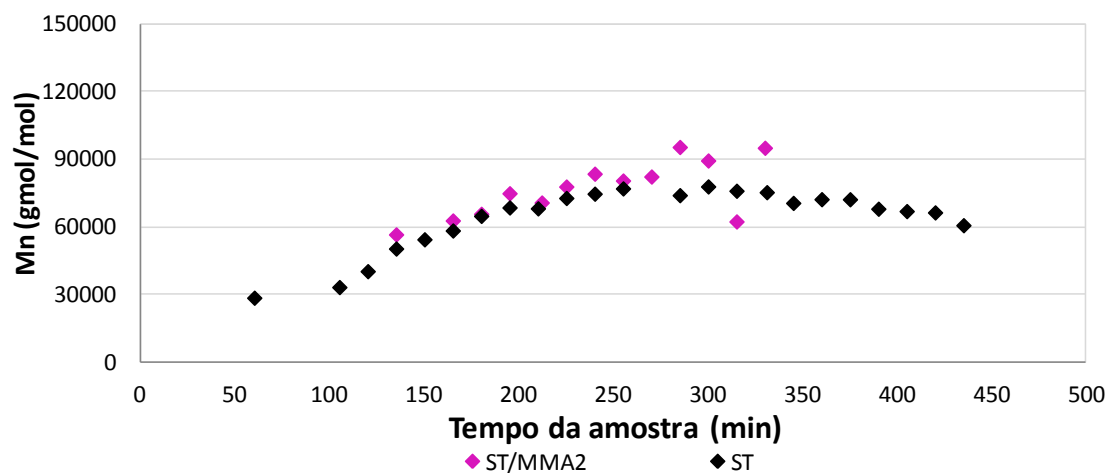


Figura 4.50: Resultados de Mn das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

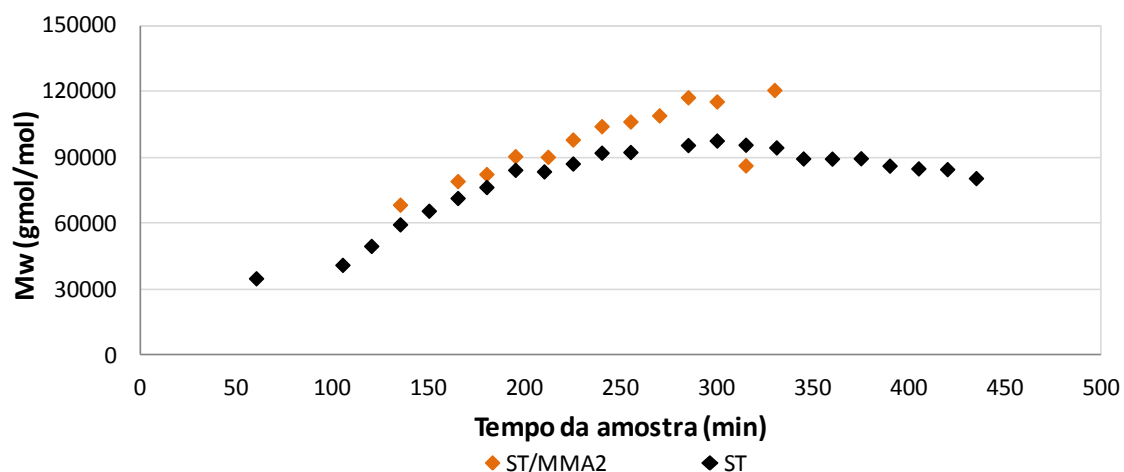


Figura 4.51: Resultados de Mw das reações ST/MMA2 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.6).

#### 4.1.3.2- Reações de Estireno e MMA com alimentação lateral

Nas reações que não utilizaram a alimentação lateral do reator tubular, a presença do MMA no meio reacional não mudaram o fato de que os valores de conversão, Mn e Mw aumentaram de forma linear com o tempo de residência e com a conversão. Isso mostra que a presença do MMA não comprometeu o caráter controlado das reações e que a presença do MMA não parece prejudicar o andamento da reação, ao contrário do que ocorre com o AMS. Esse efeito ainda não foi discutido na literatura.

Tabela 4.7: Condições experimentais das reações ST+MMA3, ST+MMA4, ST+MMA5 e ST+MMA6.

	Alimentação Principal			Alimentação Lateral		
	Estireno	BPO	TEMPO	MMA	BPO	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
<b>ST+MMA3</b>	8,21	0,0012	0,0021	8,54	0,0012	0,0020
<b>ST+MMA4</b>	8,21	0,0012	0,0016	8,54	0,0012	0,0017
<b>ST+MMA5</b>	8,21	0,0012	0,0020	8,54	0,0012	0,0020
<b>ST+MMA6</b>	8,21	0,0012	0,0020	8,54	0,0012	0,0020

Foi utilizada na reação ST+MMA3 uma mistura reacional contendo estireno, BPO e TEMPO na alimentação principal, e uma mistura de MMA, BPO e TEMPO na alimentação lateral. A Figura 4.52 mostra os perfis de tempo de residência constantes, com valores de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  de 75 e 55 min, respectivamente, somando um  $\tau_{\text{total}}$  de 130 min.

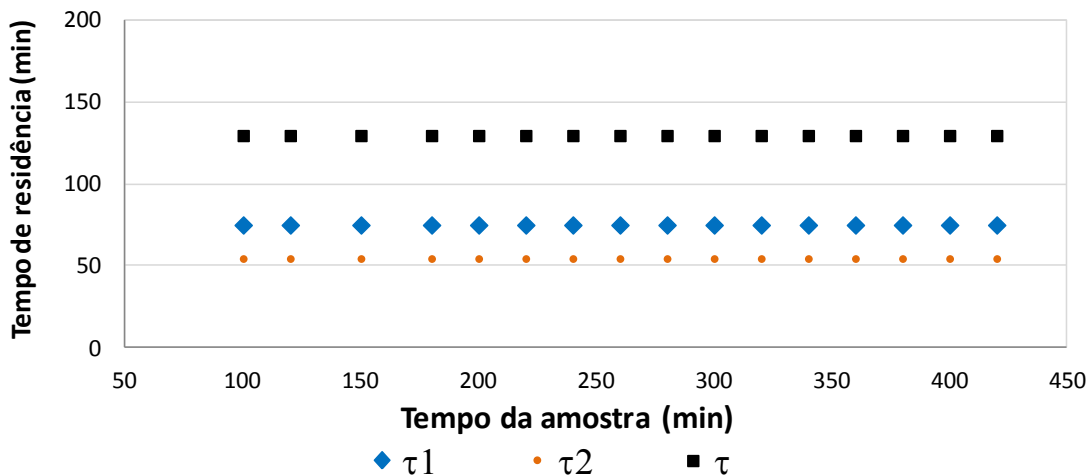


Figura 4.52: Perfil do tempos de residência na reação ST+MMA3 conduzida no reator tubular (Tabela 4.7).

A Figura 4.53 mostra que a conversão foi de aproximadamente 26%. Ocorreu uma polimerização de estireno na primeira parte do reator, com tempo de reação de 75 min, e uma possível copolimerização na segunda parte do reator com a presença de estireno e MMA e tempo de residência de 55 min. Os valores de IPD mostrados na Figura 4.54 foram aproximadamente constantes e próximos a 1,7 em todo experimento. Os dados são consistentes com a idéia de que a alimentação lateral provoca a formação de novas cadeias (allargando a distribuição de massas molares) e reduzindo o tempo médio de cadeias no reator (reduzindo a conversão).

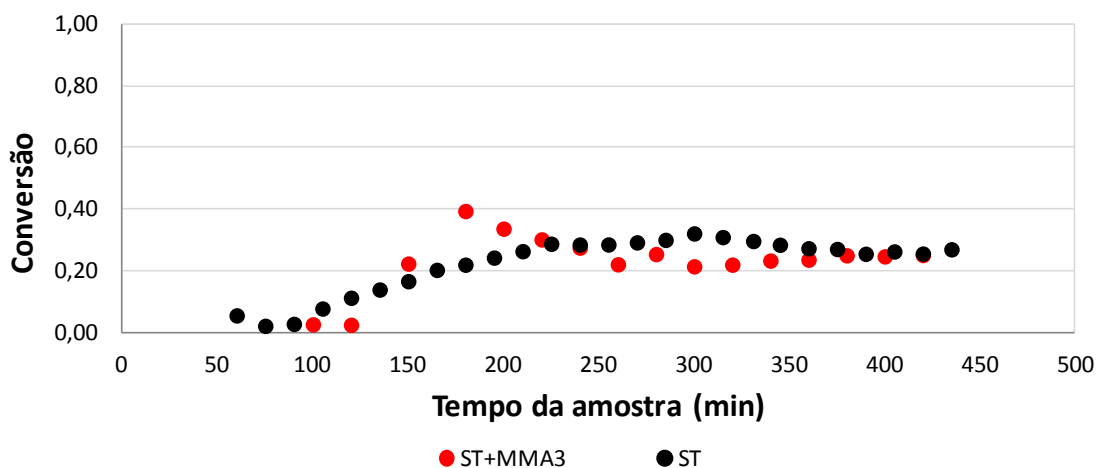


Figura 4.53: Resultados de conversão das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

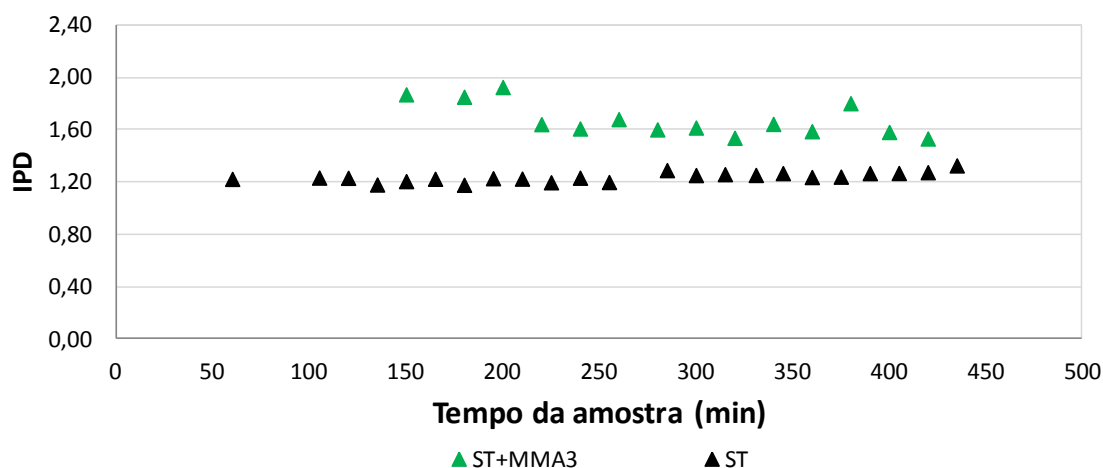


Figura 4.54: Resultados de IPD das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  mostrados nas Figuras 4.55 e 4.56 foram aproximadamente 55.000 e 90.000 gmol/mol, respectivamente. Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  são próximos aos obtidos na reação sem comonômero (ST), mostrando que a presença de MMA não afeta expressivamente a etapa de propagação da cadeia poliméricas. Portanto, os resultados obtidos parecem indicar que a presença do MMA não afeta significativamente a dinâmica de reação, tornando possível inferir que o MMA é incorporado à cadeia a taxas similares às do estireno.

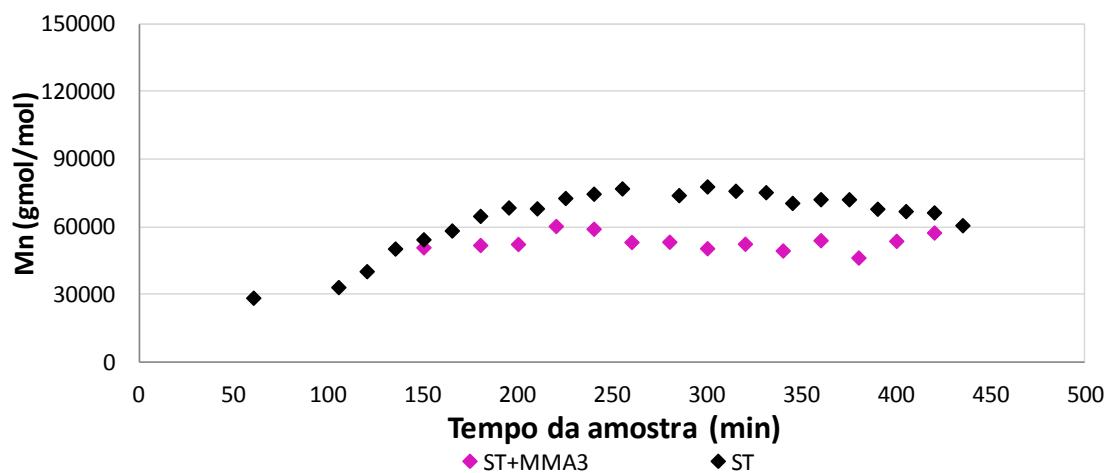


Figura 4.55: Resultados de Mn das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

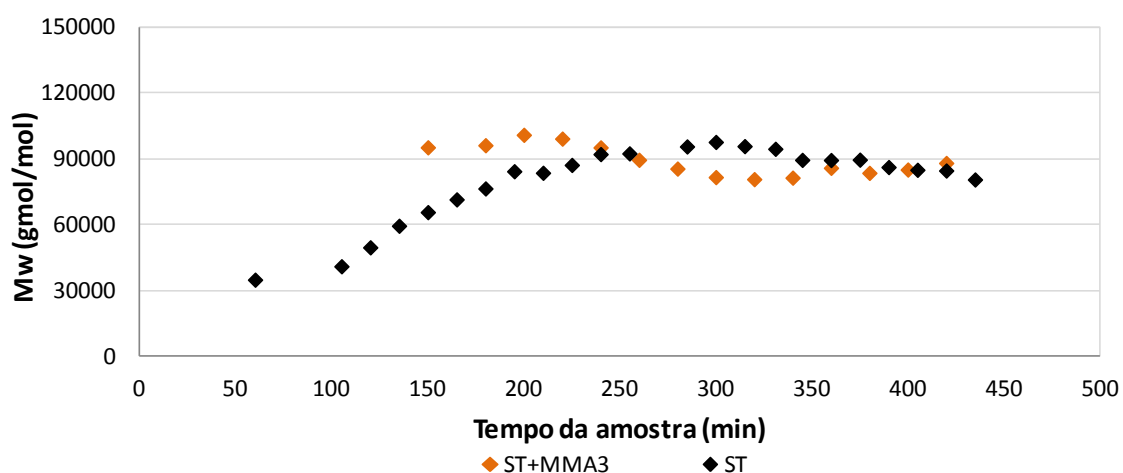


Figura 4.56: Resultados de Mw das reações ST+MMA3 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

A reação ST+MMA4 foi conduzida com uma mistura reacional contendo estireno, BPO e TEMPO na alimentação principal, e na alimentação lateral uma mistura de MMA, BPO e TEMPO, mudando as concentrações relativas de TEMPO e BPO. Os perfis de vazão da reação mostrados na Figura 4.57 resultaram valores de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  de 75 e 60 min, respectivamente, somando um tempo de residência total de 135 min. As Figuras 4.58 e 4.59 mostram que a conversão obtida foi de aproximadamente 30% e que os valores de IPD foram aproximadamente constantes e próximos a 1,7 em todo experimento. As conversões e valores de IPD um pouco mais altos podem ser creditados às menores quantidades de TEMPO usadas no meio reacional. Isso mostra a

extrema relevância de controlar de forma apropriada a razão  $[BPO]/[TEMPO]$  do meio reacional.

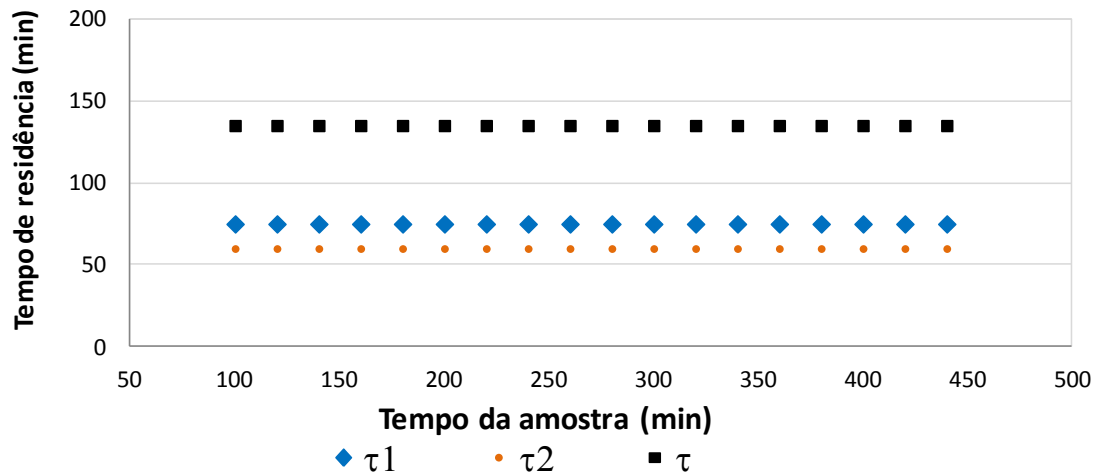


Figura 4.57: Resultados de conversão das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

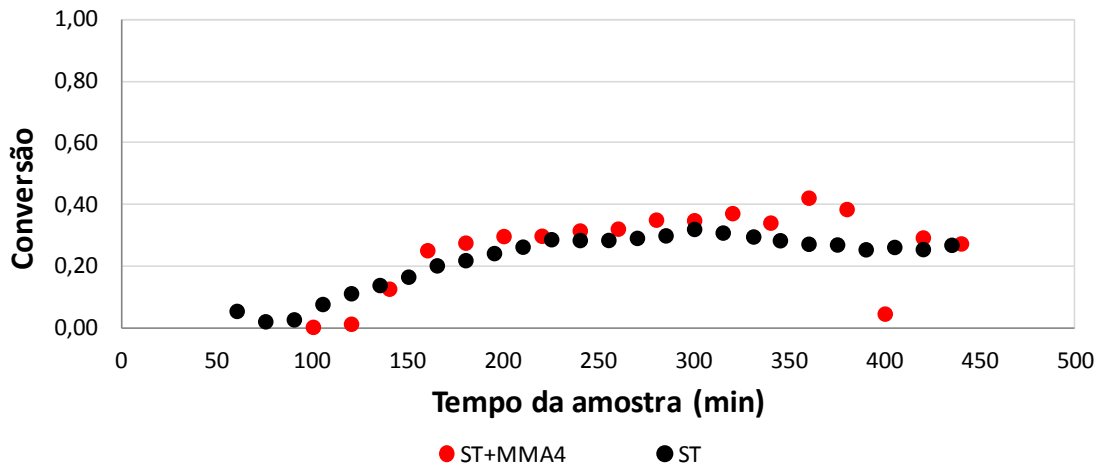


Figura 4.58: Resultados de conversão das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

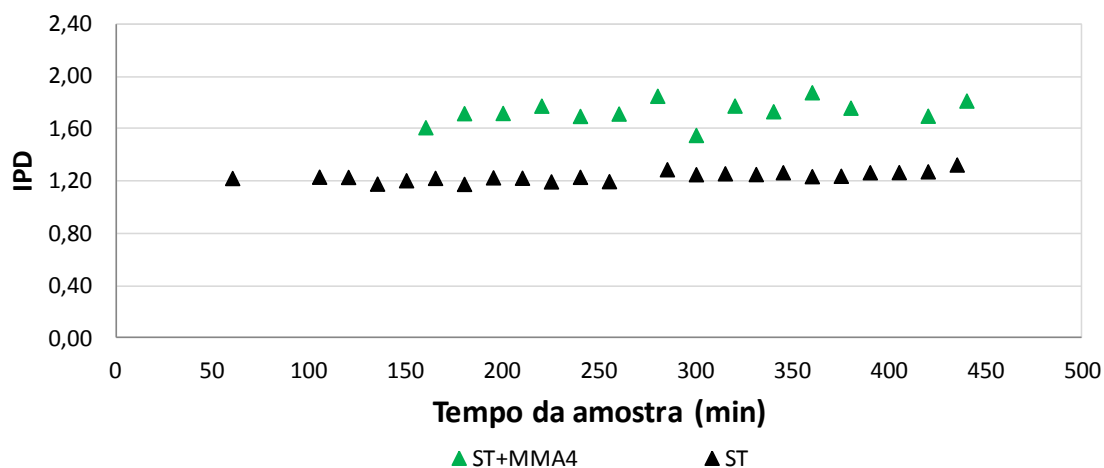


Figura 4.59: Resultados de IPD das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

Os valores de Mn e Mw mostrados nas Figuras 4.60 e 4.61 foram aproximadamente iguais a 65.000 e 111.000 gmol/mol, respectivamente. Esta reação resultou em valores de Mn e Mw superiores aos da reação ST+MMA3, provavelmente por causa das menores quantidades de TEMPO, que aumentam a disponibilidade dos radicais vivos em crescimento para a propagação. O resultado mostra uma vez mais que a presença do MMA não parece afetar a reação de forma significativa.

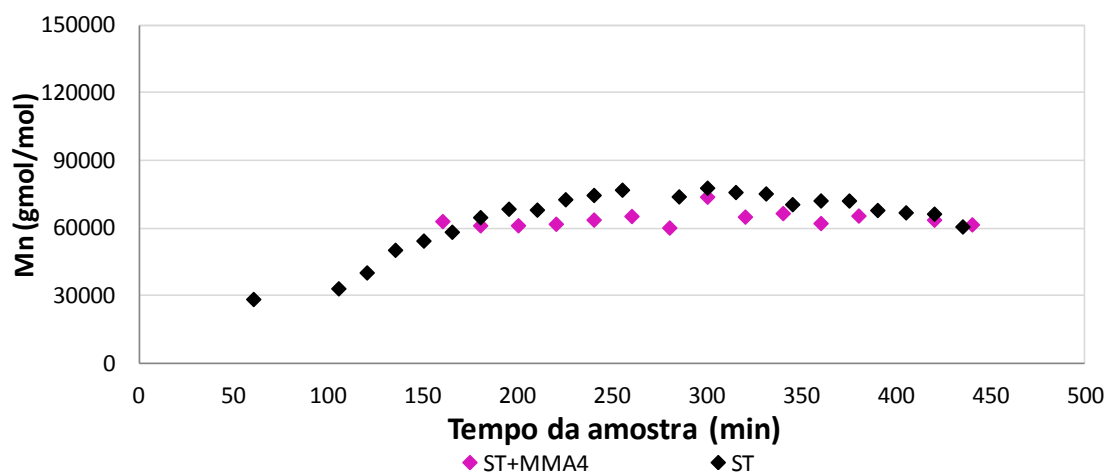


Figura 4.60: Resultados de Mn das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

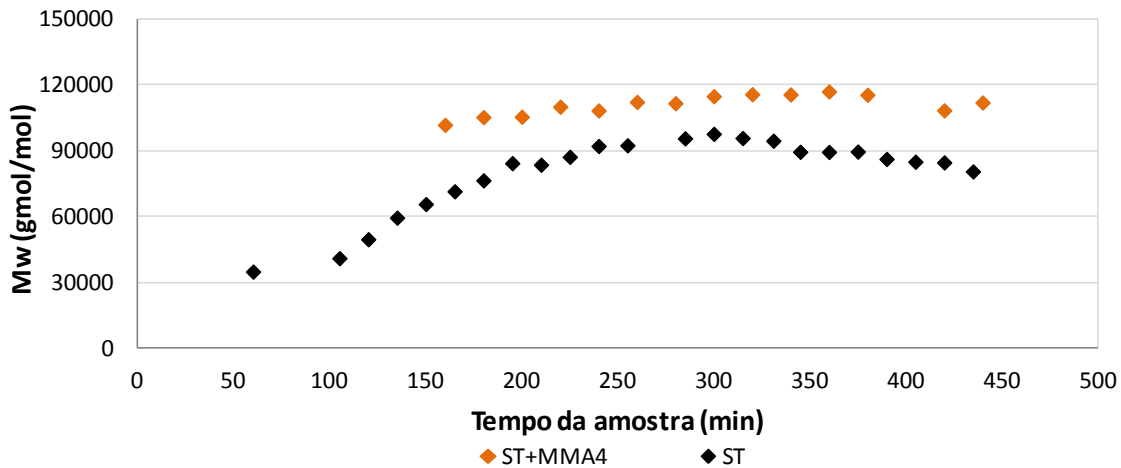


Figura 4.61: Resultados de Mw das reações ST+MMA4 e ST conduzidas no reator tubular (Tabela 4.7).

Foi utilizada na reação ST+MMA5 uma mistura reacional contendo estireno, BPO e TEMPO na alimentação principal. Na alimentação lateral a mistura era composta de MMA, BPO e TEMPO, o perfil de tempo de residência adotados estão mostrados na Figura 4.62, apresentando três estados estacionários. Os valores de  $\tau_1$  variaram entre 30 e 86 min, enquanto os valores de  $\tau_2$  variaram entre 27 e 67 min, de maneira que o tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) variou entre 57 e 152 min. A vazão da alimentação lateral não foi modificada, mas a vazão da alimentação principal foi modificada duas vezes durante o experimento, fazendo com que o sistema tivesse três estados estacionários.

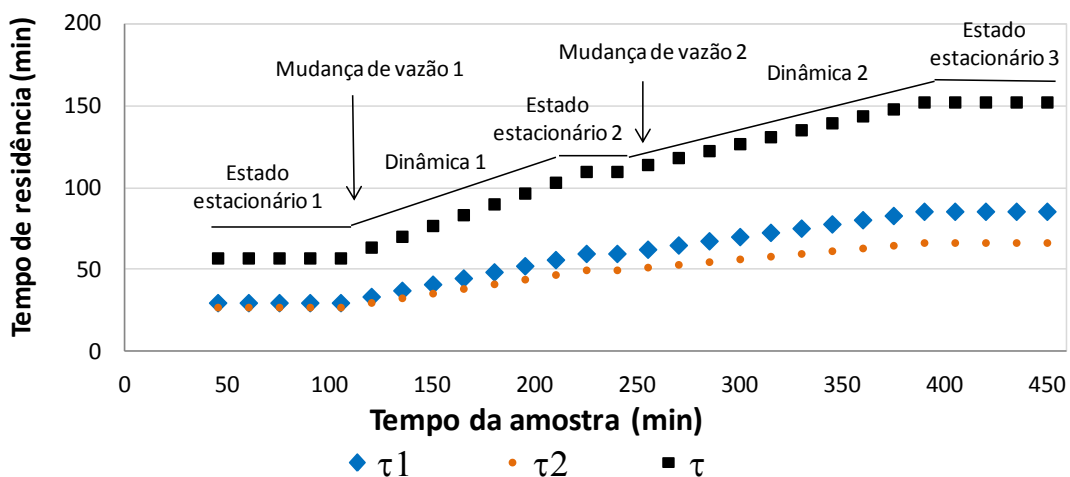


Figura 4.62: Perfil de tempos de residência na reação ST+MMA5 conduzida em reator tubular (Tabela 4.7).

Os resultados da Figura 4.63 mostram que a conversão foi de aproximadamente 10% para as amostras com um tempo de residência de 57min, chegando a 20%, aproximadamente, para amostras com tempo de residência de 152 min e na Figura 4.64 valores de IPD ficaram entre 1,4 e 1,2.

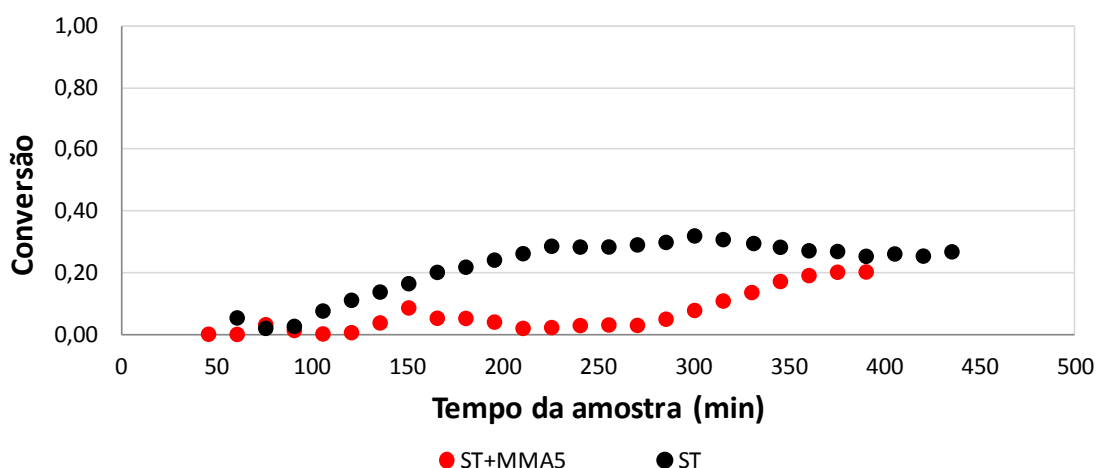


Figura 4.63: Resultados de conversão das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

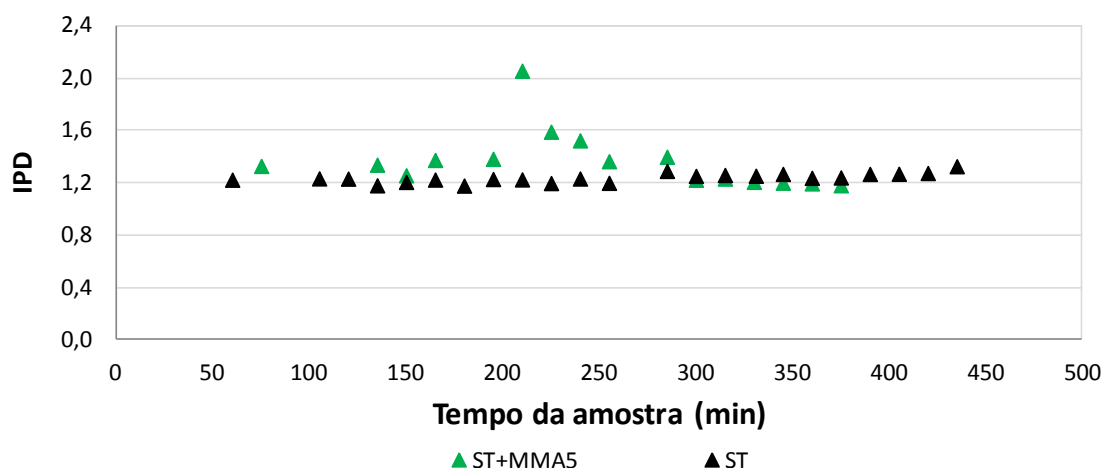


Figura 4.64: Resultados de conversão das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

As Figuras 4.65 e 4.66 mostram que os valores de  $M_n$  variaram entre 20.000 e 80.000 gmol/mol, e os valores de  $M_w$  variaram entre 21.000 e 100.000 gmol/mol. As menores conversões e massas molares observadas no experiment ST+MMA5, quando comparadas aos valores obtidos no experimento ST+MMA3, reforçam a ideia de que o



sistema pode ser muito sensível a mudanças não controladas das condições de operação, já que as condições operacionais das duas condições foram similares.

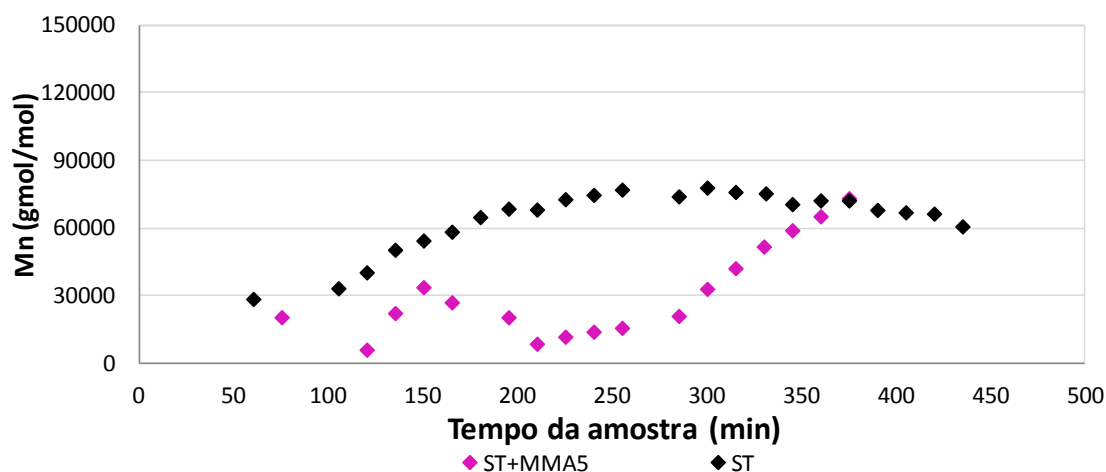


Figura 4.65: Resultados de Mn das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

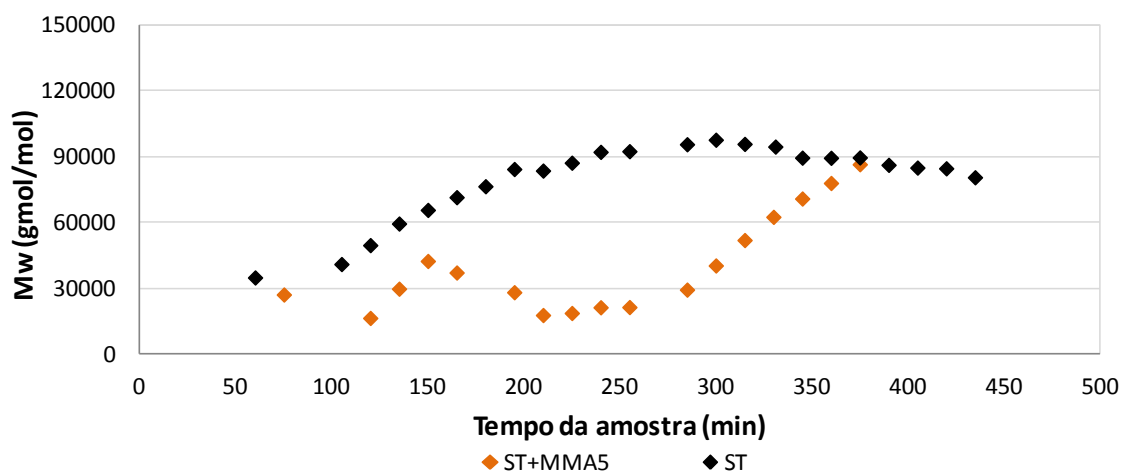


Figura 4.66: Resultados de Mw das reações ST+MMA5 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

A reação ST+MMA6 foi conduzida com uma mistura reacional contendo estireno, BPO e TEMPO na alimentação principal e uma mistura composta de MMA, BPO e TEMPO na alimentação lateral. A Figura 4.67 mostra os perfis de tempo de residência com dois estados estacionários. A vazão da alimentação lateral não foi modificada, mas a vazão da alimentação lateral principal foi modificada uma vez durante o experimento, sendo obtidos por isso dois estados estacionários. Os valores de

$\tau_1$  e  $\tau_2$  variaram entre 30 e 63 min e entre 27 e 51 min, respectivamente, enquanto o tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) variou entre 57 e 114 min.

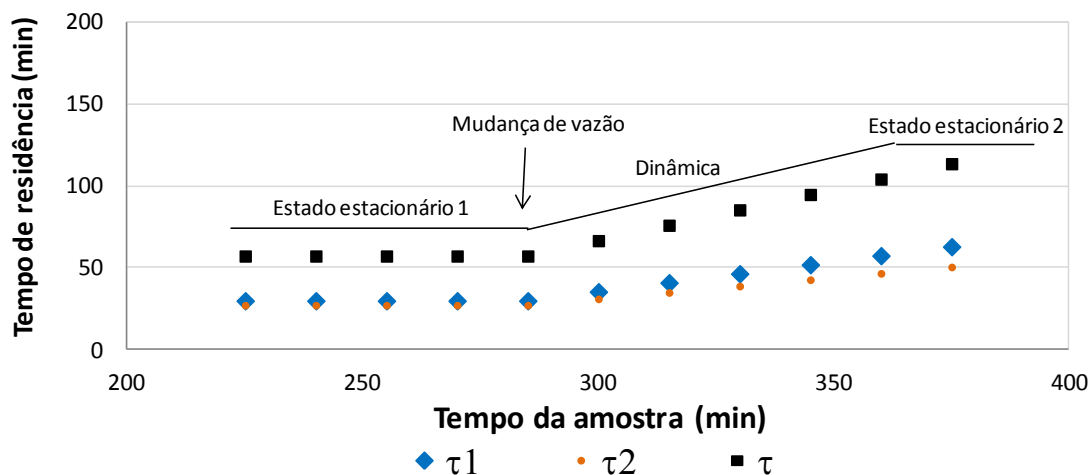


Figura 4.67: Perfil de tempos de residência na reação ST+MMA6 conduzida em reator tubular (Tabela 4.7).

As Figuras 4.68 e 4.69 mostram que a conversão foi de aproximadamente 25% para as amostras com um tempo de residência de 57min, chegando a 35%, aproximadamente, para amostras com tempo de residência de 114 min. Os valores de IPD foram aproximadamente constantes e próximos a 1,3 em todo experimento. Esses resultados são similares aos reportados nas reações ST+MMA3 e ST+MMA4, mostrando a consistência dos resultados.

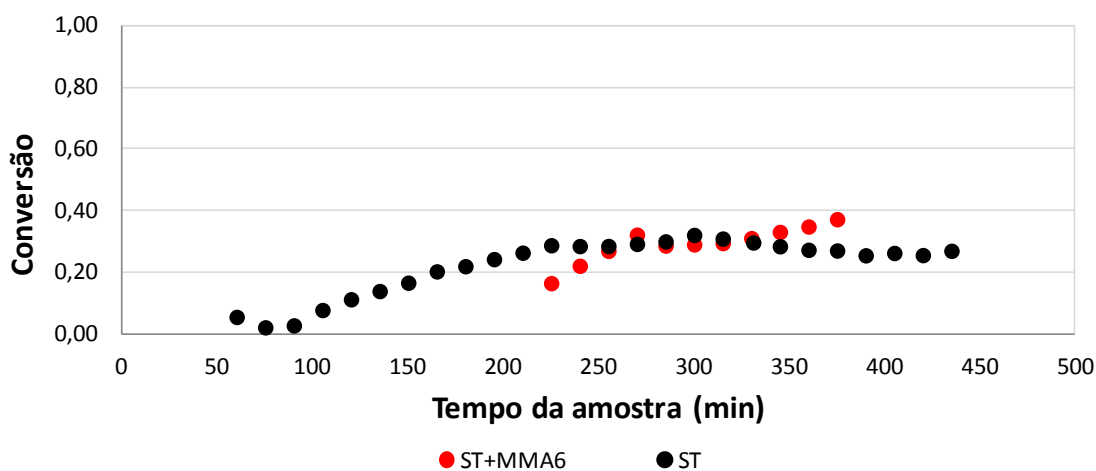


Figura 4.68: Resultados de conversão das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

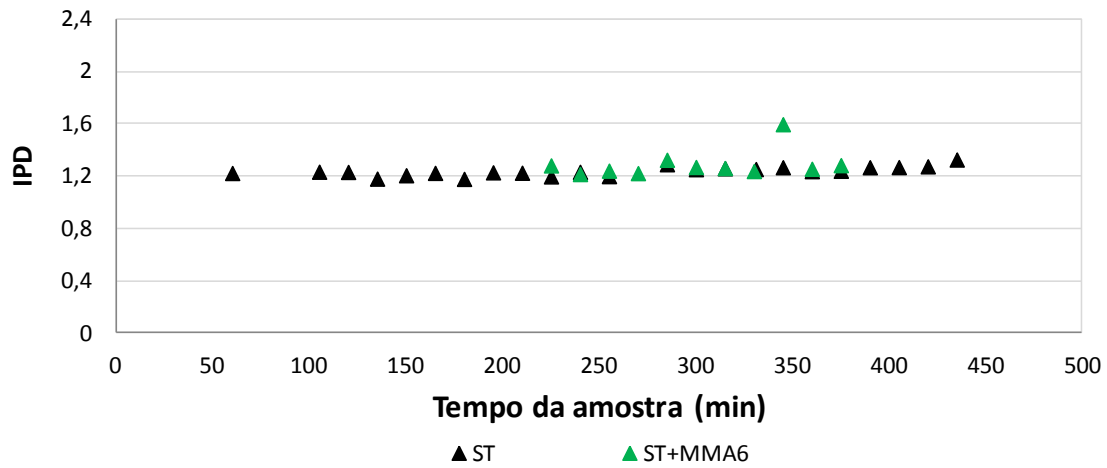


Figura 4.69: Resultados de IPD das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

Como observado nas Figuras 4.70 e 4.71, os valores de Mn variaram entre 70000 e 90000 gmol/mol, enquanto os valores de Mw variaram entre 90.000 e 110.000 gmol/mol. Os valores de Mn e Mw foram também compatíveis com os obtidos nas reações ST+MMA3 e ST+MMA4, indicando uma vez mais a consistência da análise proposta.

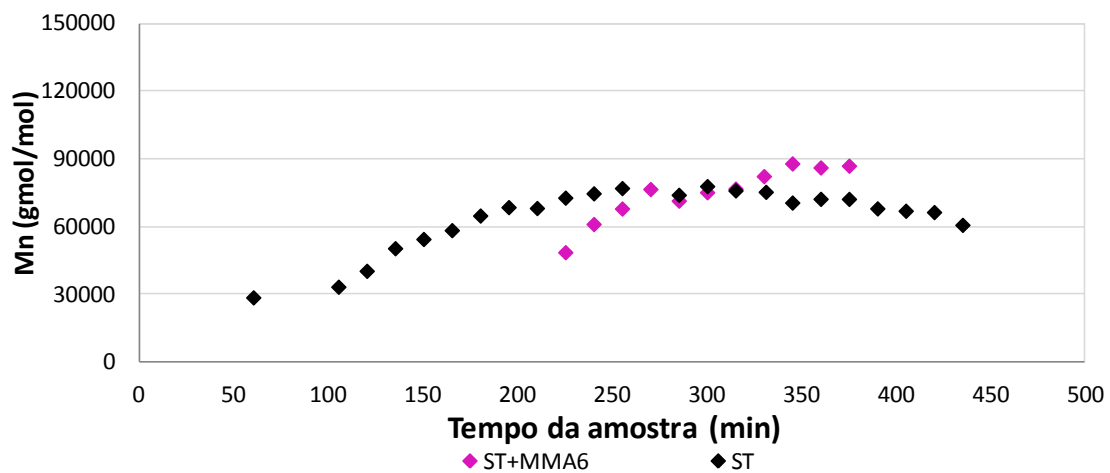


Figura 4.70: Resultados de Mn das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

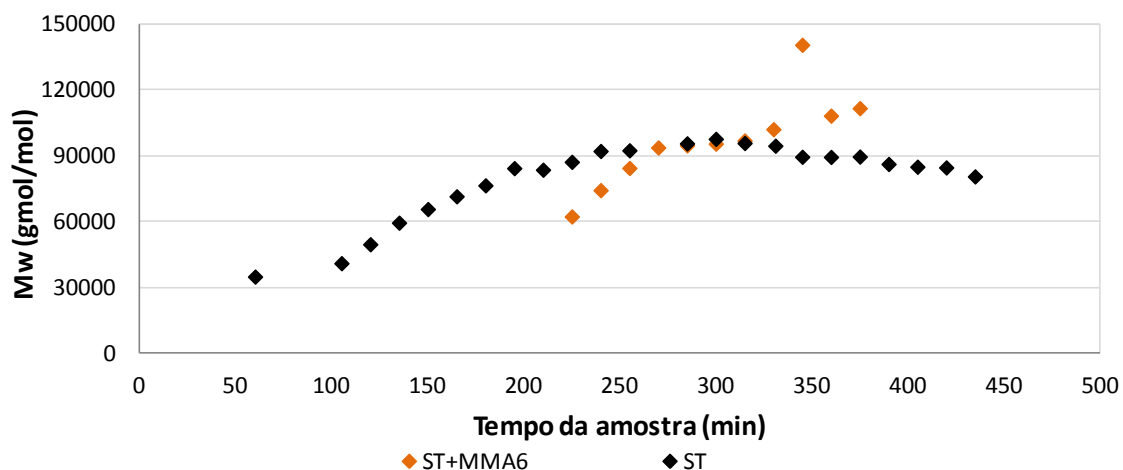


Figura 4.71: Resultados de Mw das reações ST+MMA6 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.7).

As reações conduzidas com uma alimentação principal formada por estireno e a uma alimentação lateral constituída de MMA resultaram em aumentos lineares dos valores de conversão, Mn e Mw com o tempo de residência. Além disso, os resultados apontam que a presença do MMA não afeta significativamente a dinâmica de reação, quando comparadas às reações conduzidas apenas com estireno. Finalmente, não ocorreu entupimento ou qualquer outro fator que comprometesse a segurança do sistema operacional, mostrando a capacidade de operar dentro das faixas de vazões utilizadas de forma segura.

A Tabela 4.8 mostra as concentrações de reagentes usadas nas reações S/M+MMA7 e S/M+MMA8. Estas reações utilizaram uma mistura reacional contendo estireno e MMA na alimentação principal e MMA da alimentação lateral, com o objetivo de verificar o efeito do MMA na etapa de iniciação e ainda gerar perfis com diferentes concentrações de MMA no interior do reator.

Tabela 4.8: Condições experimentais das reações S/M+MMA7 e S/M+MMA8.

	Alimentação Principal				Alimentação Lateral		
	Estireno	MMA	BPO	TEMPO	MMA	BPO	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
<b>S/M+MMA7</b>	6,57	1,71	0,0012	0,0020	8,54	0,0011	0,0020
<b>S/M+MMA8</b>	4,10	4,27	0,0012	0,0020	8,54	*	0,0020

A reação S/M+MMA7 utilizou uma mistura reacional contendo estireno, MMA, BPO e TEMPO na alimentação principal, enquanto na alimentação lateral foi usada uma mistura de MMA, BPO e TEMPO. Os perfis de vazão da reação mostrados na

Figura 4.72 resultaram em valores constantes de  $\tau_1$  e  $\tau_2$  iguais a 75 e 55 min, respectivamente, somando um  $\tau_{total}$  de 130 min.

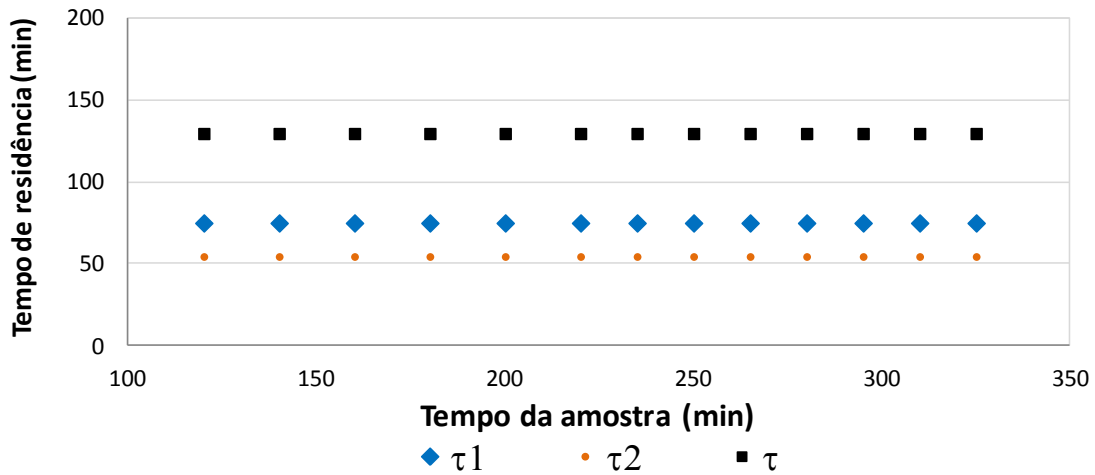


Figura 4.72: Perfis de tempos de residência na reação S/M+MMA7 conduzida em reator tubular (Tabela 4.8).

As Figuras 4.73 e 4.74 mostram que a conversão foi de aproximadamente 20% e que os valores de IPD foram aproximadamente constantes e próximos a 1,5 ao longo de todo o experimento. As Figuras 4.75 e 4.76 mostram que os valores de  $M_n$  e  $M_w$  foram aproximadamente iguais a 45.000 e 70.000 g/mol/mol, respectivamente. Estes valores de conversão,  $M_n$  e  $M_w$  foram inferiores aos obtidos nas reações anteriores. Isso pode ser resultante das concentrações muito mais elevadas de MMA, em relação aos testes conduzidos anteriormente.

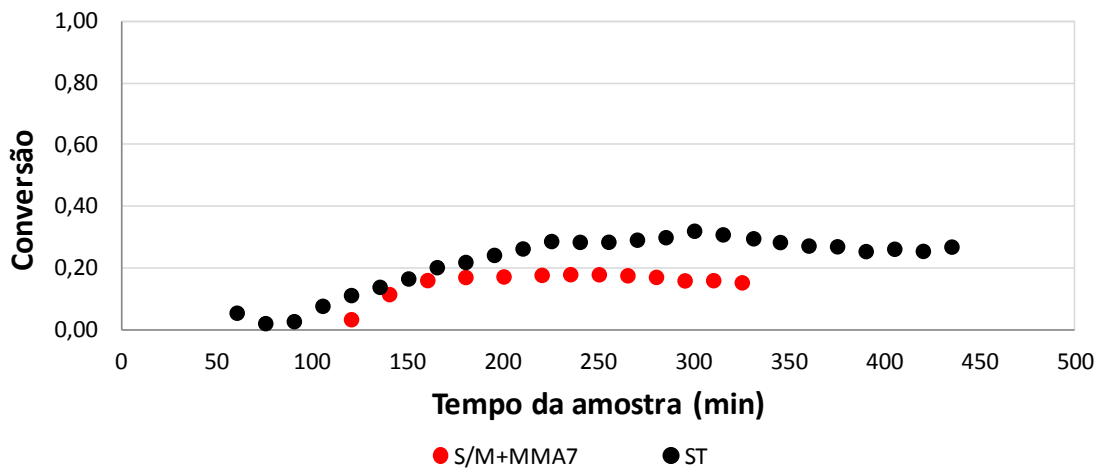


Figura 4.73: Resultados de conversão das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

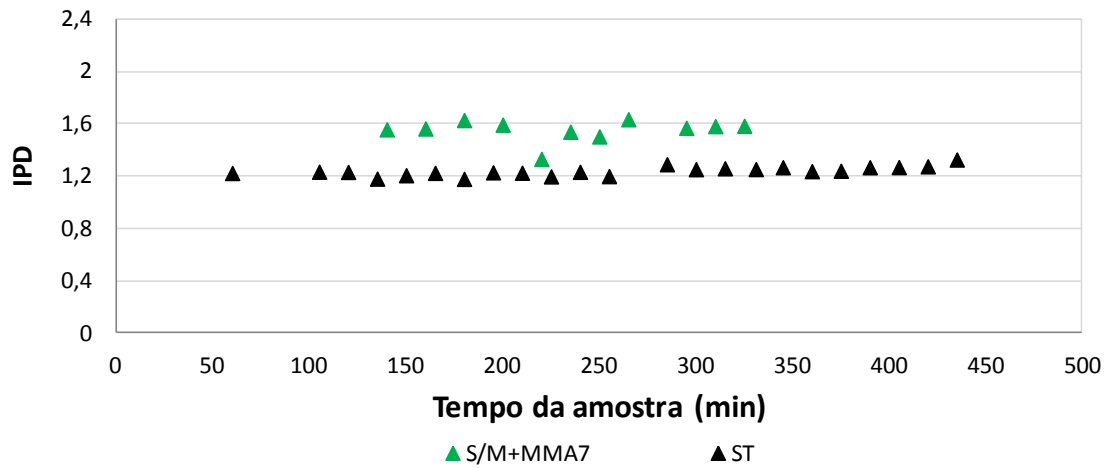


Figura 4.74: Resultados de IPD das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

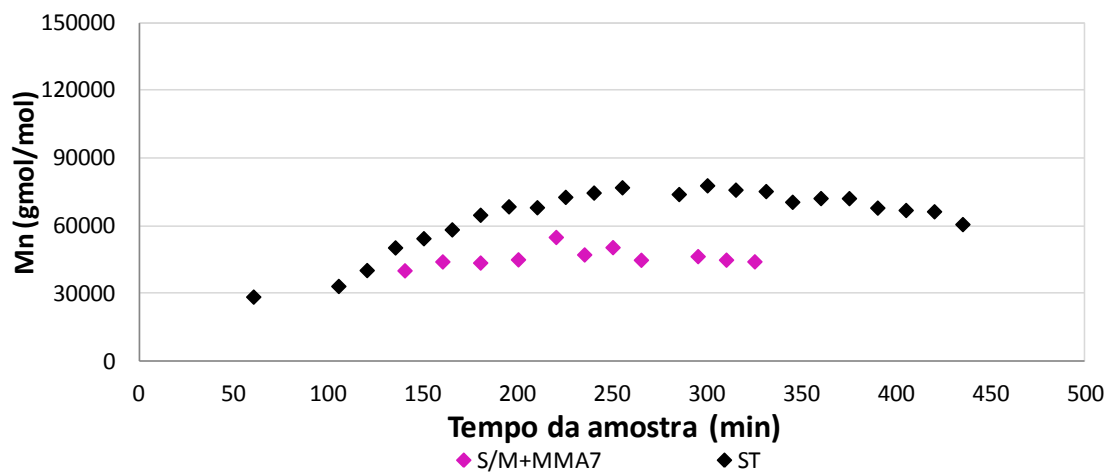


Figura 4.75: Resultados de Mn das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

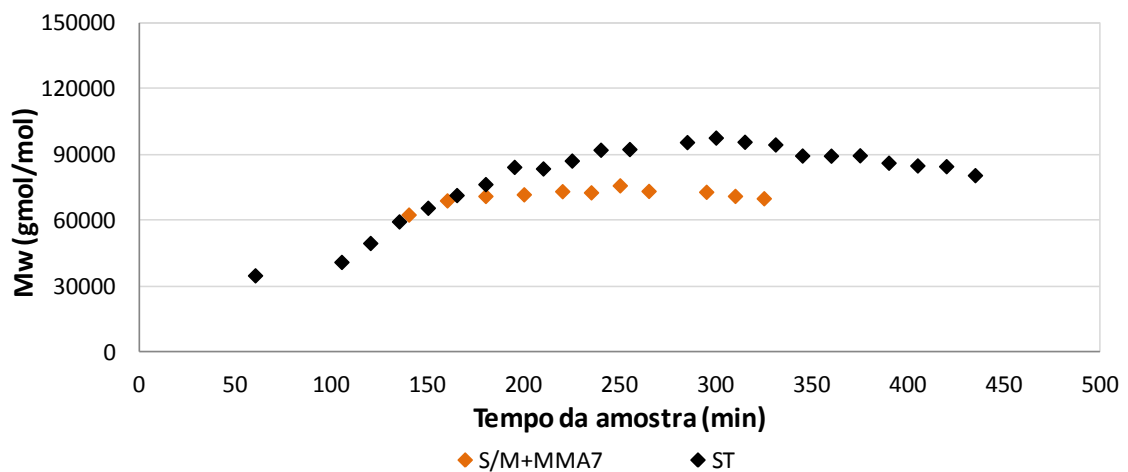


Figura 4.76: Resultados de Mw das reações S/M+MMA7 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

Foi utilizada na reação S/M+MMA8 uma mistura reacional contendo estireno, MMA, BPO e TEMPO na alimentação principal, enquanto na alimentação lateral foi usada uma mistura de MMA e TEMPO. A Figura 4.77 mostra os perfis de tempo de residência com dois estados estacionários. A vazão da alimentação principal não foi modificada, mas a vazão da alimentação lateral foi modificada uma vez durante o experimento. O valor de  $\tau_1$  foi de 120 min, enquanto os valores de  $\tau_2$  variaram entre 120 e 35 min, de maneira que o tempo de residência total ( $\tau_{total}$ ) variou entre 240 e 155 min.

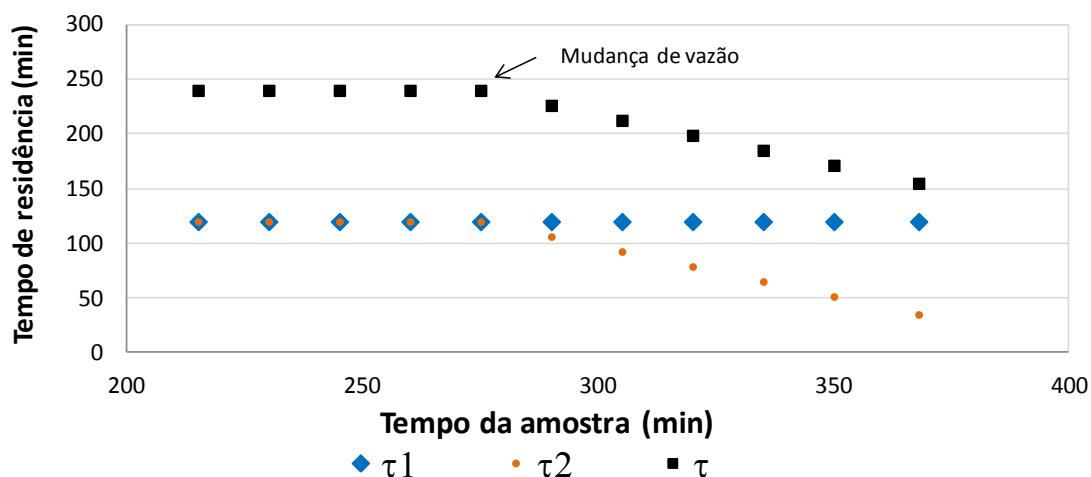


Figura 4.77: Perfil de tempos de residência na reação S/M+MMA8 conduzida em reator tubular (Tabela 4.8).

Os valores de conversão mostrados na Figura 4.78 foram de aproximadamente 25%, para as amostras com um tempo de residência de 240 min, chegando a 35%, aproximadamente, para amostras com tempo de residência de 155 min. Os valores de IPD mostrados na Figura 4.79 começaram em 2,5 e atingiram 1,6 ao final do experimento. As Figuras 4.80 e 4.81 mostra que os valores de  $M_n$  e  $M_w$ , variaram entre 45000 e 50000 gmol/mol, e que os valores de  $M_w$  variaram entre 102000 e 85000 gmol/mol. Os resultados obtidos, comparáveis aos obtidos em reações anteriores conduzidas com concentrações de MMA menores e tempos de residência menores, parecem indicar que a presença do MMA em quantidades expressivas no meio reacional provoca redução das velocidades de reação.

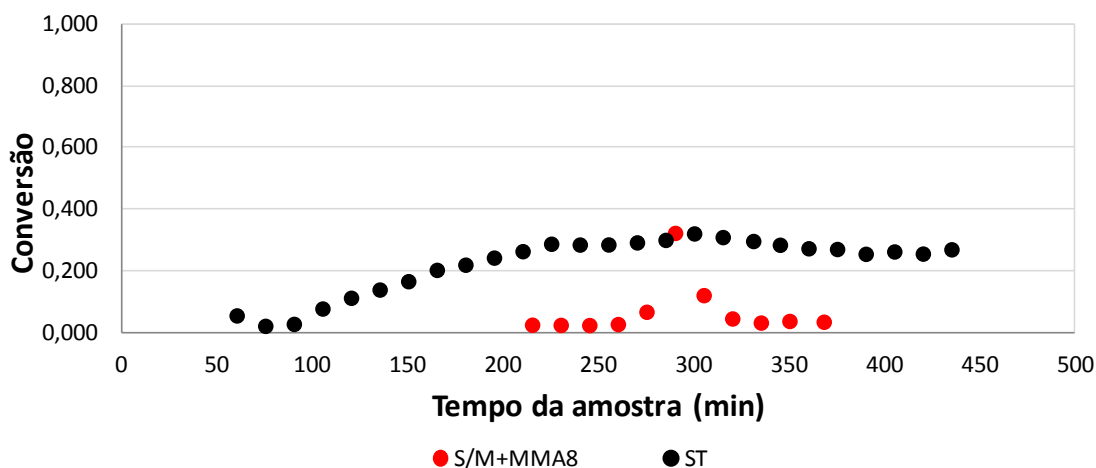


Figura 4.78: Resultados de conversão das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

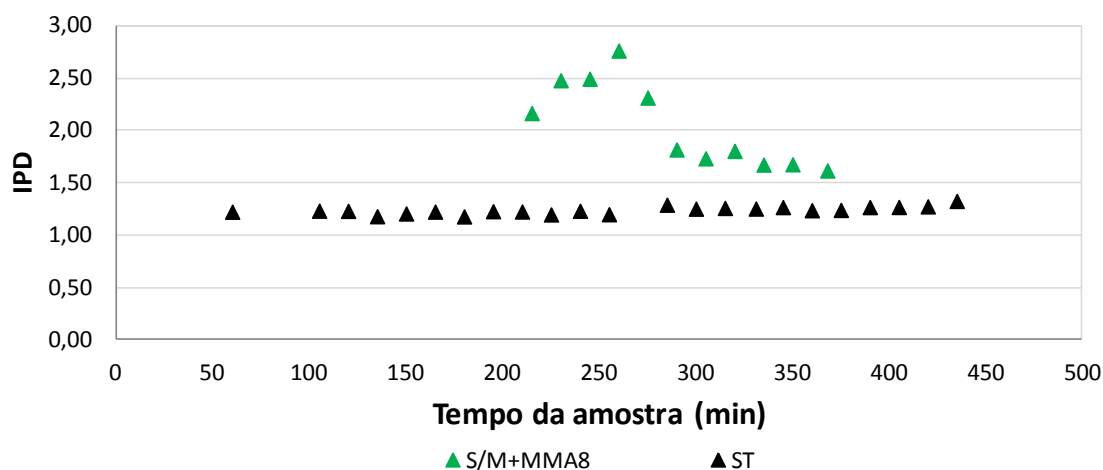


Figura 4.79: Resultados de IPD das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

Como a presença de quantidades menores não afeta muito a dinâmica de reação, tanto na primeira quanto na segunda parte do reator, sugere-se que as razões de reatividade na copolimerização favoreçam o andamento de reação, embora as constantes de propagação para o MMA pareçam ser menores que as do estireno. De qualquer forma, os efeitos causados pela presença de AMS e MMA no meio reacional são distintos.



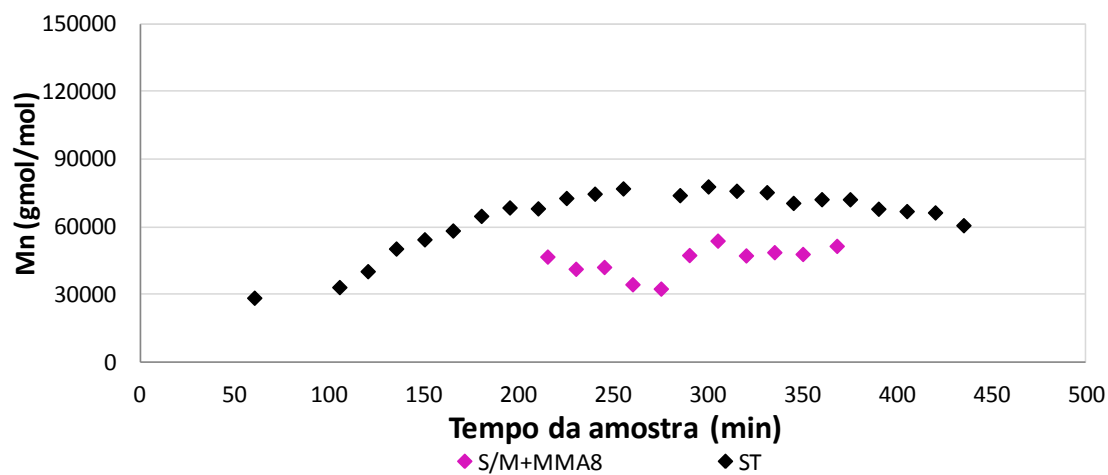


Figura 4.80: Resultados de Mn das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

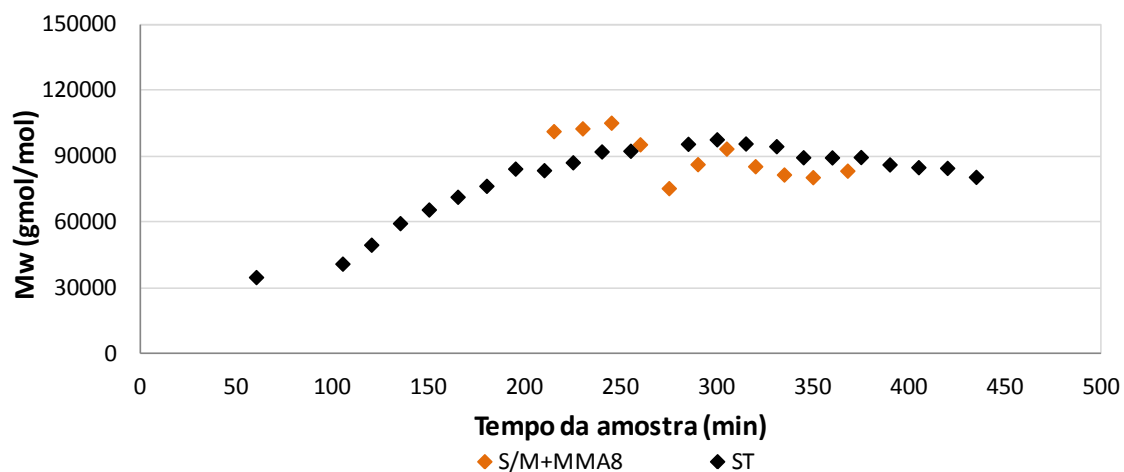


Figura 4.81: Resultados de Mw das reações S/M+MMA8 e ST conduzidas em reator tubular (Tabela 4.8).

As Figuras 4.82 e 4.83 mostra o crescimento linear dos valores Mn e Mw com o aumento da conversão. Isso evidencia o caráter vivo no conjunto de copolimerizações de estireno e MMA apresentada nesta seção.

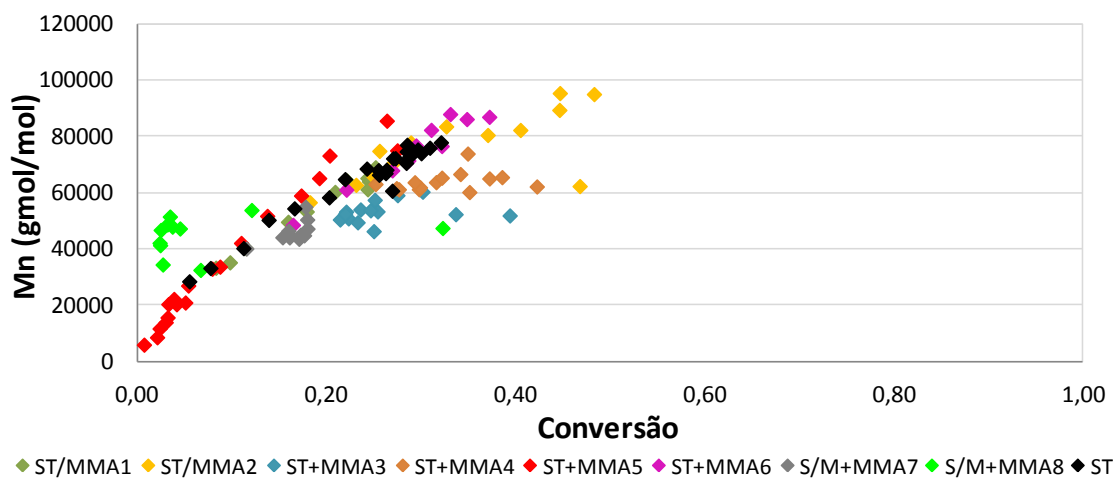


Figura 4.82: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/MMA em reator tubular e da reação ST .

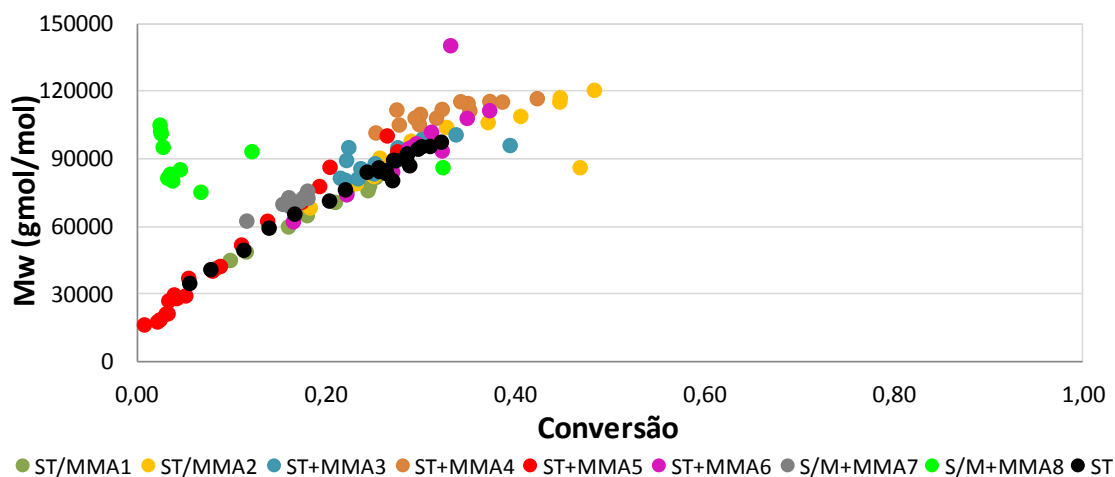


Figura 4.83: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno/MMA em reator tubular e da reação ST .

#### 4.1.4- Análises de FTIR

O objetivo principal das analyses de FTIR foi o de caracterizar de forma simples a possível incorporação de comonômero no polímero final. Apesar das analyses de FTIR não constituírem a comprovação inequívoca da copolimerização, indicam certamente a presença do comonômero na massa polimérica.

As Figuras 4.84, 4.85 e 4.86 referem-se às amostras retiradas das reações ST/AMS1, ST+AMS2 e ST+AMS3 , respectivamente, em diferentes tempos. Todas as amostras apresentam a região característica de ligações C-H presentes no poliestireno,

que se localizam entre 2948 e 3024  $\text{cm}^{-1}$ . Os sinais presentes na região em 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 701  $\text{cm}^{-1}$ , são característicos da deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático, aponta para a incorporação de aromáticos cadeia (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al*, 2004, BLAMURUGAN *et al*, 2004).

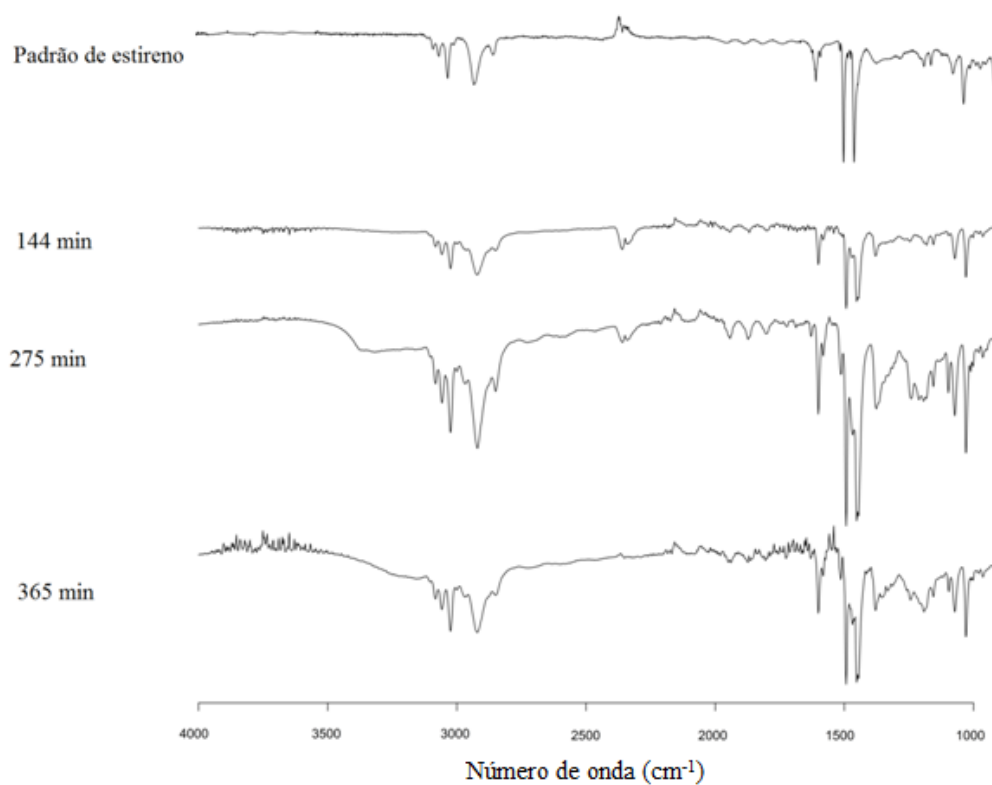


Figura 4.84: Resultados das análises de FTIR da reação ST/AMS1 das amostras 7, 16 e 22.

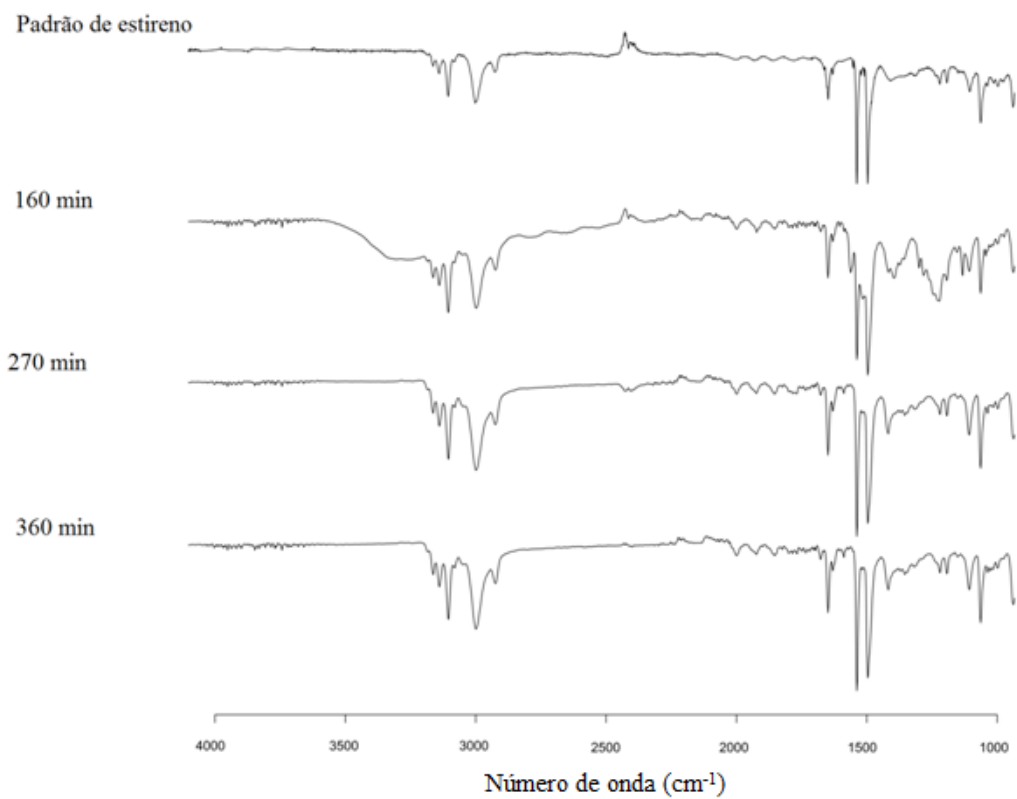


Figura 4.85: Resultados das análises de FTIR da reação ST+AMS2 das amostras 6, 12 e 18.

Somente a análise do FT-IR não nos permitiria atribuir estes sinais à incorporação de estireno ou AMS. Porém, como será visto, a análise conjunta dos dados de FT-IR e RMN permitem afirmar que ocorre a inserção de AMS.

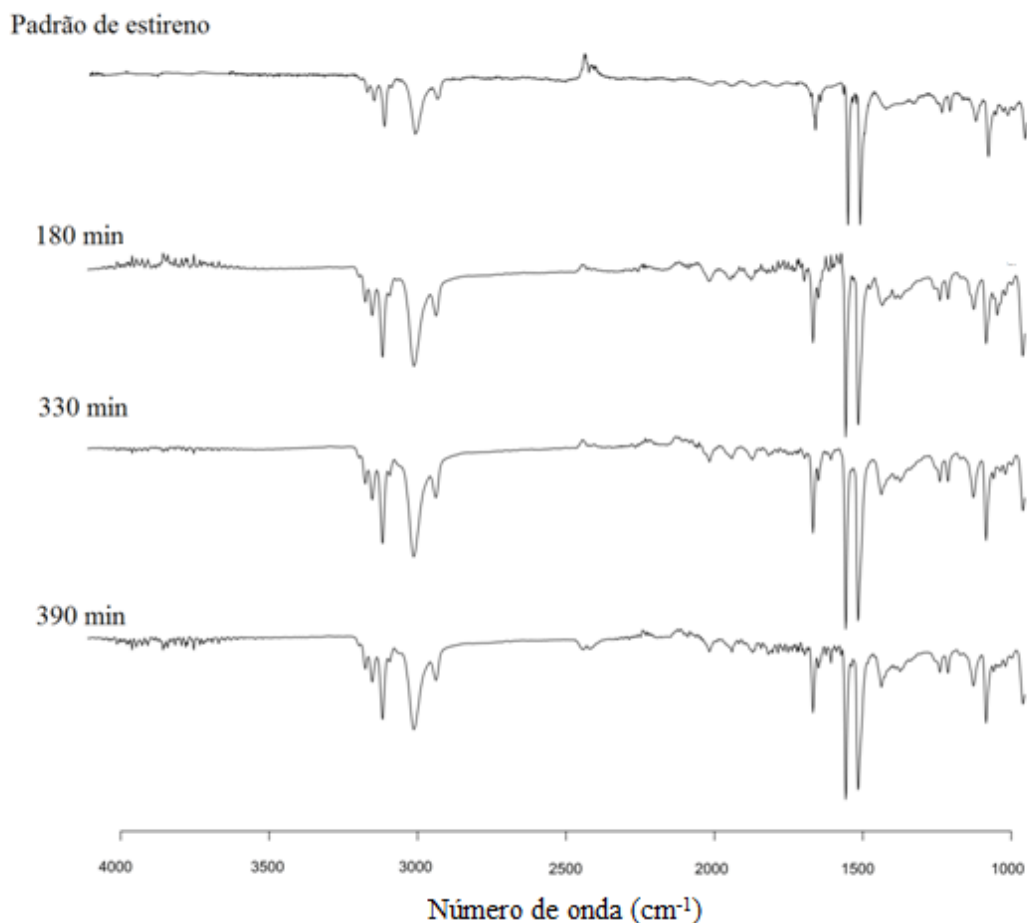


Figura 4.86 : Resultados das análises de FTIR da reação ST+AMS3 das amostras 7, 17 e 21.

A Figura 4.87 refere-se às amostras retiradas das reações ST+MMA4 coletadas em tempos diferentes. A figura apresenta as bandas de absorção típicas da deformação angular simétrica e antissimétrica das metilas, encontradas na região de 1385 e 1453  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; a deformação angular referente aos metilenos, que se localizam em 1484  $\text{cm}^{-1}$ , além da região característica de ligações C-H, presentes no poliestireno, que se localizam entre 2948 e 3024  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 4.87 apresenta espectros de infravermelho característicos de copolímeros de estireno/metacrilato de metila mostram o estiramento da ligação C-O e a deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromatic, que se encontram em 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 701  $\text{cm}^{-1}$ . A presença destas bandas caracteriza a presença do MMA e do estireno na cadeia polimérica. A incorporação do metacrilato de metila ao poliestireno pode ser comprovada ainda pela presença de sinais característicos do estiramento da carbonila em 1760 e 1677  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas na região de 1000 a 1260  $\text{cm}^{-1}$  podem ser explicadas pelo estiramento da ligação C-O do éster. A reação utilizou MMA somente na alimentação lateral e as amostras foram coletadas em

diferentes tempos de reação, mostrando a incorporação paulatina do comonômero nas amostras (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al*, 2004, BLAMURUGAN *et al*, 2004).

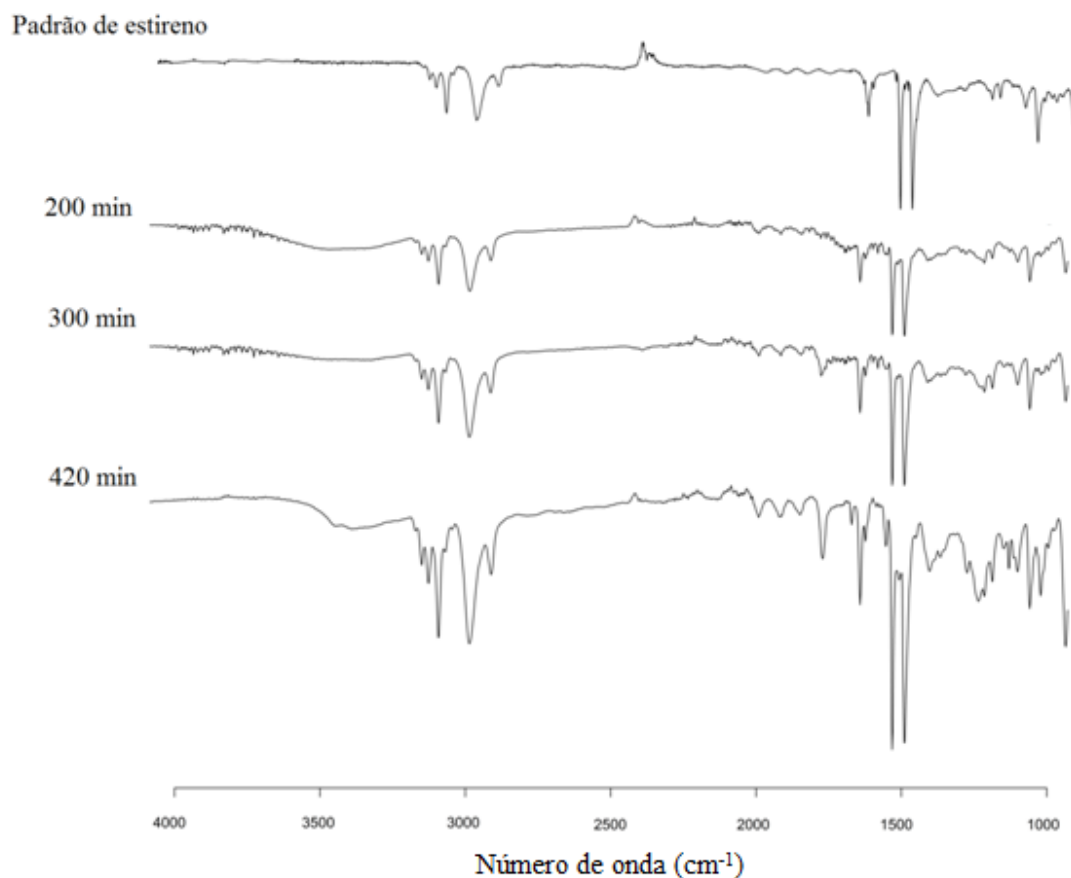
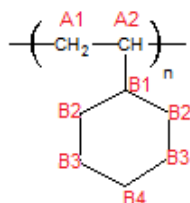


Figura 4.87: Resultados das análises de FTIR da reação ST+MMA4 das amostras 6, 11 e 17.

#### 4.1.5- Análises de RMN

De acordo com a Tabela 4.9, para o poliestireno padrão, os picos referentes aos átomos de carbon do grupo CH<sub>2</sub> (B2, B3 e B4) do anel aromático podem ser encontrados em 125,7 e 128 ppm, enquanto o sinal do carbon do grupo CH (B1) encontra-se em torno de 145,4 ppm. Os picos nas regiões de 40,5 e 43,7 referem-se aos átomos de carbono presentes nos grupos CH (A2) e CH<sub>2</sub> (A1) livres do poliestireno.

Tabela 4.9: Picos característicos dos átomos de carbono do poliestireno em análises de  $^{13}\text{C}$ -RMN (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A1	$\text{CH}_2$	43,7
A2	CH	40,5
B1	CH	145,4
B2/B3	$\text{CH}_2$	128,0
B4	$\text{CH}_2$	125,7

A Figura 4.88 mostra a análise de RMN de uma amostra de poliestireno (amostra 5) e o espectro mostra a formação característica de poliestireno atático. A formação atática é a usual em polímeros obtidos por intermédio de reações radiculares, que são inespecíficas quanto à geometria.

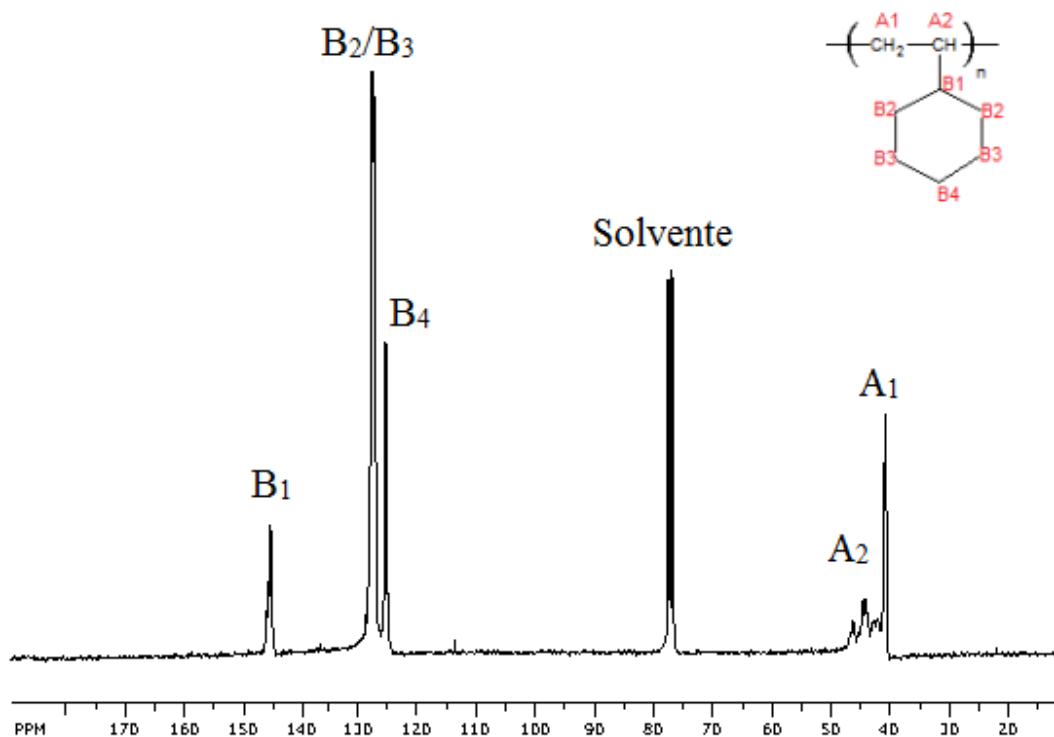
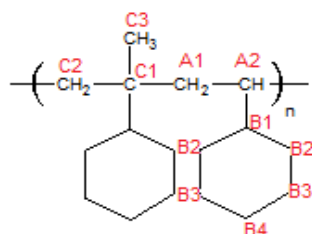


Figura 4.88: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poliestireno puro (amostra 5 do experimento ST1).

O desdobramento presente na região de A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> em vários picos indica a formação de diferentes díades geométricas, já que os carbonos B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> e B<sub>4</sub> são menos sensíveis ao arranjo geométrica das ligações da cadeia principal. A confirmação de uma estrutura atática mostra que a presença do nitróxido não induz a ocorrência de uma forma preferencial para a incorporação do estireno à cadeia polimérica.

De acordo com a Tabela 4.10, os sinais que identificam carbon do grupo a porção de poli(alfa-metilestireno) do produto incluem picos na região de 40-45 ppm para o carbono do grupo CH<sub>2</sub> (C2). Estes sinais se sobrepõem aos sinais do carbono dos grupos CH (A2) e CH<sub>2</sub> (A1) livres do poliestireno. Desta forma, o sinal que pode diferenciar os monômeros utilizados nas reações é o que se refere ao carbono da metila (C3) do alfa-metilestireno. (BRANDOLINI & HILLS, 2000).

Tabela 4.10: Picos característicos dos átomos de carbono do poli(estireno-co-alfa-metilestireno) em análises de <sup>13</sup>C-RMN  
(BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A1	CH <sub>2</sub>	43,7
A2	CH	40,5
B1	CH	145,4
B2/B3	CH <sub>2</sub>	128,0
B4	CH <sub>2</sub>	125,7
C1	C	54-64
C2	CH <sub>2</sub>	40-45
C3	CH <sub>3</sub>	24-34

Nas Figuras 4.89 e 4.90 apresentam-se os espectros de <sup>13</sup>C-RMN referentes às amostras dos produtos das reações de copolimerização estireno / alfa-metilestireno. A incorporação do comonômero alfa-metilestireno pode ser comprovada por muitas razões, como a presença de sinais em 21 / 22 ppm relativos à metila (C3). Observa-se que os espectros das duas amostras analisadas nas Figuras 4.89 e 4.90 são muito



parecidos entre si e muito diferentes do espectro do poliestireno, reforçando a boa reprodutibilidade e confirmando a incorporação de AMS. A composição total de AMS pode ser escrita na forma:

$$\% AMS = \frac{\% AMS_{bloco} \times x_{bloco}}{x_{estireno} + x_{bloco}} \quad \text{mas,} \quad \% AMS = \frac{2\phi}{2-\phi} \times 100$$

$x_{estireno}$  pode ser estimado de Figura 4.83 como igual a cerca de 10%. Como a conversão global foi de cerca de 20%, é possível admitir que a conversão nos blocos de AMS foi de 10%. Dessa maneira,

$$\% AMS_{bloco} = \frac{1}{2} \% AMS = \frac{\phi}{2-\phi} \times 100 \quad \text{onde} \quad \phi = \frac{R_3 + R_5}{R_3 + R_4 + R_5}$$

A Figura 4.89 mostra o espectro obtido da amostra 17 da reação ST/AMS1 que utilizou uma mistura de estireno e AMS na alimentação principal e não utilizou alimentação lateral. Alguns picos (\*) evidenciam a presença de resíduo de AMS, na forma de monômero (NOGUEIRA & TAVARES, 2003). As regiões  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  mostram a formação de copolímero por causa da desorganização e alargamento dos picos do poliestireno, indicando a formação de díades de estireno e AMS (NOGUEIRA & TAVARES, 2003). Os sinais da região  $R_5$  indicam a presença inequívoca do grupo  $CH_2$  proveniente do AMS. Isso comprova a incorporação do AMS à cadeia polimérica. De forma similar, os sinais na região  $R_3$  indicam a presença inequívoca do átomo quaternário do carbono proveniente do AMS. Para um cálculo aproximado da porcentagem de AMS incorporado ao polímero, pode-se comparar as regiões  $R_3$ ,  $R_4$  e  $R_5$ . O cálculo mostra uma incorporação muito expressiva de aproximadamente, 59% em mol de AMS do copolímero.

Quanto à organização dos meros na cadeia polimérica, o espectro mostra uma configuração atática e com formação aleatória de AMS, porém com seqüências não muito longas. Isso pode ser conculído da estrutura larga e mal definida dos picos (por conta do desdobramento associado à formação de múltiplas díades), indicando  $\phi$  a multiplicidade de arranjos locais de incorporação (NOGUEIRA & TAVARES, 2003).

Esse resultado mostra que, apesar da presença do AMS na etapa de iniciação reduzir a reatividade do sistema, ainda assim é possível incorporá-lo à cadeia polimérica em quantidades apreciáveis em um sistema mediado por nitróxido.

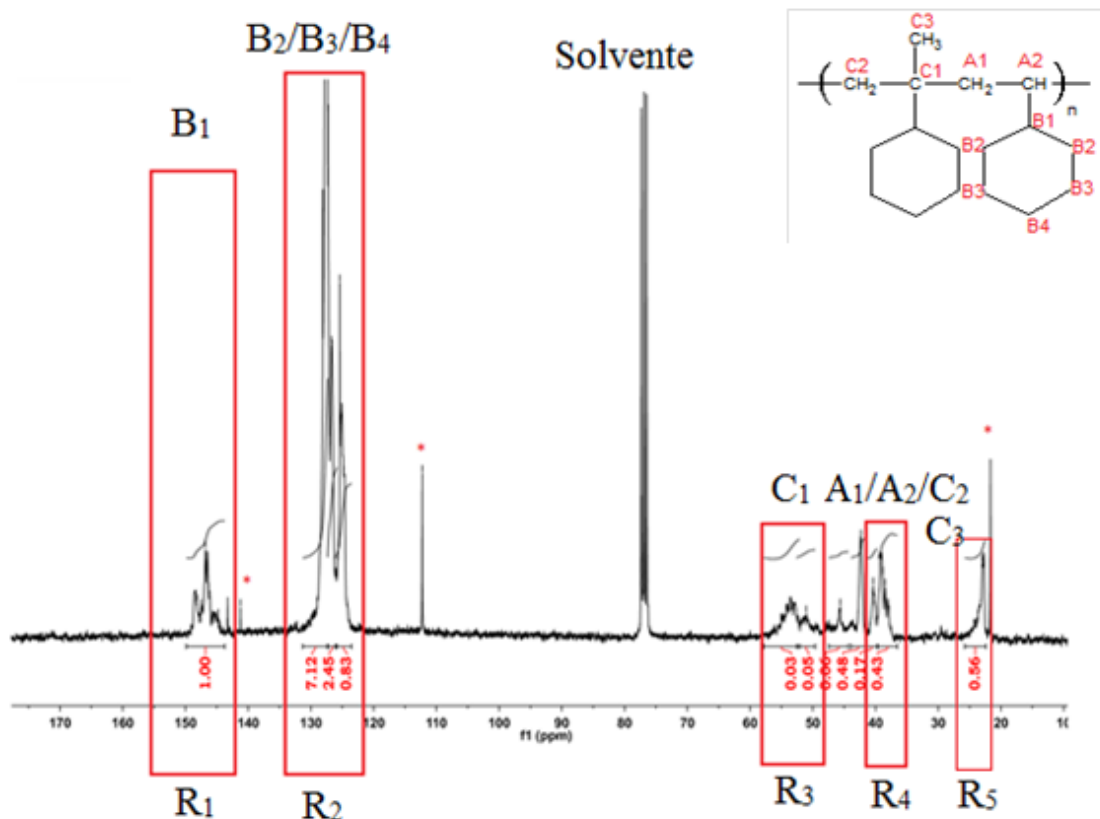


Figura 4.89: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-alfametilestireno) da reação ST/AMS1(amostra 17).

Os espectros da amostra 17 da reação ST+AMS2, que introduziu AMS pela corrente de alimentação lateral, estão apresentados na Figura 4.90. A reação utilizou uma mistura de reacional contendo estireno na alimentação principal e AMS pode ser, somente na entrada lateral. As regiões R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> comprovam a formação de poliestireno. A presença de resíduo de AMS, identificada pelos picos marcados (\*). Os sinais presentes nas regiões R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub> mostram a incorporação inequívoca de AMS à cadeia polimérica, embora em menor quantidade que na amostra anterior. A menor quantidade de AMS incorporado (equivalente a 17% em base molar) deve-se à alimentação lateral e formação inicial de grandes blocos de estireno. Com isso, o polímero formado possui

uma estrutura em bloco, sendo um bloco formado somente de estireno, seguido de um segundo bloco formado por estireno e AMS.

Portanto, pode-se concluir que o conteúdo de AMS no bloco formado na reação ST+AMS2 foi similar ao conteúdo de AMS no produto foi similar ao conteúdo de AMS no produto da reação ST/AMS1. Vê-se que o problema principal da incorporação de AMS parece estar relacionado à etapa de iniciação da cadeia.

Os sinais presentes nas regiões R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>5</sub> mostram que o polímero possui uma estrutura atática por causa dos picos largos e mal resolvidos, reforçando que a presença do nitróxido não induz uma estrutura preferencial para adição dos meros à cadeia. Fica claro que o processo em reator tubular com a utilização de uma alimentação lateral foi capaz de produzir copolímeros com estrutura em bloco a partir de uma única etapa reacional.

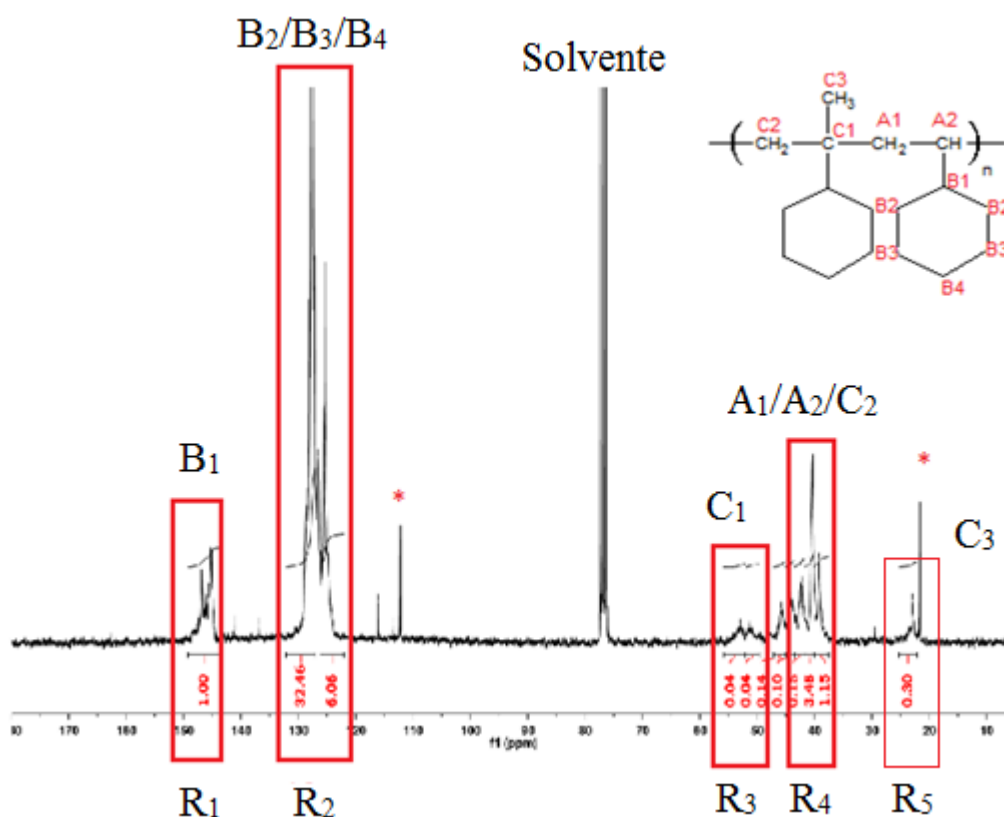
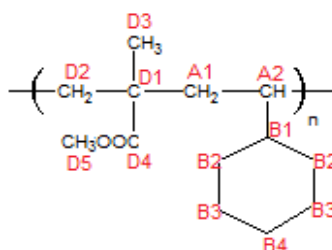


Figura 4.90: Espectro de <sup>13</sup>C -RMN de poli(estireno-co-alfametilestireno) da reação ST+AMS2 (amostra 17).

Na Tabela 4.11 estão relacionados os picos característicos da fração de poli(metacrilato de metila) dos copolímeros produzidos em estireno. Destaca-se a presença do grupamento metila (D3), que apresenta sinal em 18.1 e 16.4, e do

grupamento carbonila, com picos na região de 177.5 ppm (BRANDOLINI & HILLS, 2000). O comonômero metacrilato de metila pode ser facilmente localizado nos espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

Tabela 4.11: Picos característicos dos átomos de carbono do poli(estireno / metacrilato de metila) (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A1	$\text{CH}_2$	43,7
A2	CH	40,5
B1	CH	145,4
B2/B3	$\text{CH}_2$	128,0
B4	$\text{CH}_2$	125,7
D1	C	54,6
D2	$\text{CH}_3$	44,5
D3	C=O	18,1 / 16,4
D4	O-CH3	177,5
D5		51,4

O espectro mostrado na Figura 4.91 foi obtido a partir da amostra 13 da reação ST/MMA2, mostrando a presença de algum resíduo de MMA (\*), e a formação de um copolímero de estireno e MMA identificado pela presença dos picos característicos do PMMA e pelo alargamento dos picos característicos do poliestireno. Os sinais das regiões  $R_1$ ,  $R_4$  e  $R_6$  comprovam a presença inequívoca do MMA na estrutura do copolímero. Os picos nas regiões  $R_2$  e  $R_3$  mostram a formação de blocos de poliestireno, por causa da mudança relativamente pequena dos picos originais do poliestireno. A estrutura do polímero é atática e a distribuição parece apresentar blocos de estireno e de MMA, embora o MMA não forme blocos muito longos. A composição do MMA pode ser calculada na forma:

$$\%MMA = \frac{2\phi}{5-3\phi} \times 100 \quad \text{onde} \quad \phi = \frac{R_1 + R_4 + R_6}{R_1 + R_4 + R_5 + R_6}$$

Portanto, o conteúdo de MMA em base na resina obtida na reação ST/MMA2 (Figura 4.84) é igual a 45%

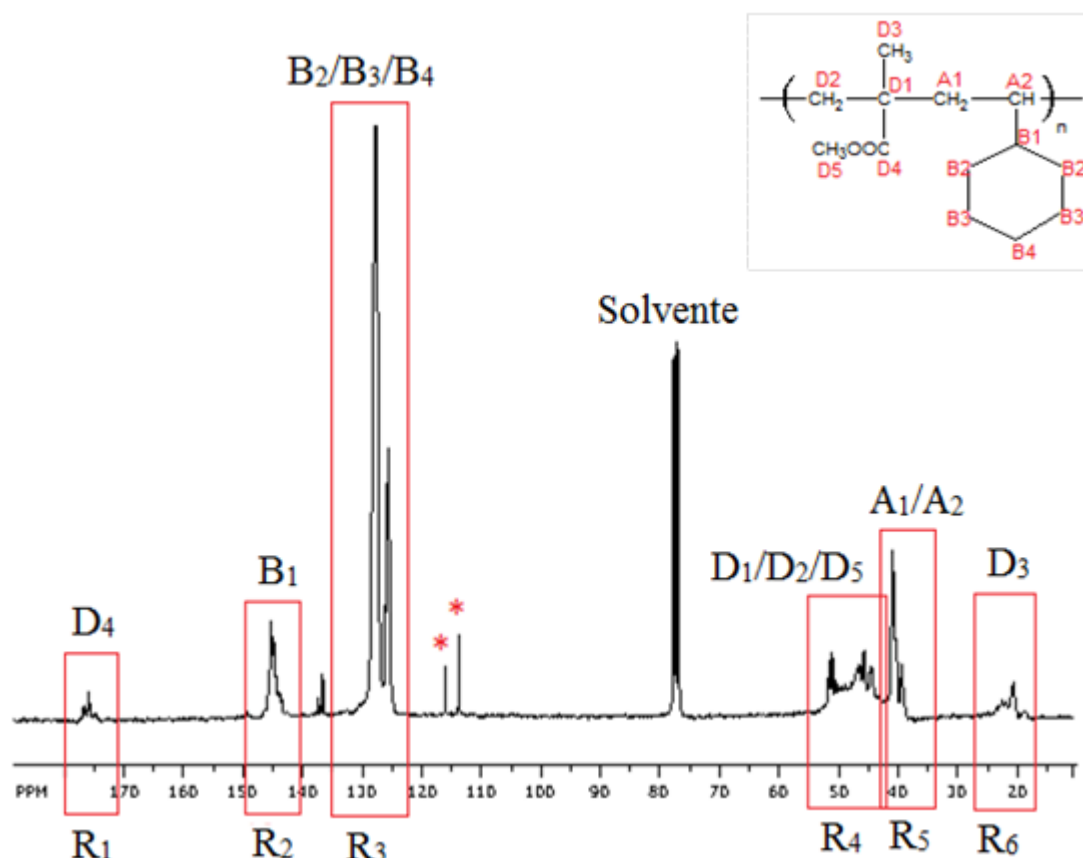


Figura 4.91: Espectro de <sup>13</sup>C - RMN de poli(estireno-co-metacrilato de metila) da reação ST/MMA2 (amostra 13).

O espectro mostrado na Figura 4.92 foi obtido a partir da amostra 23 da reação ST+MMA5. Novamente, os picos nas regiões R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> e R<sub>6</sub> comprovam de forma inequívoca a incorporação de MMA à cadeia polimérica, formando assim um copolímero de estireno e MMA. Os picos da região R<sub>6</sub> identificam o grupo metila do MMA e seu desdobramento bem definido aponta para a formação de estruturas aleatórias. Como a reação ST+MMA5 utilizou a alimentação de MMA somente pela entrada lateral do reator, a primeira parte do reator produziu somente um polímero de estireno e toda a incorporação de MMA ocorreu na segunda parte do reator. Com isso, o polímero produzido possui uma estrutura em bloco, sendo um bloco composto somente de estireno e um segundo bloco composto de estireno e MMA. Por isso também, o conteúdo global de MMA é menor, quando comparado ao conteúdo de

MMA de amostra analisada na Figura 4.84. O conteúdo estimado de MMA no copolímero do presente caso é igual a 38%, indicando que o bloco de copolímero tem conteúdo superior e similar ao da amostra produzida com MMA na alimentação.

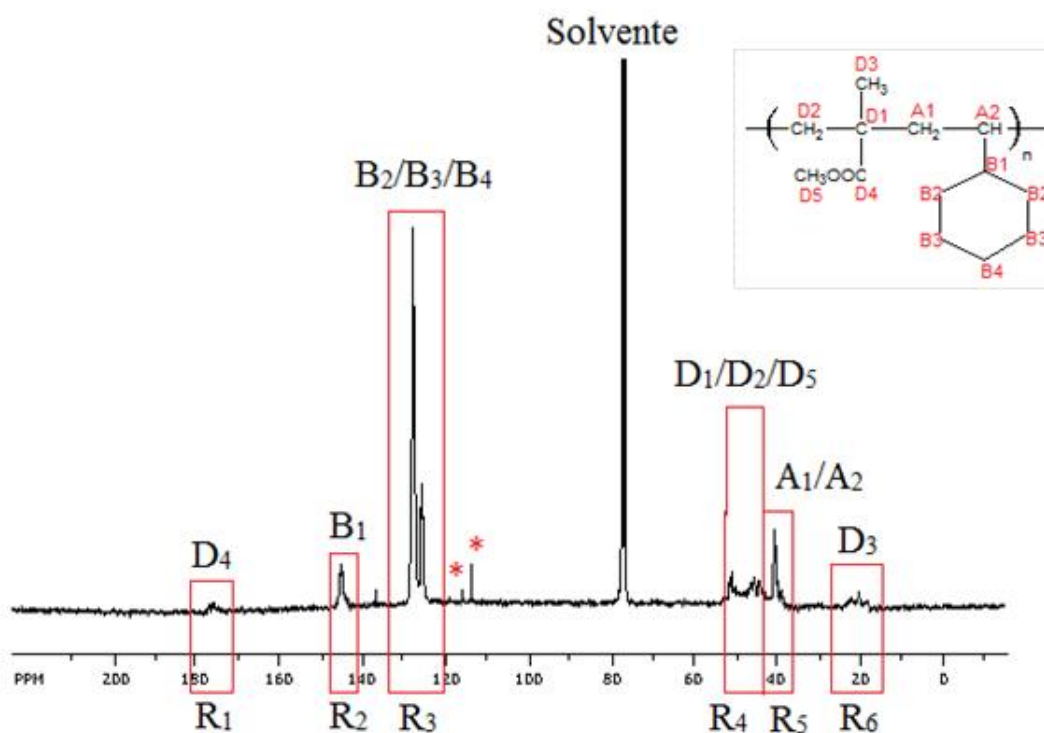


Figura 4.92: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-metacrilato de metila) da reação ST+MMA5 (amostra 23).

## 4.2 – Reações de Polimerização Utilizando uma Mistura de BPO e TBEC como Iniciadores

As reações conduzidas e relatadas nas seções anteriores não alcançaram valores de conversão muito altos, o que é comum em processos NMP. As polimerizações mediadas por nitróxido resultam em conversões baixas, sendo esta uma das dificuldades da técnica como proposta de processo industrial (VIEIRA, 2013). Alguns resultados da literatura (MALERE, 2011) mostram que a adição de uma mistura de iniciadores ao sistema de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido, utilizando apenas estireno e conduzida em batelada, resultam em valores maiores de conversão e IPD menores que os obtidos utilizando apenas um iniciador.

Esta seção apresenta os resultados de um planejamento experimental conduzido para avaliar reações de polimerização de estireno, de estireno com AMS e de estireno com MMA, na presença de TEMPO, iniciador e conduzidas em reator tubular com alimentação lateral. Algumas reações utilizaram como iniciador somente BPO e outras utilizaram uma mistura de BPO e TBEC. O objetivo foi comparar de forma sistemática os resultados obtidos com dois sistemas e todas as condições experimentais estão descritas na Tabela 3.3.

As reações discutidos na presença seção, foram realizadas com uso de perfil de tempo de residências que apresentava dois estados estacionários, frequentemente com aplicação uma alimentação lateral de comonômero. Esse procedimento teve objetivo principal de investigar a influência de uma faixa maior de tempos de residência sobre os valores de conversão, IPD, Mn e Mw. Algumas amostras não resultaram em massa suficiente de polímero após a secagem para a realização de análises de GPC, FTIR e RMN; por isso, algumas tabelas não apresentam todos os valores relacionados a essas análises.

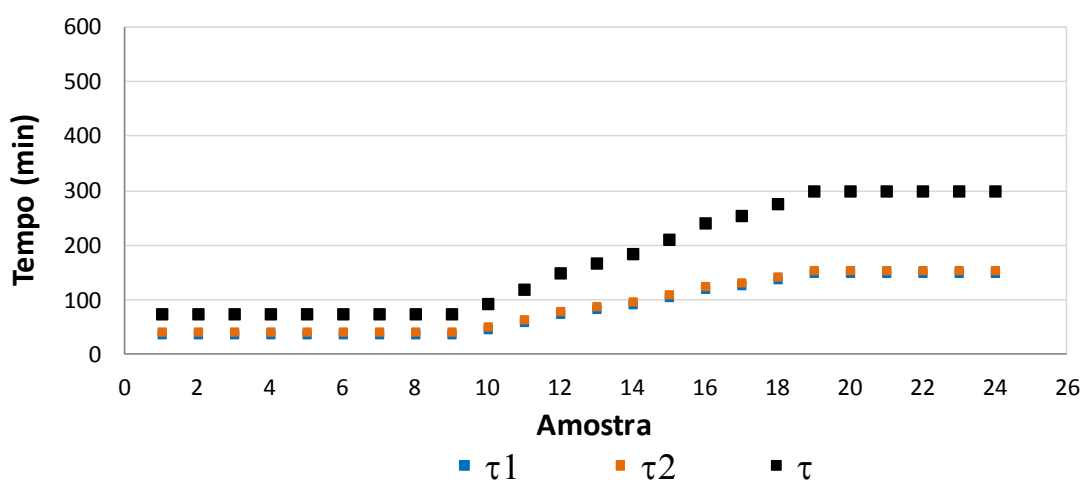
#### 4.2.1- Reações de Teste

Com o objetivo de testar o uso da mistura de iniciadores em reações conduzidas em reator tubular e simultaneamente não comprometer a segurança operacional do sistema, foi realizada uma reação de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido de estireno utilizando uma mistura de BPO e TBEC como iniciadores (TESTE1). A mistura reacional foi composta de estireno, tolueno (solvente), BPO, TBEC e TEMPO. O perfil de tempos de residência apresentava dois estados estacionários e somente a alimentação principal foi utilizada nesse experiment. As concentrações de reagentes estão descritas na Tabela 4.12. O uso de solvente foi proposto para minimizar o risco de descontrole reacional e entupimento do reator.

Tabela 4.12: Condições experimentais das reações TESTE1 e TESTE2.

	Alimentação Principal					Alimentação Lateral	
	Estireno	Tolueno	BPO	TEMPO	TBEC	MMA	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L		mol/L	mol/L
<b>TESTE1</b>	4,10	4,64	0,0020	0,0032	0,0020	*	*
<b>TESTE2</b>	4,10	4,64	0,0020	0,0031	0,0020	8,54	0,0033

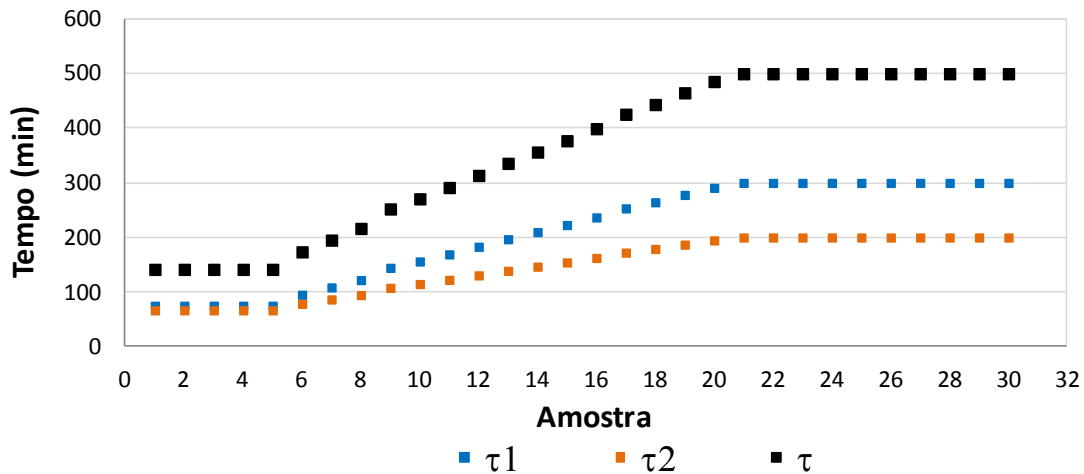
A segunda reação de teste foi conduzida como uma copolimerização de estireno e MMA e utilizou também uma mistura de iniciadores BPO e TBEC (TESTE2). A mistura reacional da alimentação principal utilizou estireno, tolueno (solvente), BPO, TBEC e TEMPO. A entrada lateral foi alimentada por uma mistura de MMA e TEMPO. Na reação TESTE1 ocorreu somente a polimerização do estireno durante todo o tempo de residência do reator. Na reação TESTE2 foram usadas duas etapas de reação. Na primeira parte do reator (antes da alimentação lateral) ocorreu a polimerização do estireno durante o tempo de residência  $\tau_1$ , enquanto na segunda parte do reator (após a entrada lateral), com a presença de comonômero no interior do reator, ocorreu a copolimerização de estireno e MMA durante o tempo de residência  $\tau_2$ . As reações foram conduzidas com o tempo  $\tau_1$  da reação TESTE2 igual ao tempo  $\tau_{total}$  da reação TESTE1. Assim foi possível comparar as amostras com o mesmo tempo de homopolimerização do estireno e verificar mais diretamente a influência da fase de copolimerização sobre a etapa de propagação da cadeia polimérica.



Figuras 4.93: Perfil de tempos de residência da reação TESTE1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).

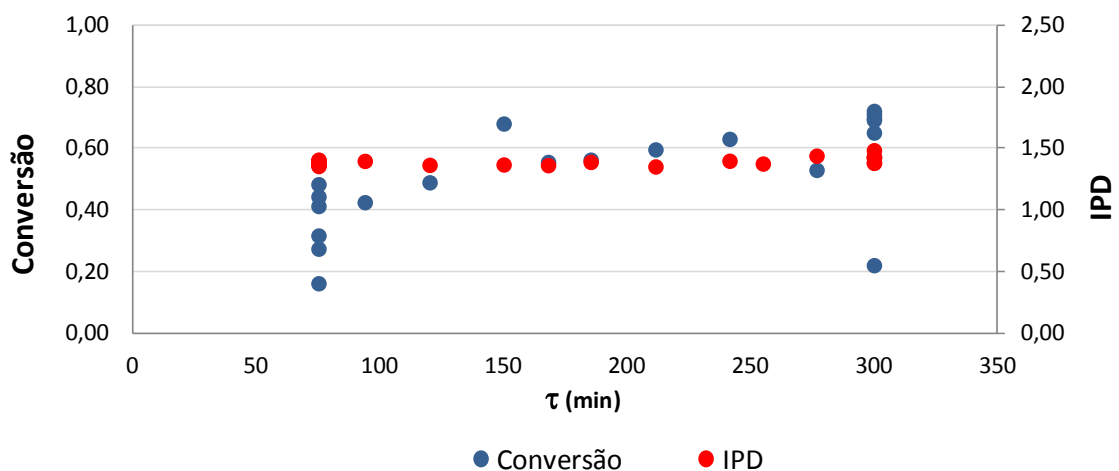
As Figuras 4.93 e 4.94 mostram os perfis de tempo de residência das reações TESTE1 e TESTE2 e mostram que os tempos de residência da etapa que continha somente estireno como monômero no meio reacional foram. Na reação TESTE2 o tempo de residência da etapa que apresentava MMA no meio reacional foi igual  $\tau_2$ .



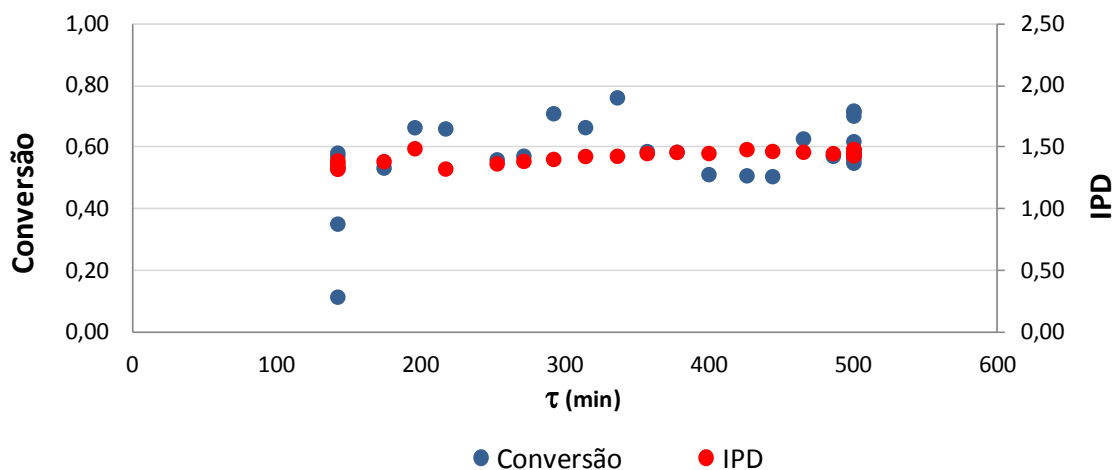


Figuras 4.94: Perfil de tempos de residência da reação TESTE2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).

Os valores de conversão e IPD apresentados nas Figuras 4.95 e 4.96 mostram que a reação TESTE1 resultou em valores de conversão de até 40% e que a reação TESTE2 resultou em valores máximos similares. No início, as conversões foram bem mais altas na reação TESTE2, indicando claramente que a reação avança na presença de MMA. Portanto, a presença de comonômero MMA e da mistura de iniciadores não inibiu a reação. Os valores de IPD se mantiveram constantes e próximos a 1,4 para ambas as reações. Esses valores, principalmente na presença de comonômero, foram menores que os obtidos nas reações conduzidas apenas com BPO como iniciador. Além disso, os valores de conversão foram expressivamente maiores que os obtidos em sistemas que continham apenas BPO como iniciador. Isso já poderia ser esperado por causa da maior quantidade de iniciador usada.

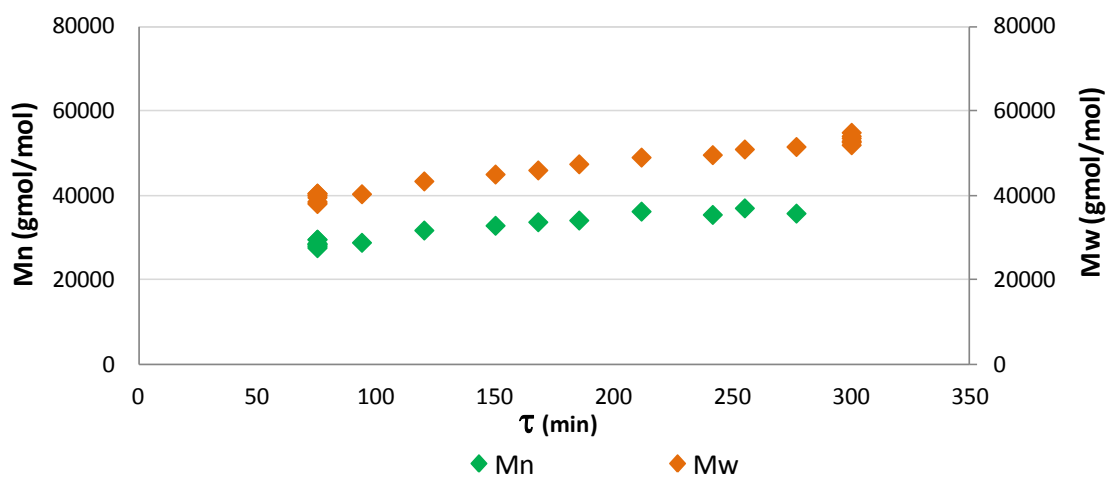


Figuras 4.95: Resultados de conversão e IPD da reação TESTE1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).

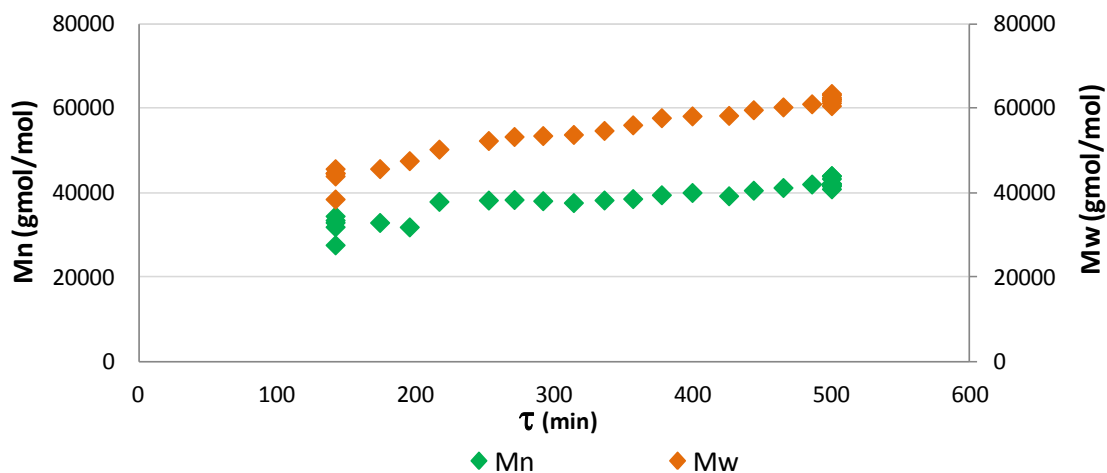


Figuras 4.96: Resultados de conversão e IPD da reação TESTE2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).

As Figura 4.97 e 4.98 mostram os valores de Mn e Mw obtidos em ambas as Comparando amostras com o mesmo tempo de residência de homopolimerização, observa-se na reação TESTE2 um aumento das massas molares (ou seja um crescimento da cadeia polimérica) comprovando que a reação avança na presença do comonômero. Portanto, mostra-se uma vez mais que a presença do MMA não inibe o avanço da reação, sendo plausível admitir que o MMA é incorporado à cadeia polimérica.

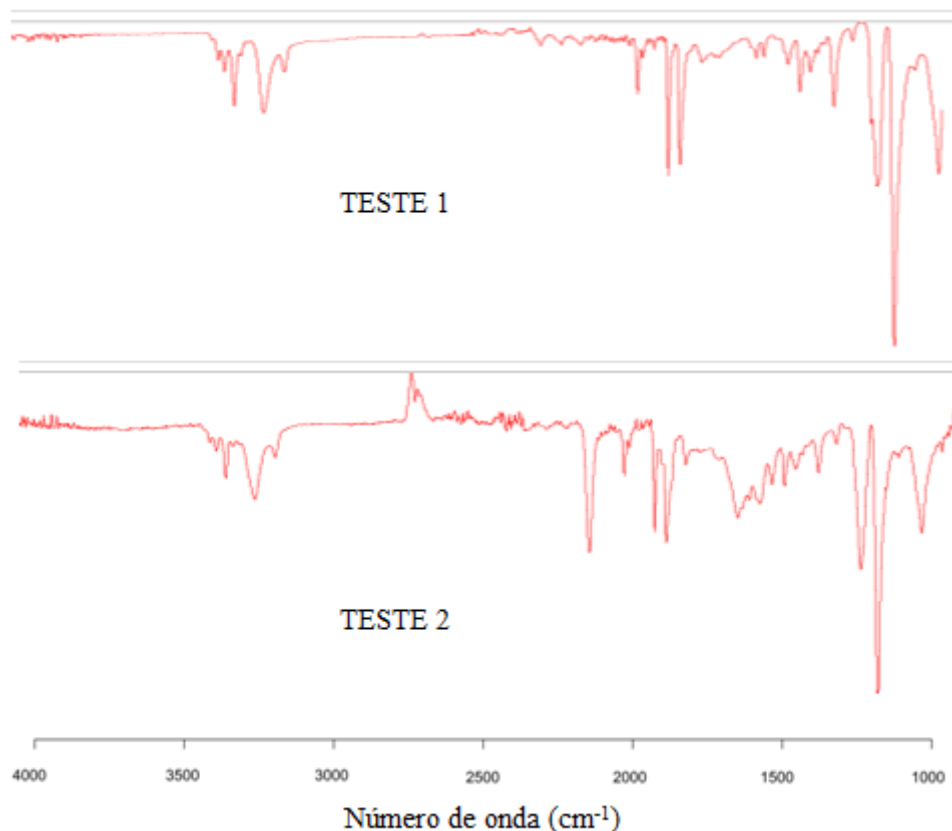


Figuras 4.97: Resultados de Mn e Mw da reação TESTE1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).



Figuras 4.98: Resultados de Mn e Mw da reação TESTE2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.12).

A Figura 4.99 mostra uma evidente diferença entre os espectros de FTIR de amostras obtidas nas reações TESTE1 e TESTE2. Comparando os espectros, o aparecimento do pico na região de  $1500-1900\text{ cm}^{-1}$  na amostra da reação TESTE2 (Figura 4.99) aponta para a presença da carbonila no polímero produzido e indica a incorporação de MMA no polímero sintetizado. A incorporação de MMA ao poliestireno pode ser comprovada pela presença de sinais característicos do estiramento da carbonila em  $1760 / 1677\text{ cm}^{-1}$  enquanto as bandas na região de  $1000\text{ a }1260\text{ cm}^{-1}$  podem ser explicadas pelo estiramento da ligação C-O do éster (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al*, 2004, BLAMURUGAN *et al*, 2004). Esse resultado tem uma importância grande porque indica a possibilidade de sintetizar copolímeros em bloco com conversão apreciável e baixos valores de IPD na forma proposta pelo presente trabalho. Ressalta-se também que as reações não comprometeram a segurança de operação do reator.



Figuras 4.99: Resultados das análises de FTIR da reação TESTE1 e TESTE2

#### 4.2.2- Reações com Estireno

Nesta seção apresenta-se uma a discussão sobre os resultados das reações que utilizaram somente estireno como monômero. Esse grupo de reações inclui uma reação conduzida em batelada, uma reação que utilizou somente BPO como iniciador, uma reação que utilizou somente TBEC como iniciador e quatro reações que utilizaram misturas de BPO e TBEC como iniciadores e com diferentes razões [TEMPO]/[INICIADOR]. A Tabela 4.13 mostra as concentrações de reagentes utilizadas nas diferentes reações. A reação em batelada teve amostras coletadas entre 60 e 360 min, na forma descrita na Tabela 4.14. As reações conduzidas em reator tubular utilizaram somente a alimentação principal e apresentaram perfis de tempos de residência com dois estados estacionários.

Tabela 4.13: Condições experimentais das reações de homopolimerização de estireno conduzidas com misturas de iniciadores.

Alimentação Principal					
	Estireno	Tolueno	BPO	TEMPO	TBEC
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
<b>BAT2</b>	6,57	1,86	0,0044	0,0080	0,0053
<b>ST 1</b>	6,57	1,86	0,0050	0,0080	*
<b>ST 2</b>	6,57	1,86	*	0,0077	0,0051
<b>ST 3</b>	6,57	1,86	0,0050	0,0080	0,0027
<b>ST 4</b>	6,57	1,86	0,0050	0,0080	0,0053
<b>ST 5</b>	6,57	1,86	0,0050	0,0240	0,0053
<b>ST 6</b>	6,57	1,86	0,0050	0,0161	0,0053

Tabela 4.14: Tempos de amostragem na reação em batelada BAT2.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
	Tempo de coleta em min					
P-BAT	60	90	120	150	240	360

A Figura 4.100 mostra o perfil de tempos de residência usados nas diferentes reações. Inicialmente, foi definida uma vazão; quando foi atingido o estado estacionário, a vazão foi modificada. Novamente, esse modo de operar a vazão do reator permite observar o comportamento dos perfis de conversão, IPD,  $M_n$  e  $M_w$  para diferentes tempos de polimerização em um único experimento.

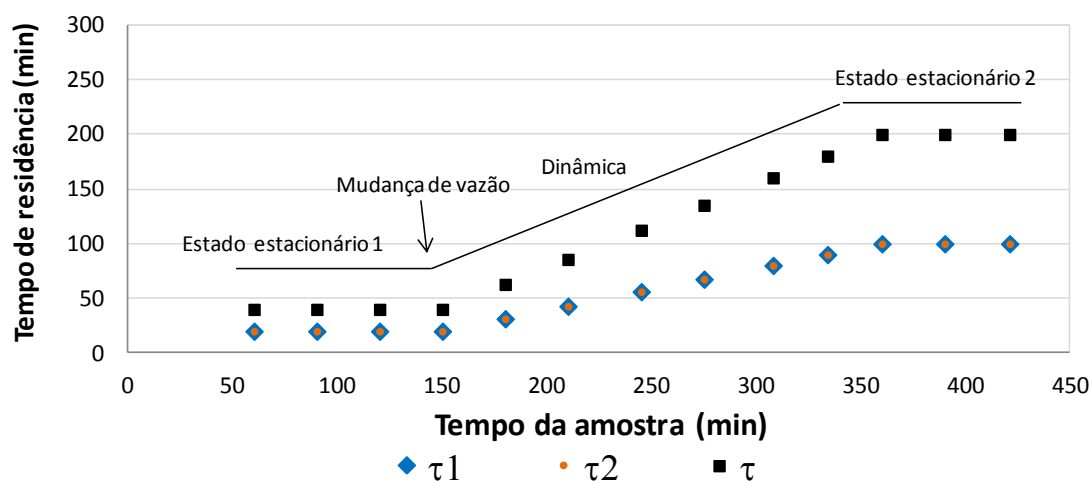


Figura 4.100: Perfis de tempo de residência das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em reator tubular (Tabela 4.13).

A Figura 4.101 mostra os resultados de conversão das reações de homopolimerização de estireno descritas na Tabela 4.13. Os valores de conversão para as reações BAT2 e ST4 foram naturalmente maiores, por usarem uma menor razão  $[TEMPO]/[INICIADOR]$  dentre os experimentos. Além de tudo, esses experimentos resultaram em conversões similares para tempos de residência similares, como já poderia ser esperado em um regime de escoamento empistonado. As reações ST5 e ST6 mostram o efeito de inibição resultante da alta razão  $[TEMPO]/[iniciador]$ . Vale destacar a diferença entre os perfis de conversão nas reações que utilizaram uma mistura de iniciadores das que utilizaram somente um tipo de iniciador. Isso já poderia ser esperado, por causa do aumento da carga de peróxido. Nas reações conduzidas com uma mistura de iniciadores, os valores de conversão mudam muito, o que os iniciadores atuam juntos. Por exemplo, nas reações ST1 e ST2, conduzidas com iniciadores puros, as conversões iniciais foram baixas, o que poderia ser atribuído à maior quantidade relativa de TEMPO. Essa explicação é corroborada pelas reações ST4, ST5 e ST6, já que a conversão cai com o aumento continuado da quantidade de TEMPO na alimentação. Esses resultados mostram uma vez mais a importância de manter a relação  $[TEMPO]/[iniciador]$  sob controle.

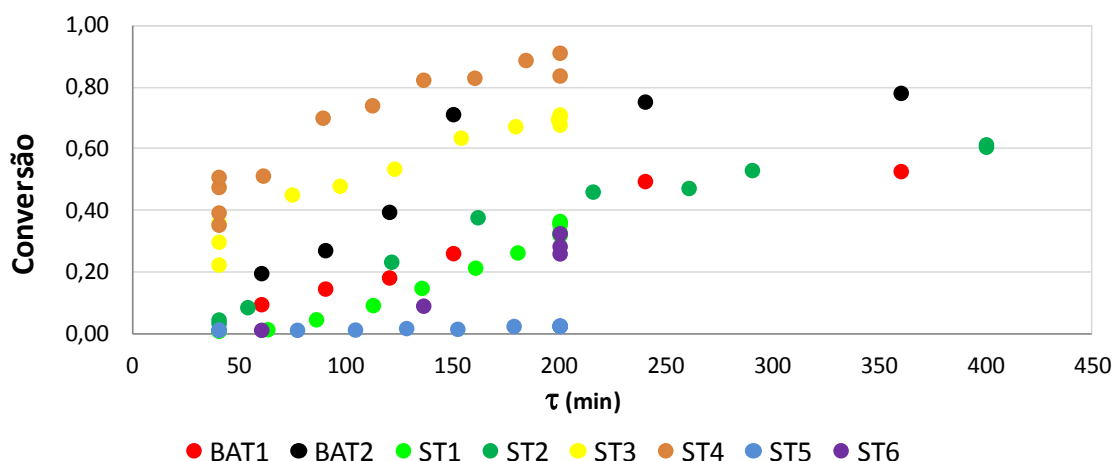


Figura 4.101: Resultados de conversão das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e reator tubular (Tabela 4.13).

Os valores de IPD da Figura 4.102 mostram que em todas as reações o IPD se manteve abaixo de 1,4, mostrando que a utilização de uma mistura de BPO e TBEC alcança baixos valores de IPD mesmo para altas conversões, reforçando o caráter controlado da reação. Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  dessas reações são mostrados nas Figuras 4.103 e 4.104. Os valores de  $M_n$  e  $M_w$  para todas as reações ficaram próximos, com

tendência crescente em relação ao tempo de reação, sugerindo uma característica controlada do sistema.

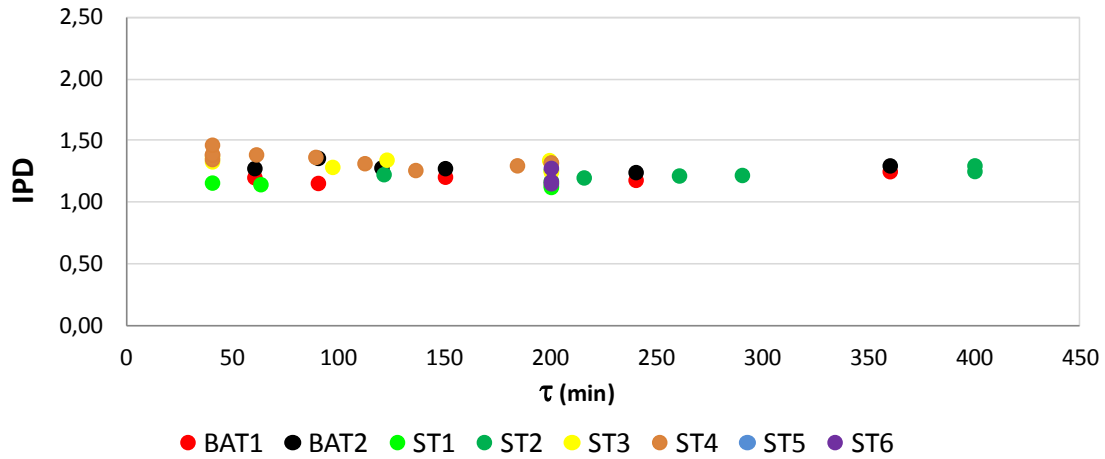


Figura 4.102: Resultados de IPD das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).

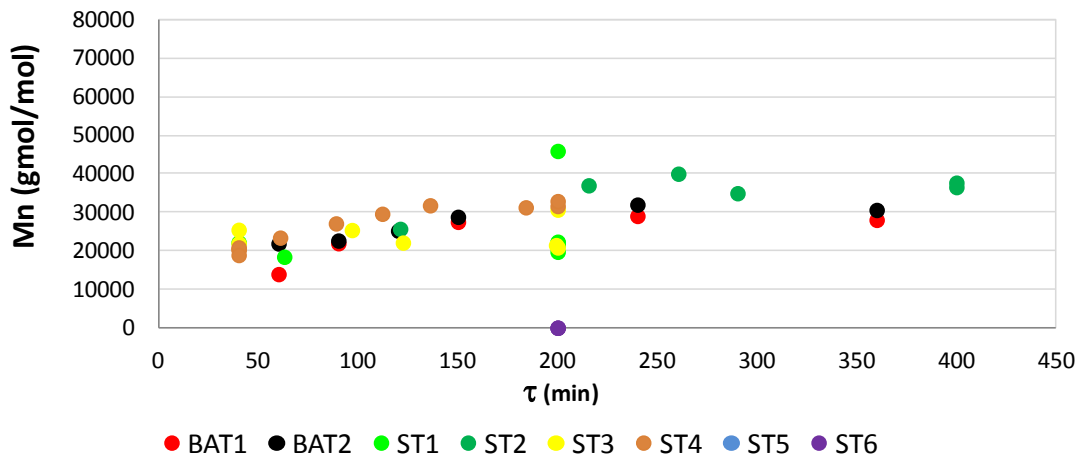


Figura 4.103: Resultados de Mn das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).

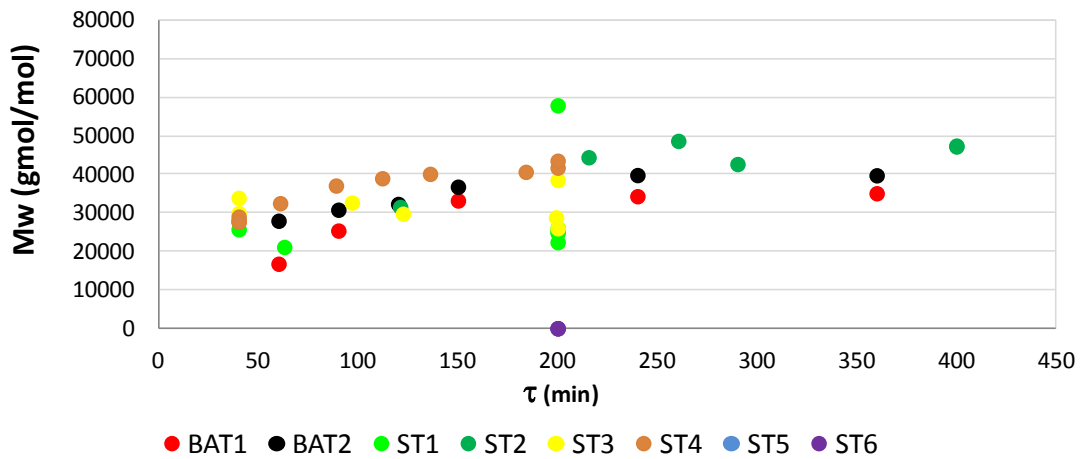


Figura 4.104: Resultados de Mw das reações de homopolimerização de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).

A caráter controlado do sistema foi confirmado a partir das Figuras 4.105 e 4.106 que mostram o crescimento de Mn e Mw, respectivamente, com a conversão.

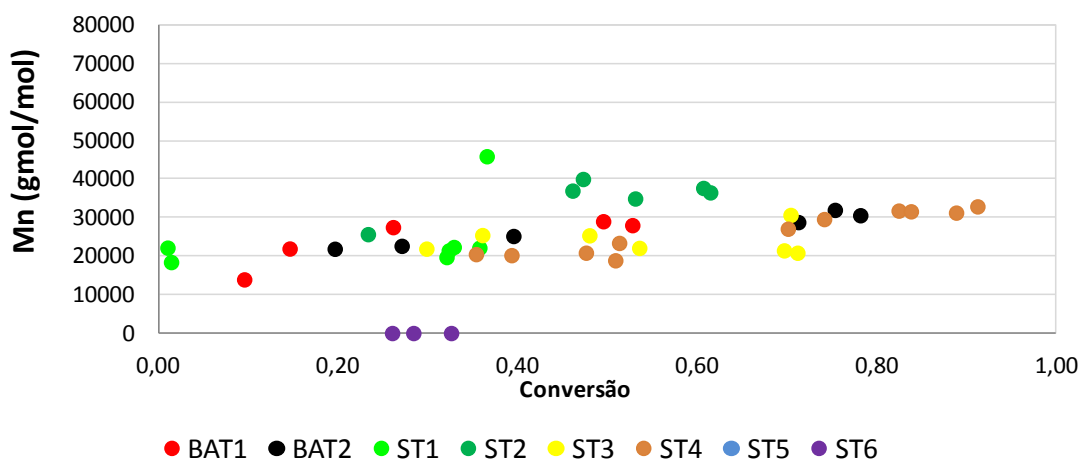


Figura 4.105: Resultados de Mn em relação a conversão das reações de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).

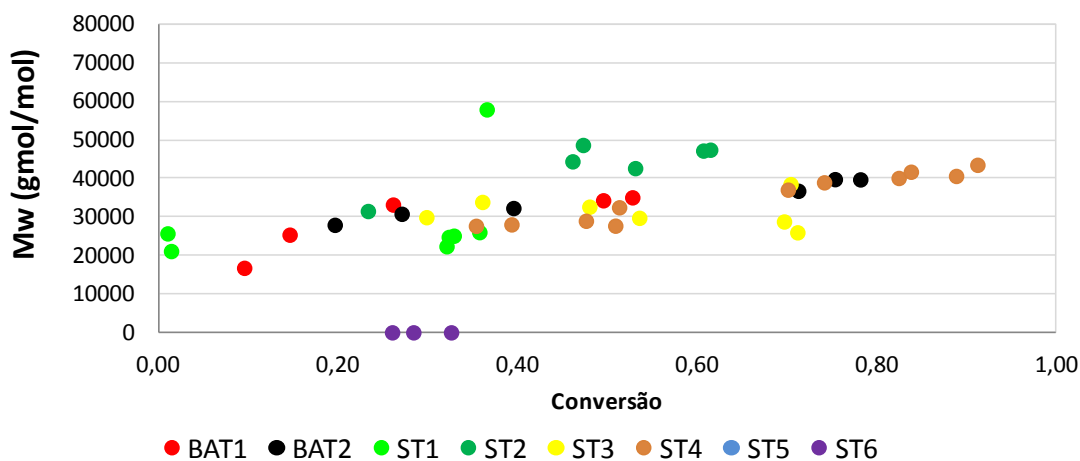


Figura 4.106: Resultados de Mw em relação a conversão das reações de estireno conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.13).

Uma estratégia que pode ser usada para afetar o *efeito do radical persistente* (FISCHER, 1997) é a geração constante de radicais no meio reacional. Os tempos de decomposição do BPO e do TBEC são muito diferentes. BPO é decomposto em aproximadamente 10 min nas condições de reação, enquanto o TBEC é decomposto em um tempo muito maior, de aproximadamente 250 min. Segundo a literatura, a cinética de polymerizações radiculares controladas pode ser muito afetada pelo o *efeito do radical persistente* (FISCHER, 1997). Como a reação não é perfeita e as cadeias poliméricas sofrem terminação ocorre a redução na concentração de cadeias vivas no meio reacional. Esse efeito gera um desequilíbrio na concentração das espécies



químicas no meio reacional, concentração relativa do agente controlador (no caso estudado, TEMPO) e conseqüentemente eleva os valores de IPD e reduz as velocidades de reação.

Uma proposta para justificar os resultados obtidos na reações que utilizaram uma mistura de iniciadores (BPO e TBEC) com altos valores de conversão e baixos valores de IPD, com perfis pouco variantes de Mn e Mw, pode ser a combinação dos dois perfis de decomposição dos iniciadores (BPO e TBEC), que geram um perfil diferenciado de iniciação de radicais livres no meio. Com esse perfil, pode ocorrer uma alta taxa de geração de radicais livres na fase inicial da reação, seguida de uma taxa de geração lenta e continuada de radicais, que desloca o equilíbrio da reação e garante por mais tempo a fase de propagação, reduzindo assim o efeito do radical persistente.

As concentrações utilizadas na reação ST4 foram escolhidas como base para as copolimerizações que serão apresentadas a seguir. Por apresentarem uma conversão elevada, associada a um baixo valor de IPD e altos valores de Mn e Mw, espera-se que haja maior possibilidade de incorporar o comonômero à cadeia polimérica.

### 4.2.3- Reações de Copolimerização com Estireno e AMS

As concentrações utilizadas na reação P-ST4 foram escolhidas como base para conduzir as copolimerizações apresentadas a seguir. Os resultados das reações de copolimerização de estireno e AMS estão divididos em reações que não utilizaram a limentação lateral do reator e reações que utilizaram uma alimentação lateral de AMS.

#### 4.2.3.1- Reações de Copolimerização de Estireno e AMS sem alimentação lateral

A seguir são apresentados os resultados das reações de copolimerização de estireno e AMS em reator tubular sem a utilização de alimentação lateral. A Tabela 4.15 mostra as concentrações utilizadas nas reações.

Tabela 4.15: Condições experimentais das reações P-ST/AMS1 e P-ST/AMS2.

	Alimentação Princpal					
	Estireno	Tolueno	AMS	BPO	TEMPO	TBEC
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	
<b>P-ST/AMS 1</b>	6,16	1,16	0,90	0,0047	0,0081	*
<b>P-ST/AMS 2</b>	6,16	1,16	0,90	0,0051	0,0082	0,0054

A reação P-ST/AMS1 utilizou somente BPO como iniciador, enquanto a reação P-ST/AMS2 utilizou uma mistura de BPO e TBEC como iniciadores. A mistura reacional foi alimentada na entrada principal, enquanto a alimentação lateral permaneceu desligada por toda a reação. As Figuras 4.107 e 4.108 mostram os perfis de tempo de residência com dois estados estacionários. Os tempos de residência variaram entre 60 de 600 min em ambas as reações.

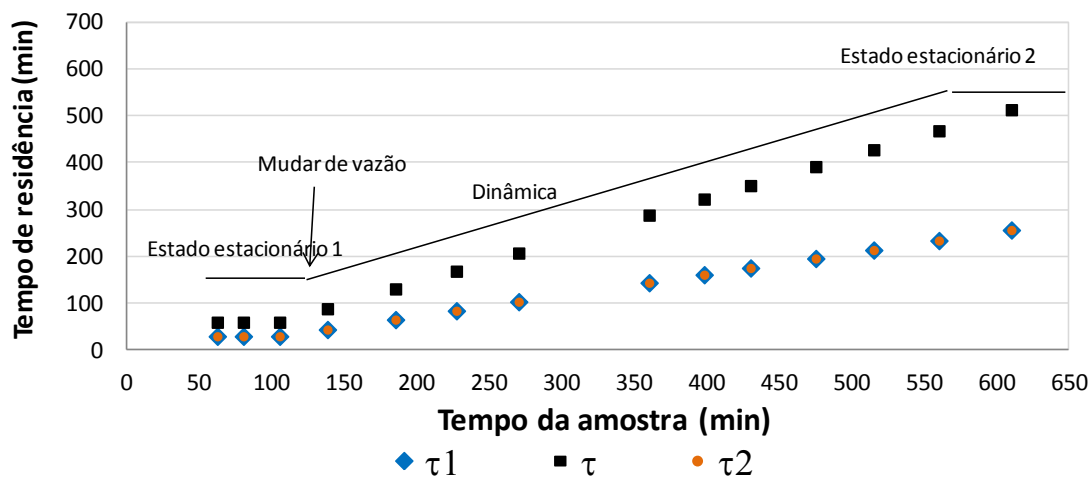


Figura 4.107: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).

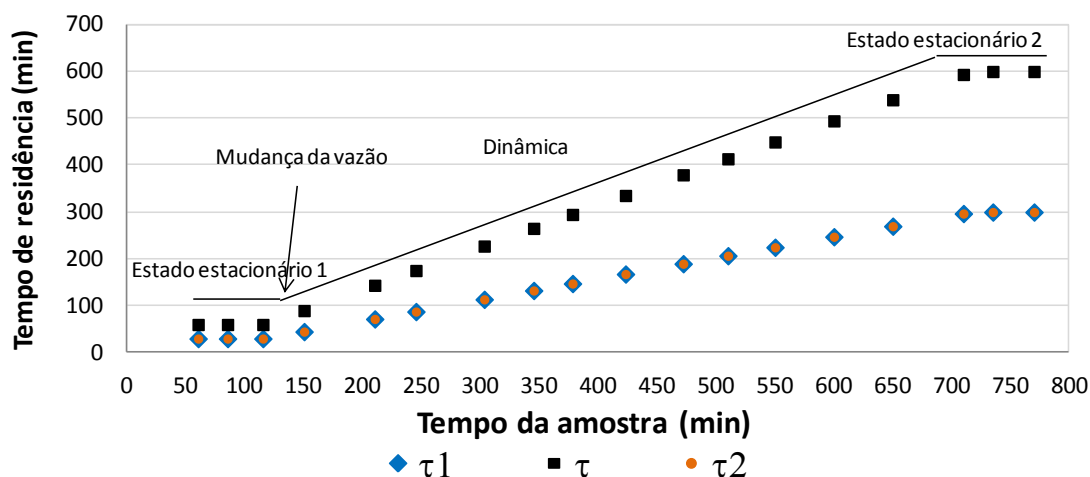


Figura 4.108: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).

As Figuras 4.109 e 4.110 mostram que a reação P-ST/AMS1 atingiu uma conversão de cerca de 50%, conservando um valor aproximado para o IPD de 1,2 ao longo de todo tempo de reação. Na reação P-ST/AMS2 a conversão variou entre 20 e 70%, conservando um IPD constante e aproximadamente igual a 1,4 ao longo de todo o tempo de reação. Ambos os perfis de conversão tiveram um comportamento linear e

crescente com o tempo de residência, característico da polimerização radicalar controlada. Na reação P-ST/AMS2, que utilizou uma mistura de BPO e TBEC, o perfil de conversão, quando extrapolado não passa pela origem; ou seja, ocorre uma conversão bem alta nos primeiros instantes da reação, como também ocorrido nas reações de estireno (Figura 4.101). Em ambos os casos, quando se observam os dados das Figuras 4.109 e 4.110, foram obtidas conversões inferiores às das homopolimerizações de estireno, quando se comparam tempos de residência similares. Esse resultado já poderia ser esperado, por causa da presença do AMS. Contudo, é muito relevante perceber que a reação avança nos dois casos a valores muito expressivos, para tempos de residência suficientemente altos e com IPD's não muito elevados, mesmo na presença de AMS.

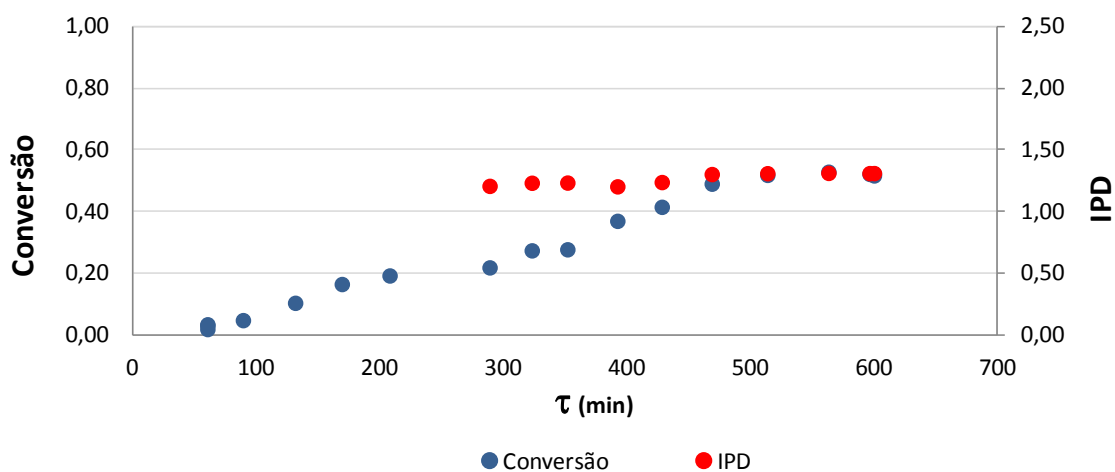


Figura 4.109: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).

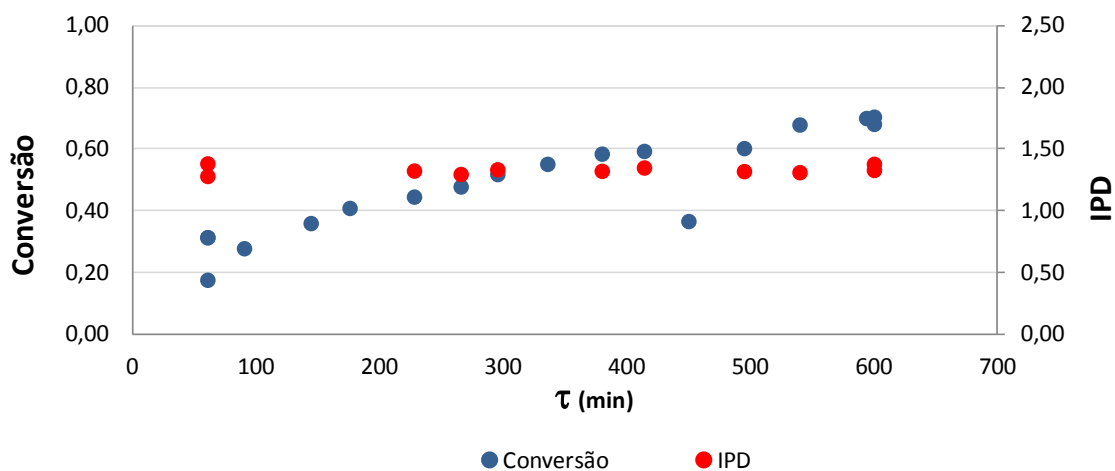


Figura 4.110: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).

Como mostrado nas Figuras 4.111 e 4.112 ambos os experimentos resultaram em faixas similares de valores para Mn e Mw. Os perfis apresentaram um comportamento linear e crescente, característico da polimerização radicalar controlada. Os valores de massa molar ficaram próximos aos obtidos na polimerização do estireno, para conversões similares, apesar da concentração total de iniciador (BPO e TBEC) da reação P-ST/AMS2 ter sido maior, os valores de Mn e Mw ficaram próximos dos obtidos na reação P-ST/AMS1, apontando para a geração de cadeias ao longo do processo como discutido anteriormente.

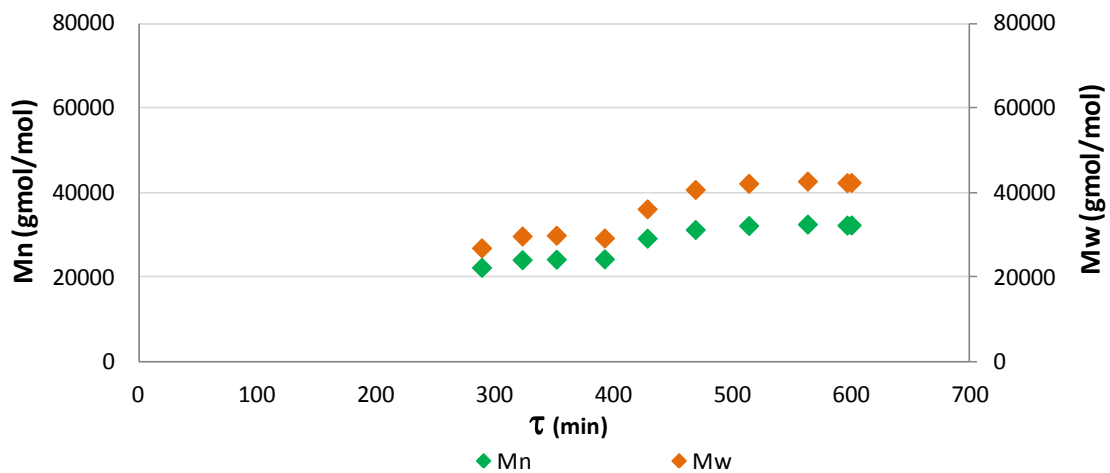


Figura 4.111: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/AMS1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).

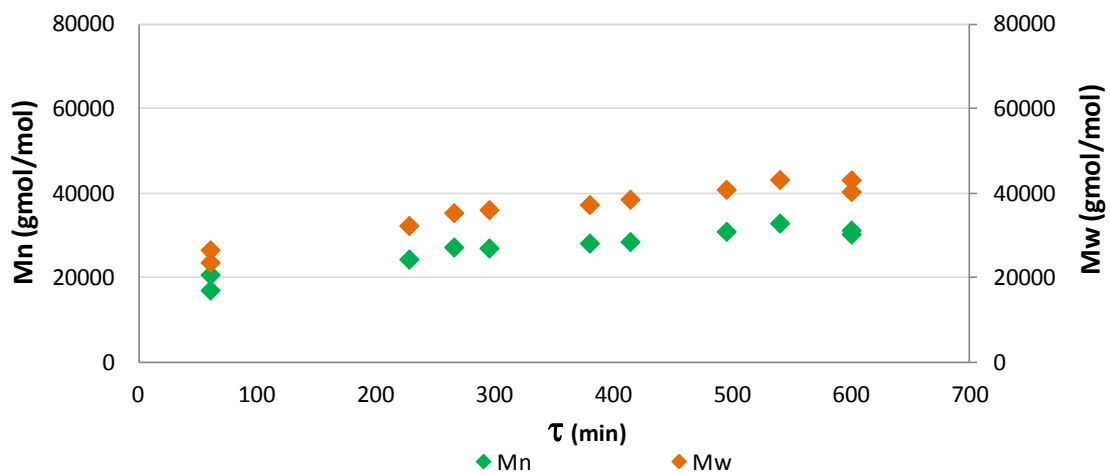


Figura 4.112: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/AMS2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.15).

As Figuras 4.113 e 4.114 mostram o crescimento de Mn e Mw com o aumento da conversão para as reações P-ST/AMS1 e P-ST/AMS2, respectivamente. Isso evidencia o caráter controlado do sistema e comprova, mais uma vez, que a presença de AMS não compromete as características da PRC.

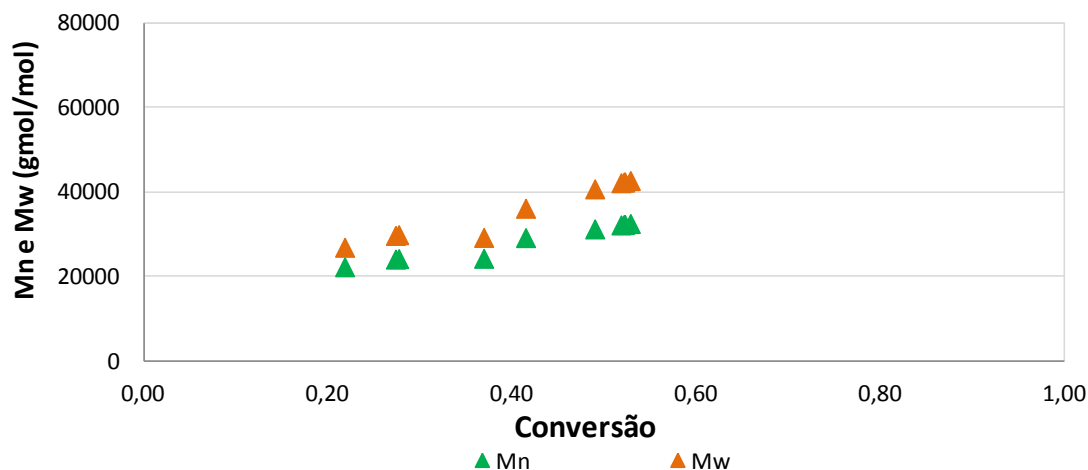


Figura 4.113: Resultados de Mn em relação à conversão da reação P-ST/AMS1 conduzida em batelada e em reator tubular (Tabela 4.15).

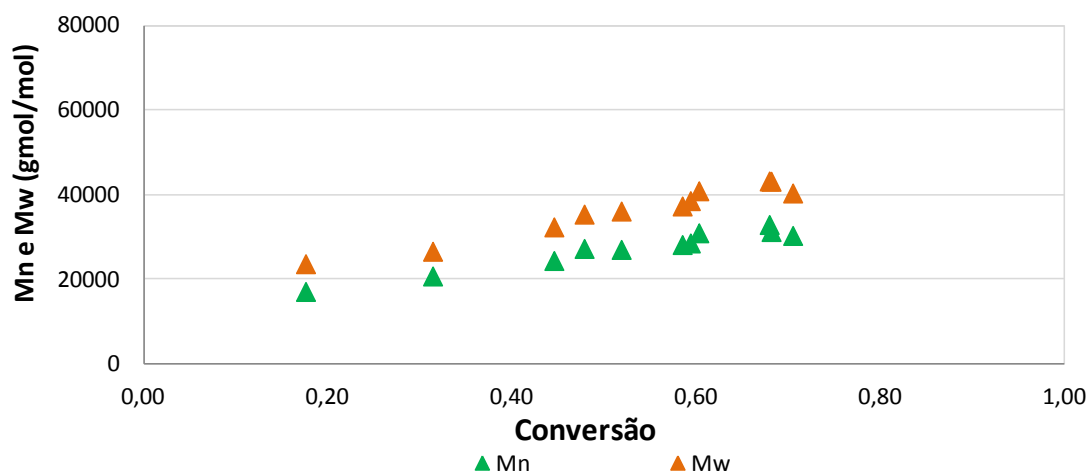


Figura 4.114: : Resultados de Mn em relação à conversão da reação P-ST/AMS2 conduzida em batelada e em reator tubular (Tabela 4.15).

As reações de copolimerização de estireno e AMS que não utilizaram a alimentação lateral alcançaram, para um mesmo tempo de residência, uma conversão inferior às das reações de polimerização de estireno. Porém, em tempos de reação maiores (600 min) foi possível alcançar conversões consideráveis de 80% para a reação que utilizou uma mistura de iniciadores (BPO e TBEC), justificando o uso do solvente no processo. Além disso, foi possível obter diferentes valores de massas molares,

conservando um baixo IPD, para diferentes tempos de residência. Isso mostra que a implementação de um perfil de vazão com dois estados estacionários gera um conjunto de dados muito maior, permitindo a investigação de tempos de residência bem mais ampla a partir de uma única reação. A utilização de reatores tubulares permite grandes benefícios, resultando em altas conversões e massas molares de interesse a partir de condições de operações relativamente simples.

#### 4.2.3.2- Reação com Estireno e AMS com alimentação lateral

As reações P-ST+AMS3 e P-ST+AMS4 utilizaram uma mistura reacional de estireno na alimentação principal e uma mistura de AMS na alimentação lateral. A reação P-ST+AMS3 utilizou somente BPO como iniciador e a reação P-ST+AMS4 utilizou e uma mistura de BPO e TBEC como iniciadores. As concentrações de reagentes estão descritas na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Condições experimentais das reações P-ST+AMS3 e P-ST+AMS4.

	Alimentação Princpal					Alimentação Lateral	
	Estireno	Tolueno	BPO	TEMPO	TBEC	AMS	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L		mol/L	mol/L
<b>P-ST+AMS 3</b>	6,16	2,32	0,0050	0,0080	*	7,24	0,0064
<b>P-ST+AMS 4</b>	6,16	2,32	0,0050	0,0080	0,0053	7,24	0,0064

Os perfis de tempo de residência mostrados nas Figuras 4.115 e 4.116 apresentam dois estados estacionários e tempos de residência que variaram entre 75 e 320 min. Ambas as reações foram submetidas a uma alimentação lateral com vazão constante.

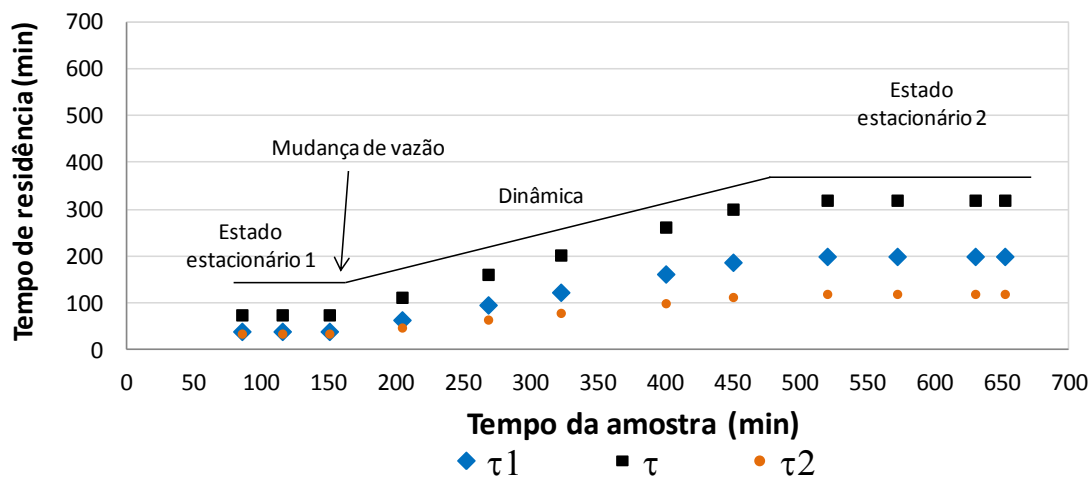


Figura 4.115: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).

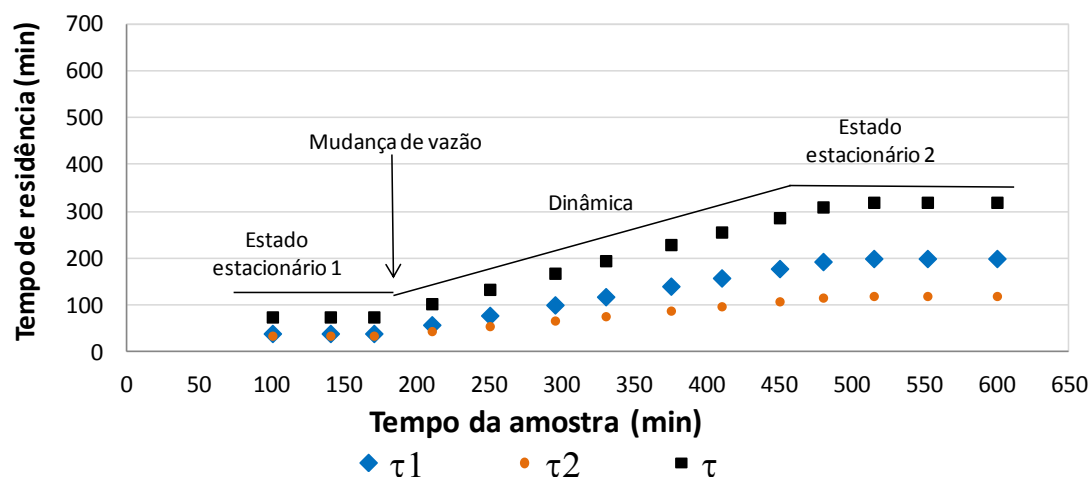


Figura 4.116: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+AMS4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).

Como mostrado nas Figuras 4.117 e 4.118, a reação P-ST+AMS3 resultou em conversões de até 40% conservando um valor de IPD de aproximadamente 1,3 ao longo de todo tempo de reação. A reação P-ST+AMS4 a conversão variou entre 3 e 25%, com um IPD de aproximadamente 1,2. Novamente, a reação que utilizou uma mistura de iniciadores apresentou um perfil de conversão em que a conversão já é alta nos primeiros instantes da reação.

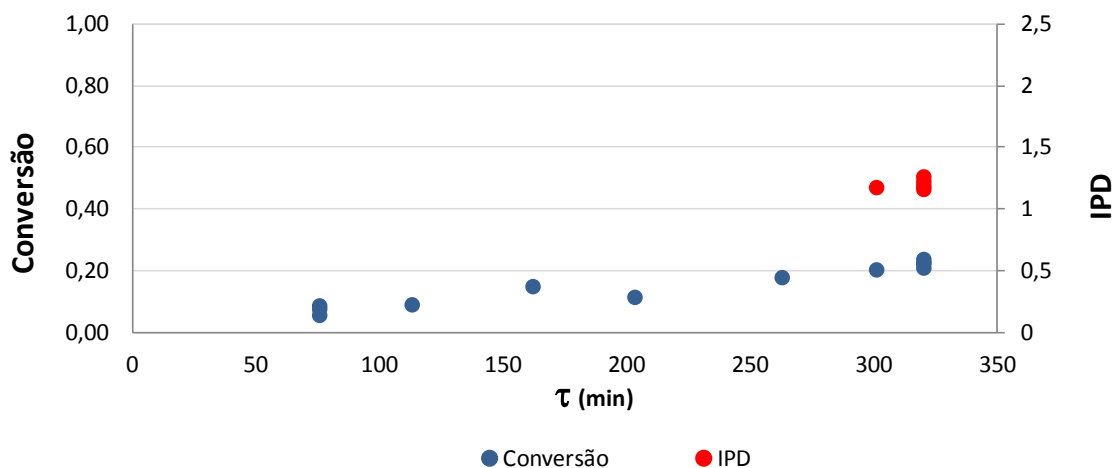


Figura 4.117: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).

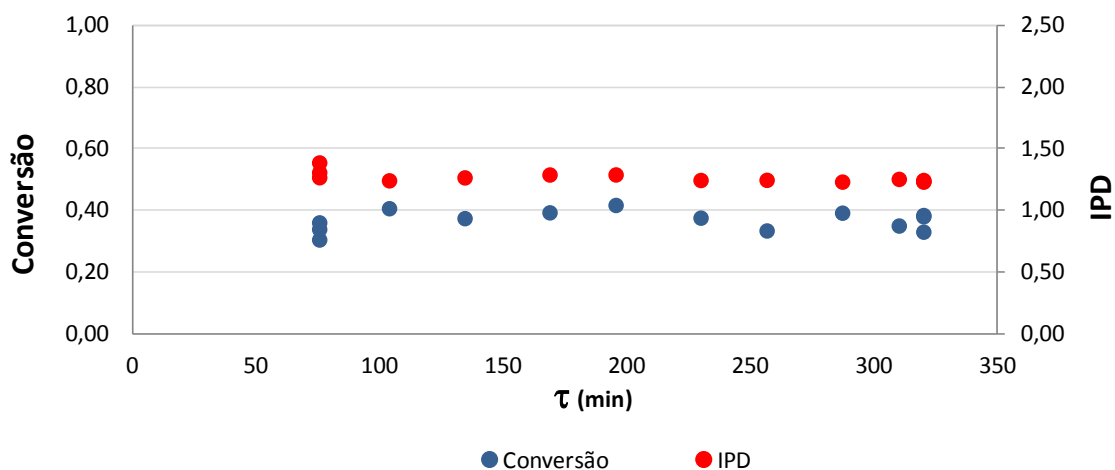


Figura 4.118: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+AMS4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).

A dificuldade em coletar massa suficiente para análise de algumas amostras da reação P-ST+AMS3 impediu de construir um perfil completo com os valores de  $M_n$  e  $M_w$ , mas as Figuras 4.120 e 4.121 mostram que alguns valores de  $M_n$  e  $M_w$  obtidos na reação P-ST+AMS3 foram inferiores aos obtidos na reação P-ST+AMS4. Na reação P-ST+AMS4 os perfis de  $M_n$  e  $M_w$  apresentaram comportamento linear e crescente, com o tempo de residência.



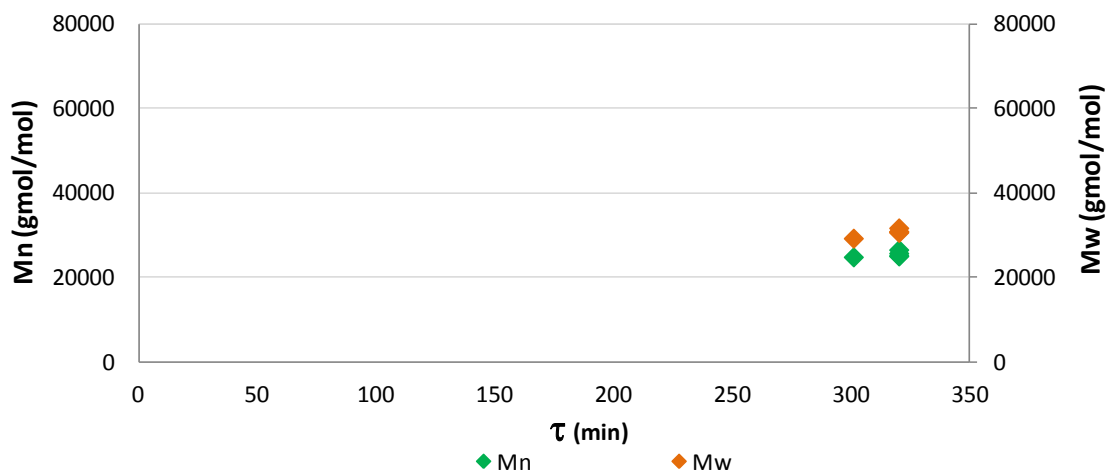


Figura 4.120: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+AMS3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).

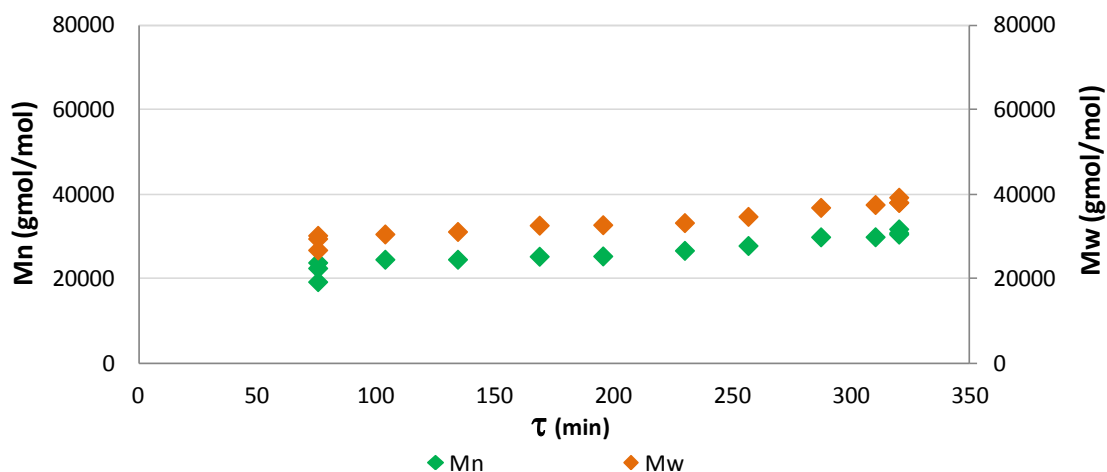


Figura 4.121: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+AMS4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.16).

As Figuras 4.122 e 4.123 mostram o crescimento linear dos valores de Mn e Mw com o aumento da conversão. Isso comprova o caráter controlado do sistema e mostra que a presença do AMS e o sistema reacional com dois iniciadores (BPO e TBEC) não comprometem o mecanismo controlado da PRC.

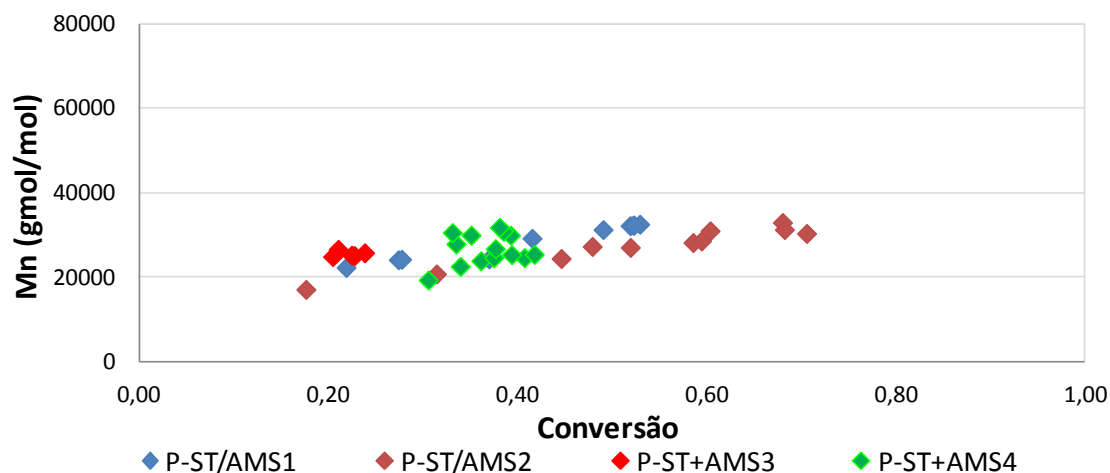


Figura 4.122: Resultados de Mn em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e AMS conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.16).

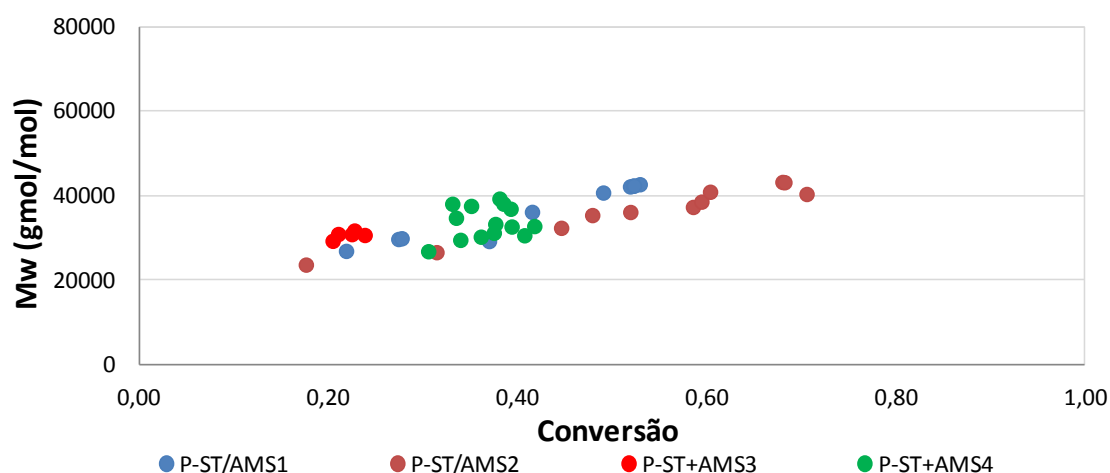


Figura 4.123: Resultados de Mw em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e AMS conduzidas em batelada e em reator tubular (Tabela 4.16).

As reações de homopolimerização de estireno com alimentação lateral de AMS e que utilizaram uma mistura de iniciadores (BPO e TBEC) na alimentação alcançaram conversões mais altas que nos casos similares anteriores. Na reação P-ST+AMS4 os valores de conversão alcançaram 40%, conservando baixos valores de IPD e com altos valores de massas molares. Contudo, quando comparados ao caso anterior (Figuras 4.102 a 4.105) em que o AMS foi usado na alimentação, as conversões foram bastante inferiores, provavelmente por causa das altas concentrações de AMS na segunda parte da reação. Os perfis de vazão implementados com dois estados estacionários, geraram um conjunto de dados muito maior para análise dos tempos de residência a partir de

uma única reação. Além da importância de utilizar um processo contínuo que alcança altos valores de tempos de residência e conversão, outro fator operacional que merece destaque nesses resultados foi a utilização de uma alimentação lateral com comonômero, reafirmando a versatilidade e praticidade da utilização de reatores tubulares para este tipo de operação.

#### 4.2.4- Reações de Copolimerização de Estireno e MMA

As concentrações utilizadas na reação ST4 também foram escolhidas como base para conduzir as copolimerizações com MMA que serão apresentadas a seguir. Os resultados das reações de copolimerização de estireno e MMA estão divididos em reações que não utilizaram alimentação lateral do reator e reações que utilizaram a linha de uma alimentação lateral de MMA.

##### 4.2.4.1- Reações de Copolimerização de Estireno e MMA sem alimentação lateral

As reações P-ST/MMA1 e P-ST/MMA2 utilizaram estireno e MMA na alimentação principal e não utilizaram a alimentação lateral do reator tubular. A reação P-ST/MMA1 usou somente BPO como iniciador, enquanto na reação P-ST/MMA2 foi usada uma mistura de BPO e TBEC como iniciadores. As concentrações de reagentes estão descritas na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Condições experimentais das reações P-ST/MMA1 e P-ST/MMA2.

	Alimentação Principal					
	Estireno	Tolueno	MMA	BPO	TEMPO	TBEC
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	
<b>P-ST/MMA 1</b>	6,16	1,16	1,07	0,0050	0,0080	*
<b>P-ST/MMA 2</b>	6,16	1,16	1,07	0,0050	0,0080	0,0054

Os perfis de tempos de residência das Figuras 4.124 e 4.125 mostram a ocorrência de dois estacionários e tempos de residência que variaram de 60 a 360 min na reação P-ST/MMA1 e de 48 a 300 min na reação P-ST/MMA2.

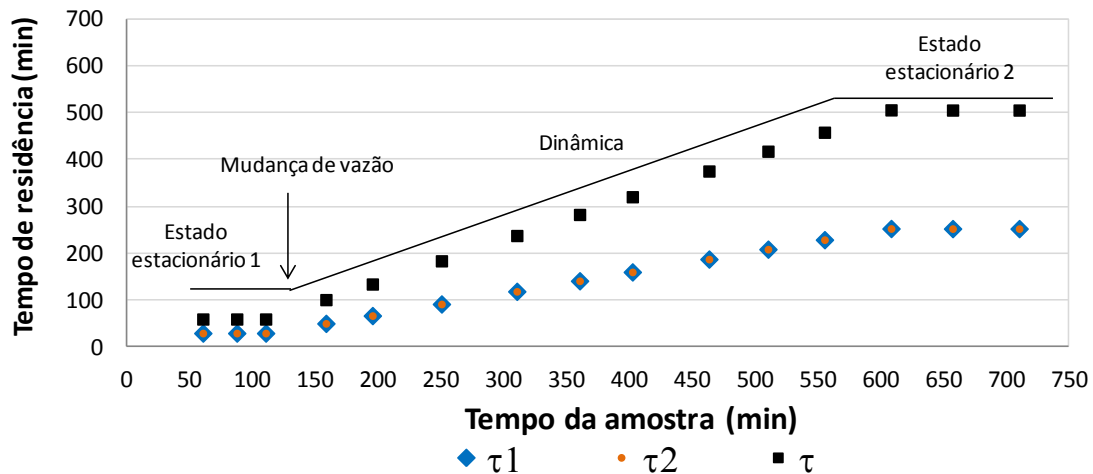


Figura 4.124: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/MMA1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).

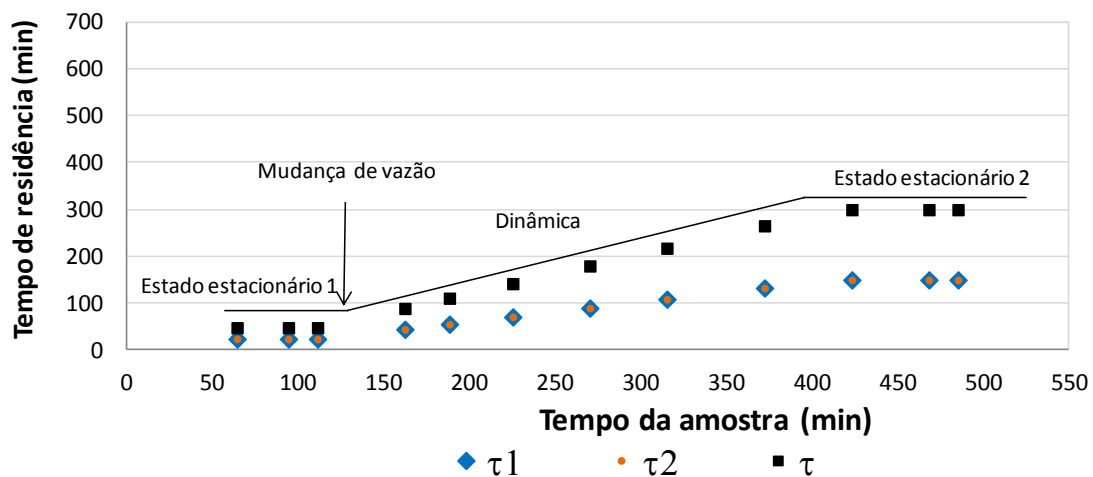


Figura 4.125: Perfil de tempos de residência da reação P-ST/MMA2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).

As Figuras 4.126 e 4.127 mostram que a reação P-ST/MMA1 atingiu uma conversão de 75% em 600 min de tempo de residência. Já na reação P-ST/MMA2, a conversão também atingiu 75% de conversão em apenas 300 min de tempo de residência.

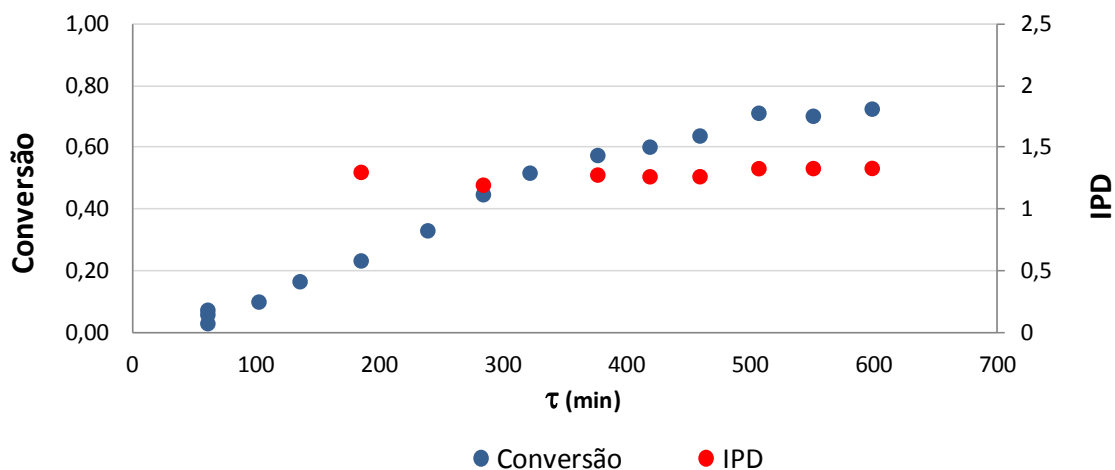


Figura 4.126: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/MMA1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).

Ambas as reações apresentaram um perfil linear e crescente de conversão com o tempo de residência, e conservando um IPD de aproximadamente 1,3 ao longo de todo o tempo de reação. A reação P-ST/MMA2, que utilizou uma mistura de BPO e TBEC, apresentou, novamente, um perfil de conversão em que o gráfico não passa pela origem e apresenta um salto de conversão já nos instantes iniciais, para baixos tempos de residência. Comparando as reações de homopolimerização de estireno conduzidas em tempos de residência similares, os índices de polidispersão e as conversões obtidas foram similares, indicando que a presença do MMA na alimentação não foi prejudicial ao processo de reação. Na presença de mistura de iniciadores, as conversões tendem a ser mais altas, como esperado.

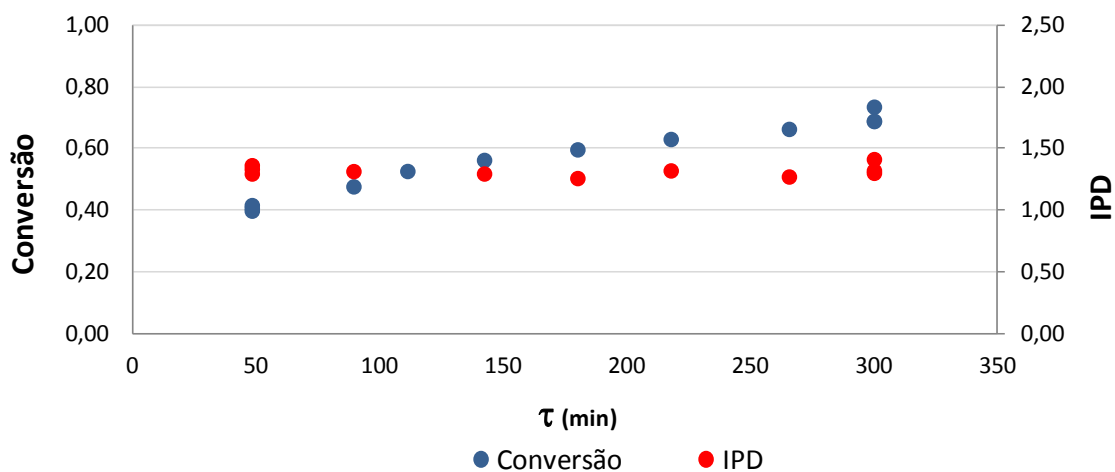


Figura 4.127: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST/MMA2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).

As Figuras 4.128 e 4.129 mostram que a reação P-ST/MMA1 alcançou valores um pouco maiores de Mn e Mw dentro na faixa de tempos de residência empregado, por conta dos maiores tempos de residência e menores concentrações de iniciador. Os valores de Mn e Mw variaram entre 20.000-45.000 gmol/mol e 30.000-60.000 gmol/mol, respectivamente. Já os valores de Mn e Mw alcançados pela P-ST/MMA2 variaram entre 30.000-40.000 gmol/mol e 35.000-50.000 gmol/mol, respectivamente, mesmo para um intervalo de tempo de residências menores.

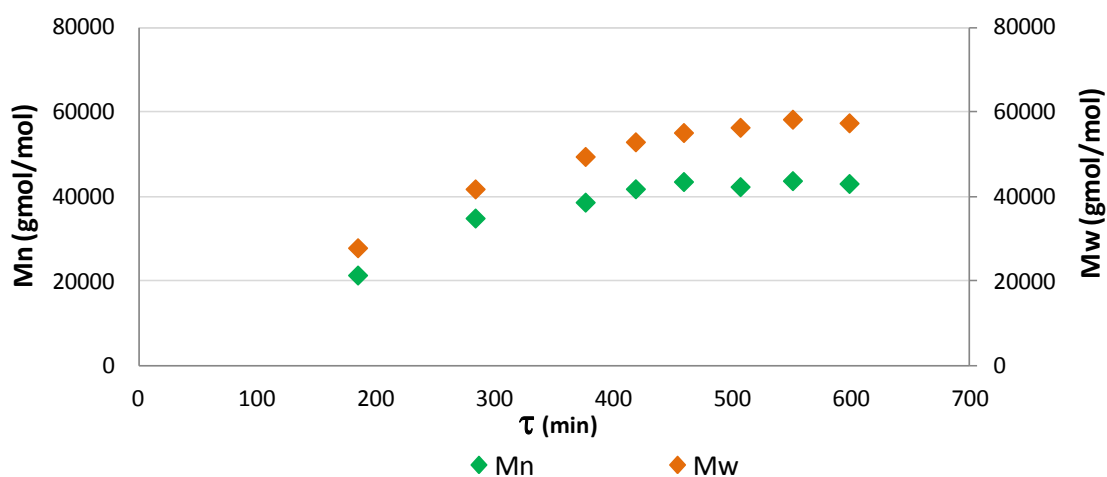


Figura 4.128: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/MMA1 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).

Os perfis apresentaram um comportamento linear e crescente com o tempo de residência e a conversão, característico da polimerização radicalar controlada.

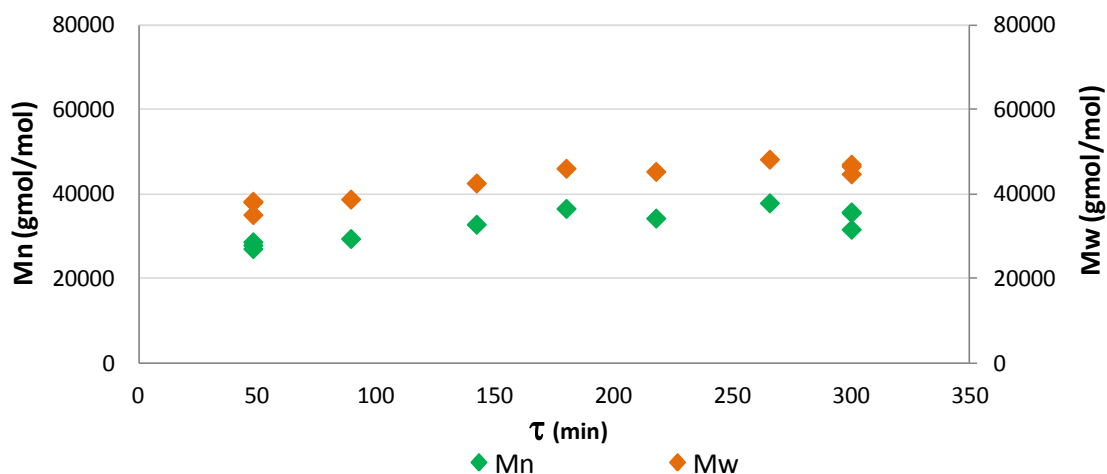


Figura 4.129: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST/MMA2 conduzida em reator tubular (Tabela 4.17).

A utilização de uma mistura de iniciadores (BPO e TBEC) nas reações de copolimerização de estireno e MMA parece constituir uma ótima ferramenta para alcançar altas conversões e massas molares. A conversão atingiu até 75% em apenas 300 min de tempo de residência, associada a valores altos de massas molares e baixos de IPD.

#### 4.2.4.2- Reações de Copolimerização de Estireno e MMA com alimentação lateral

As reações P-ST+MMA3 e P-ST+MMA4 utilizaram uma mistura reacional de estireno na alimentação principal e uma mistura de MMA na alimentação lateral. As concentrações dos reagentes estão descritos na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Condições experimentais das reações P-ST+MMA3 e P-ST+MMA4.

	Alimentação Principal						Alimentação Lateral	
	Estireno	Tolueno	MMA	BPO	TEMPO	TBEC	MMA	TEMPO
	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L		mol/L	mol/L
<b>P-ST+MMA 3</b>	6,16	2,32	*	0,0050	0,0081	*	8,54	0,0064
<b>P-ST+MMA 4</b>	6,16	2,32	*	0,0050	0,0080	0,0053	8,54	0,0064

As reações foram conduzidas com alimentação lateral com vazão constante e os perfis de tempo de residência apresentados nas Figuras 4.130 e 4.131, que apresentam dois estados estacionários e tempos de residência que variaram de 75 a 320 min em ambas as reações.

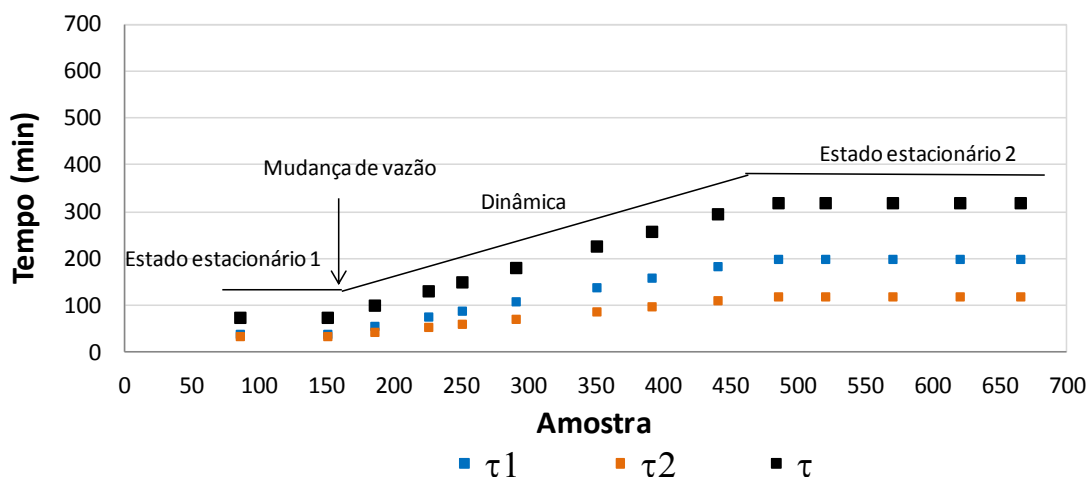


Figura 4.130: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+MMA3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).

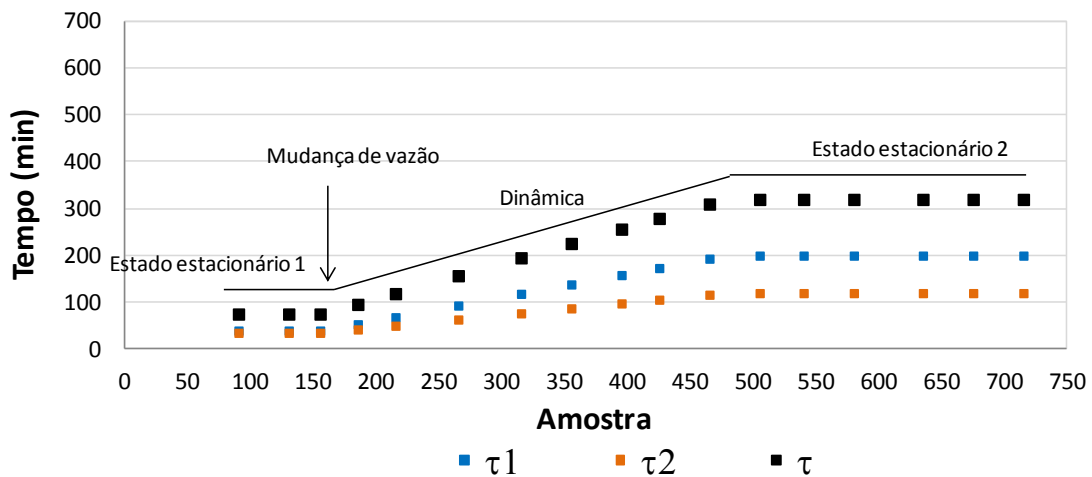


Figura 4.131: Perfis de tempos de residência da reação P-ST+MMA4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).

Como mostrado nas Figuras 4.132 e 4.133, a reação P-ST+MMA3 teve um perfil crescente e linear de conversões com o tempo de residência, alcançando valores máximos de 25%. Na reação P-ST+MMA4 a conversão também apresentou um perfil linear, mas com uma suave queda para tempos de residência superiores a 200 min, com valores que variaram entre 30 e 60%. Ambas as reações tiveram valores de IPD próximos a 1,3. Novamente os valores de conversão foram maiores para a reação P-ST+MMA4, que utilizou uma mistura de iniciadores (BPO e TBEC). O perfil com alta conversão já na fase inicial da polimerização também foi observado.

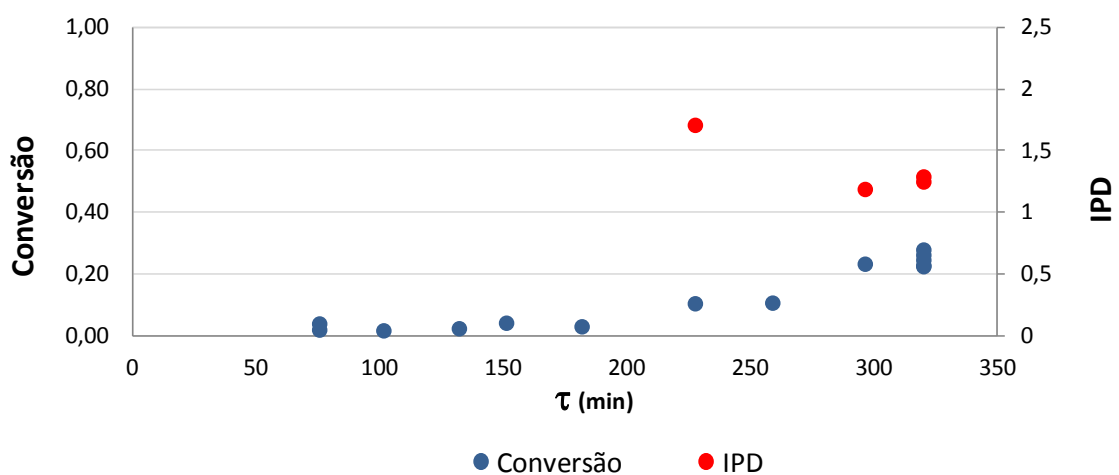


Figura 4.132: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+MMA3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).



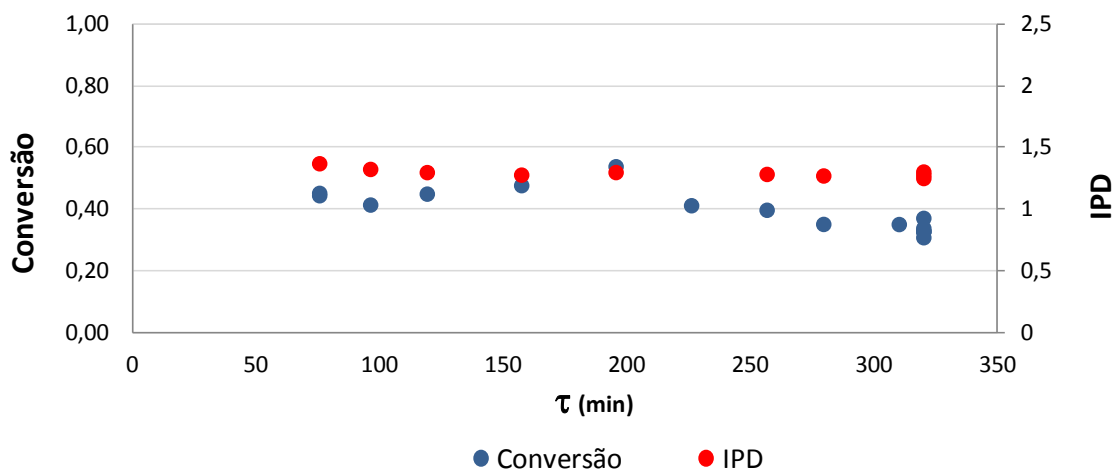


Figura 4.133: Resultados de conversão e IPD da reação P-ST+MMA4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).

A dificuldade em coletar uma massa suficiente para análise de algumas amostras da reação P-ST+MMA3 impediu de construir um perfil completo com os valores de Mn e Mw, mas as Figuras 4.134 e 4.135 mostram que alguns valores de Mn e Mw obtidos na reação P-ST+MMA3 foram inferiores aos obtidos na reação P-ST+MMA4, para um mesmo tempo de residência. Na reação P-ST+MMA4 os valores de Mn e Mw apresentaram um comportamento linear e crescente com o tempo de residência. Comparados ao caso anterior, as conversões obtidas foram muito menores que as reportadas nas Figuras 4.117 e 4.118, provavelmente por causa das concentrações elevadas de MMA na segunda etapa da reação. Isso ajuda também a explicar as menores massas molares do material obtido com alimentação lateral de MMA.

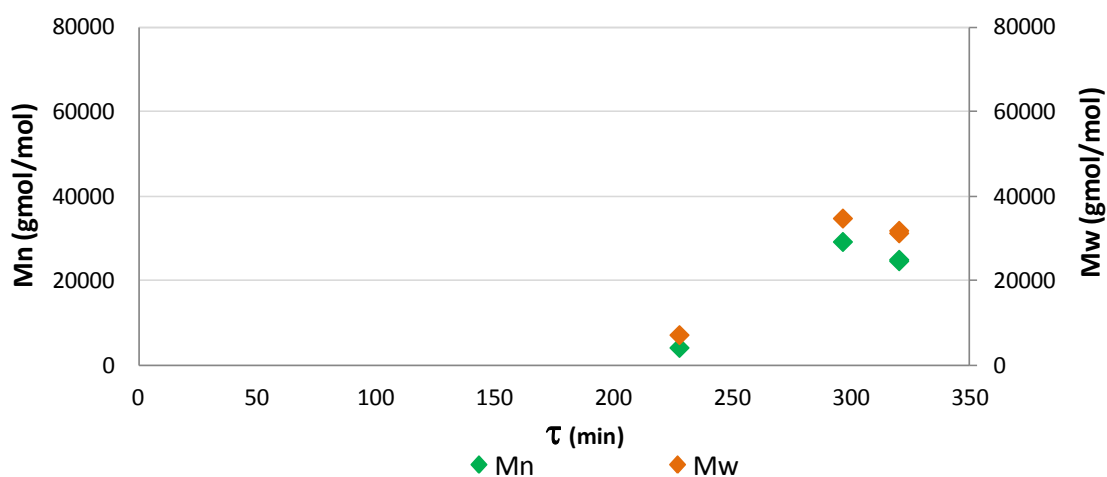


Figura 4.134: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+MMA3 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).

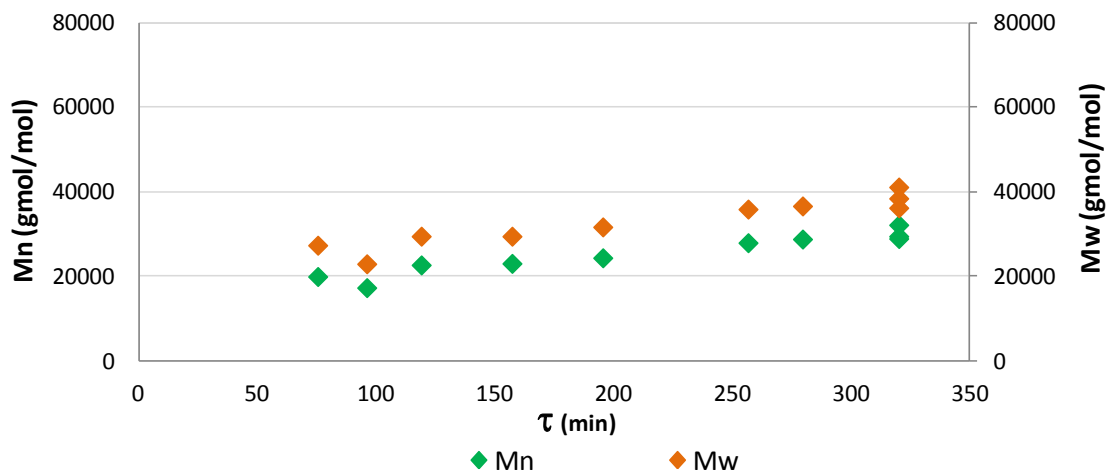


Figura 4.135: Resultados de Mn e Mw da reação P-ST+MMA4 conduzida em reator tubular (Tabela 4.18).

As Figuras 4.136 e 4.137 mostram o crescimento linear dos valores de Mn e Mw com o aumento da conversão. Isso comprova o caráter controlado do sistema e mostra que a presença do MMA e o sistema reacional com dois iniciadores (BPO e TBEC) não comprometem o mecanismo controlado da PRC.

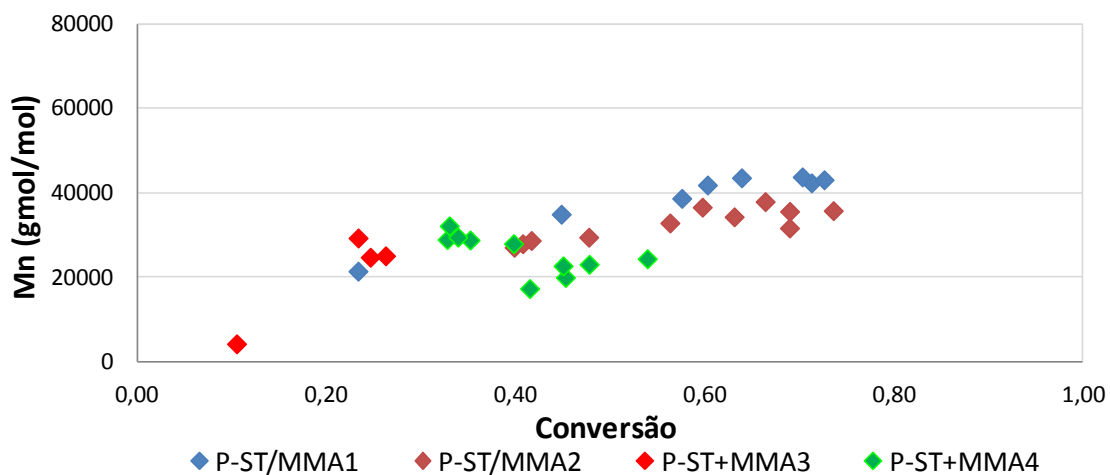


Figura 4.136: Resultados de Mn em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e MMA conduzidas em reator tubular (Tabela 3.33).

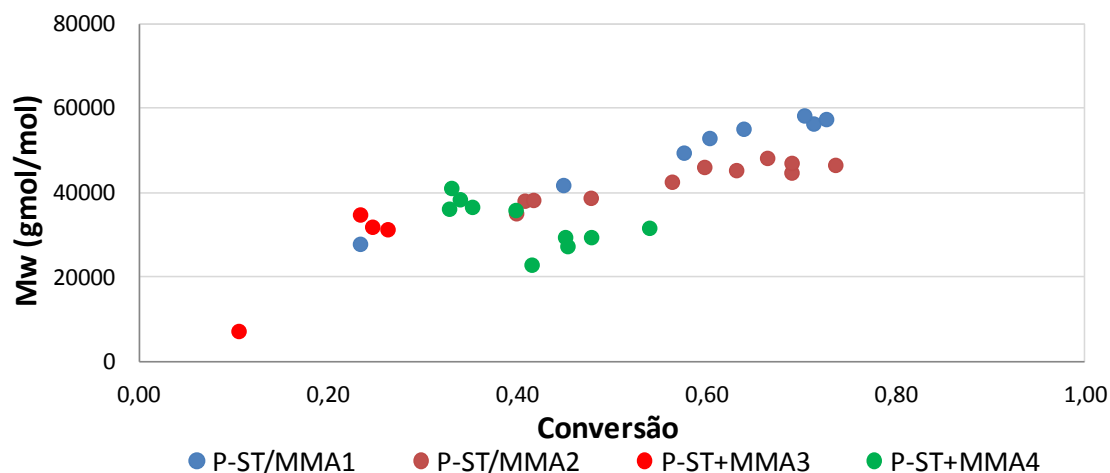


Figura 4.137: Resultados de Mw em relação à conversão das reações de copolimerização de estireno e MMA conduzidas em reator tubular (Tabela 3.33).

As reações de copolimerização de estireno conduzidas com alimentação de MMA que utilizaram uma mistura de iniciadores (BPO e TBEC) alcançaram excelentes resultados. Na reação P-ST+MMA4 os valores de conversão alcançaram 60%, conservando um baixo IPD e com altos valores de massas molares. O perfil de tempo de residência com dois estados estacionários novamente foi capaz de gerar um grande conjunto de dados experimentais para análise do efeito do tempo de residência, além de permitir observar a evolução dos valores de conversão, IPD, Mn e Mw com o aumento do tempo de reação. Isso foi possível a partir de mudanças operacionais simples, reafirmando a praticidade e vantagem de utilizar reatores tubulares neste tipo de processo e também para as reações conduzidas com MMA o sistema apresentou um caráter controlada comprovado pelo crescimento linear de Mn e Mw com a conversão.

#### 4.2.5- Análises de FTIR

As Figuras 4.138 e 4.139 referem-se às amostras retiradas das reações P-ST1 e P-ST3, respectivamente, em diferentes tempos (ver Tabela 4.13). Todas as amostras apresentam a região característica de ligações C-H presentes no poliestireno, que se localizam entre 2948 e 3024  $\text{cm}^{-1}$ , e os sinais presentes na região em 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 701  $\text{cm}^{-1}$ , que são característicos da deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático, mostrando a incorporação de aromáticos (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al.*, 2004, BLAMURUGAN *et al.*, 2004). Os espectros comparam duas reações: na

primeira foi utilizado BPO como iniciador e na segunda foi utilizada uma mistura dos iniciadores BPO e TBEC. Os espectros não apresentam diferença significativa e isso aponta para o fato de que a adição de um outro iniciador no meio reacional não muda as características do produto final.

As Figuras 4.140, 4.141, 4.142 e 4.143 referem-se às amostras retiradas das reações P-ST/AMS1, P-ST/AMS2, P-ST+AMS3 e P-ST+AMS4, respectivamente, em diferentes tempos (ver Tabelas 4.15 e 4.16). Todas as amostras apresentam a região característica de ligações C-H presentes no poliestireno, que se localizam entre 2948 e 3024  $\text{cm}^{-1}$ . Os sinais presentes na região em 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 701  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromático, aponta para a incorporação de aromáticos aromáticos (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al.*, 2004, BLAMURUGAN *et al.*, 2004). Somente à análise do FT-IR não permite atribuir estes sinais a incorporação de estireno ou AMS. Porém, somando as análises de FT-IR aos resultados de RMN, como visto adiante, é possível afirmar na inserção de AMS à cadeia.

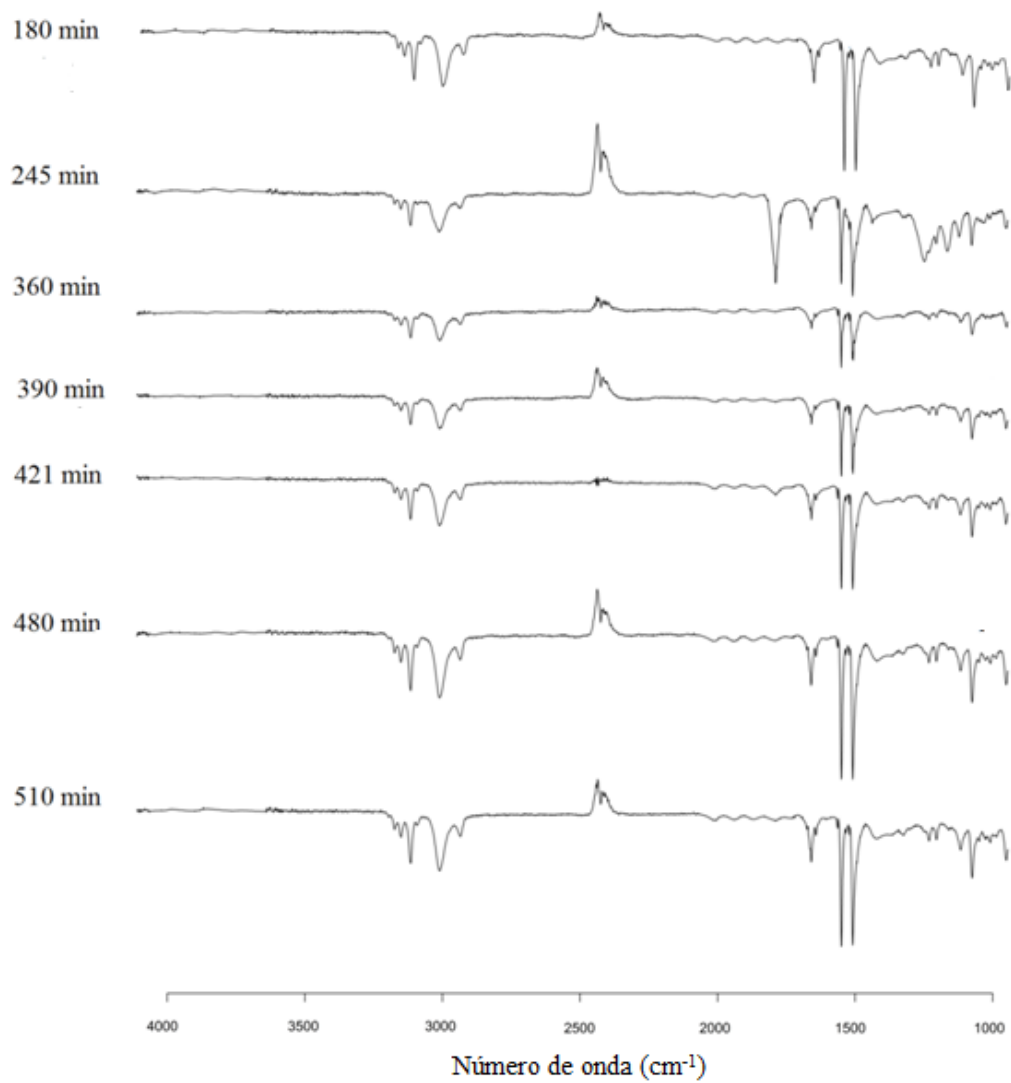


Figura 4.138: Análises de FTIR da reação ST1 das amostras 5, 7, 11, 12, 13, 15 e 16.

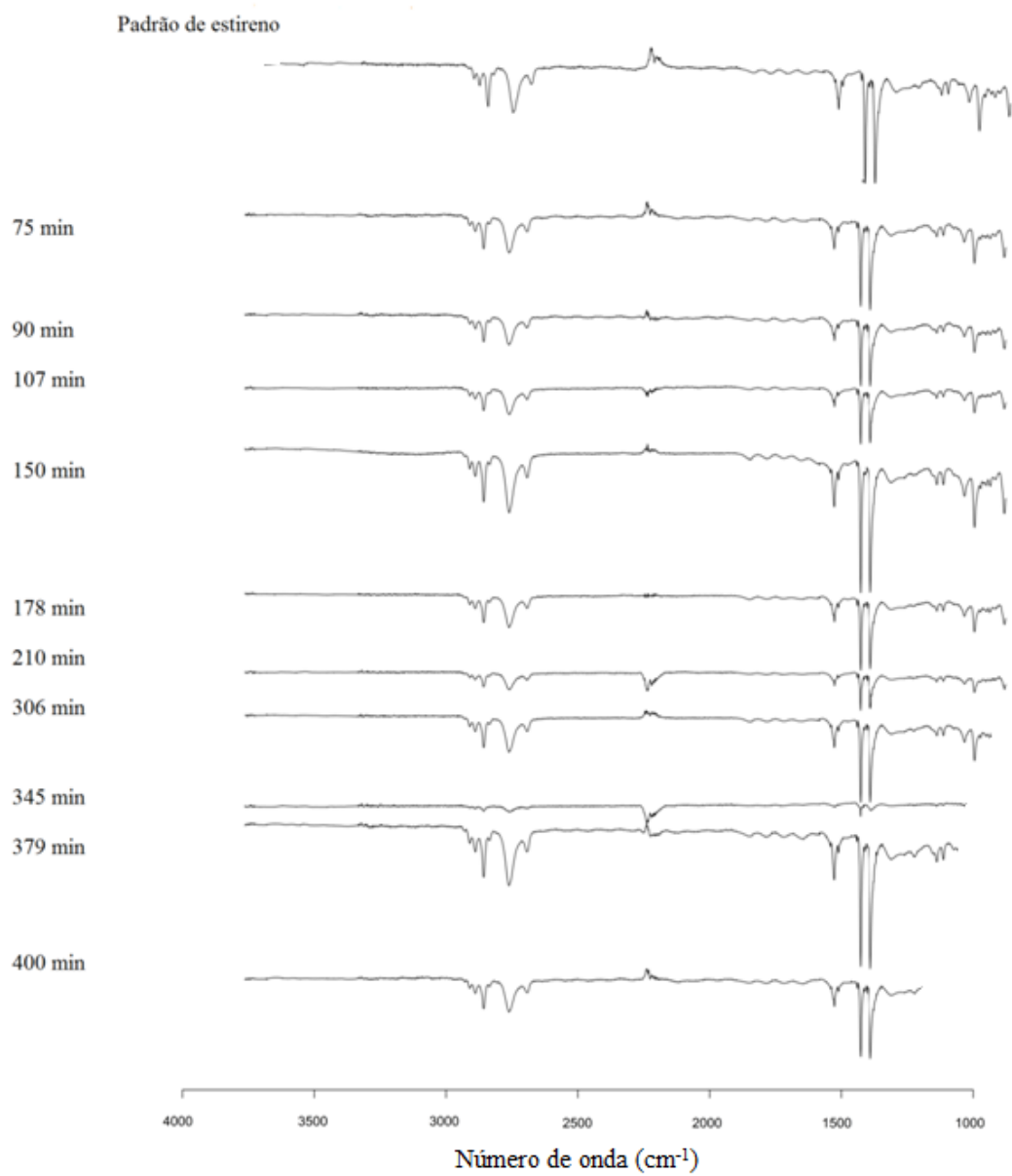


Figura 4.139: Análises de FTIR da reação ST3 das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 11 e 12 .

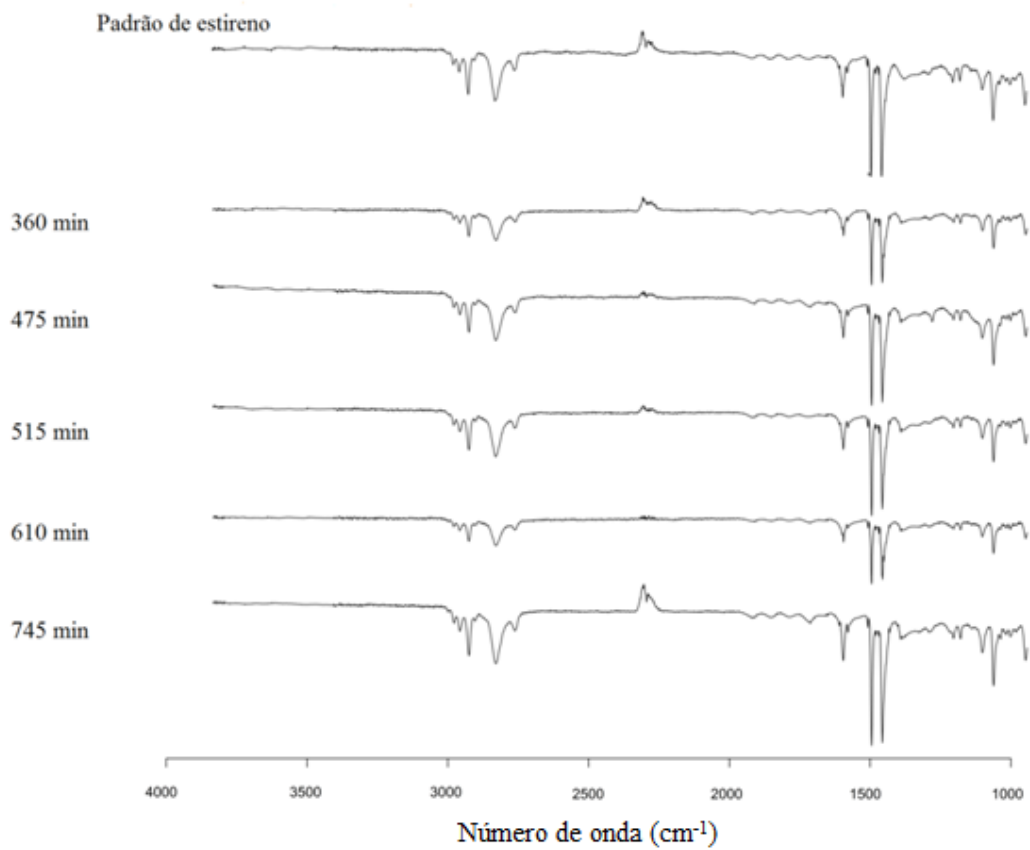


Figura 4.140: Análises de FTIR da reação P-ST/AMS1 das amostras 8, 11, 12, 14, e 17.

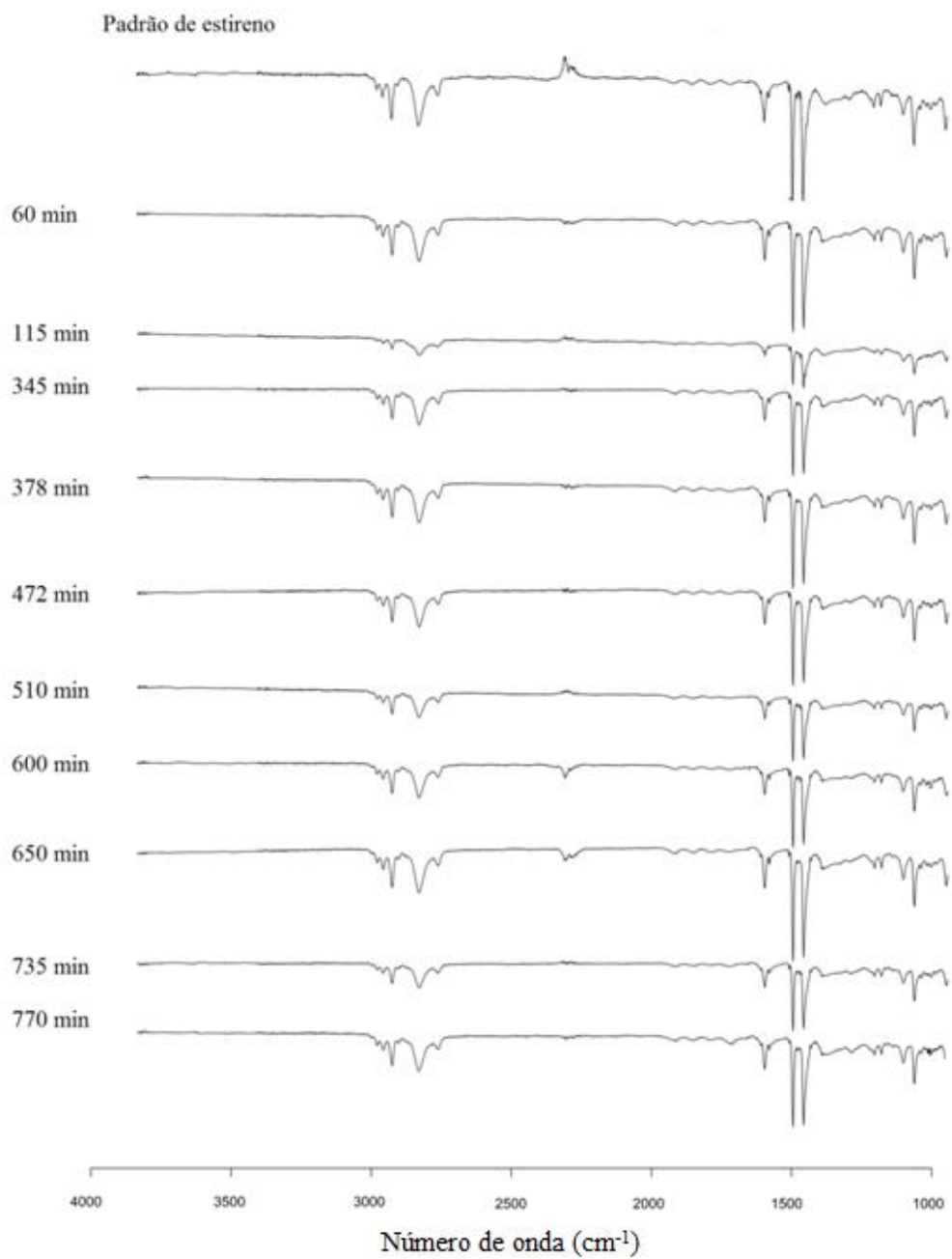


Figura 4.141: Análises de FTIR da reação P-ST/AMS2 das amostras 1, 3, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 17 e 18.



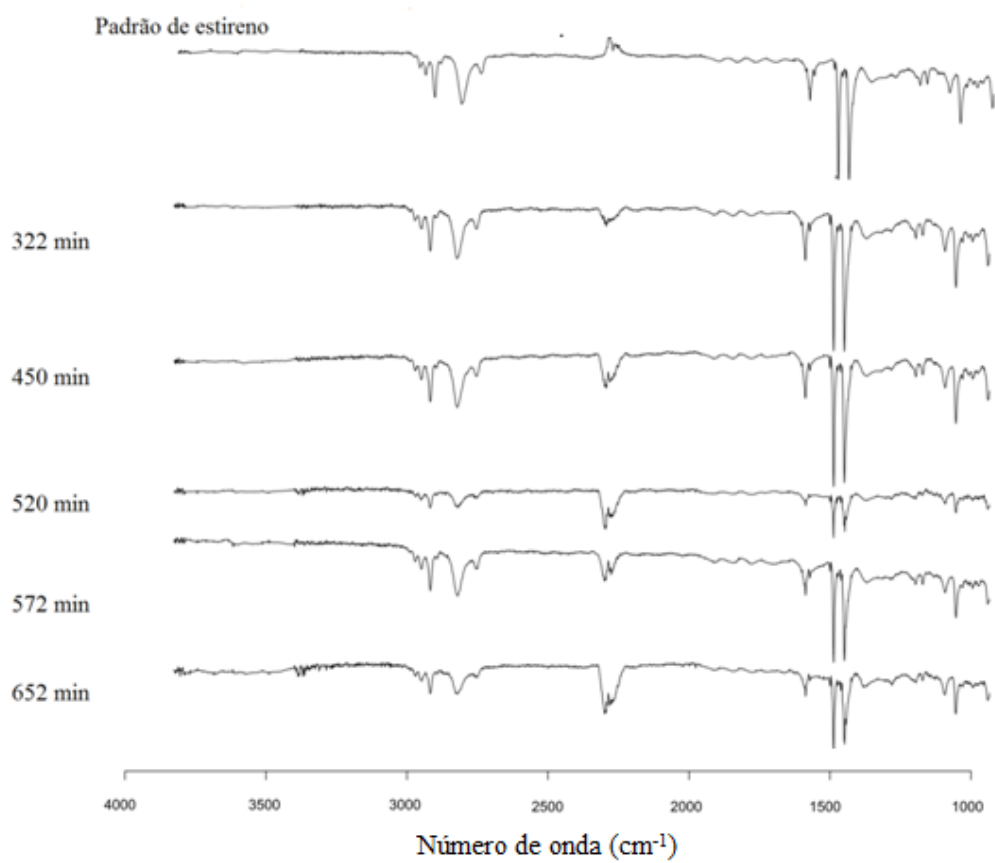


Figura 4.142: Análises de FTIR da reação- P-ST+AMS3 das amostras 6, 8, 9, 10 e 12.

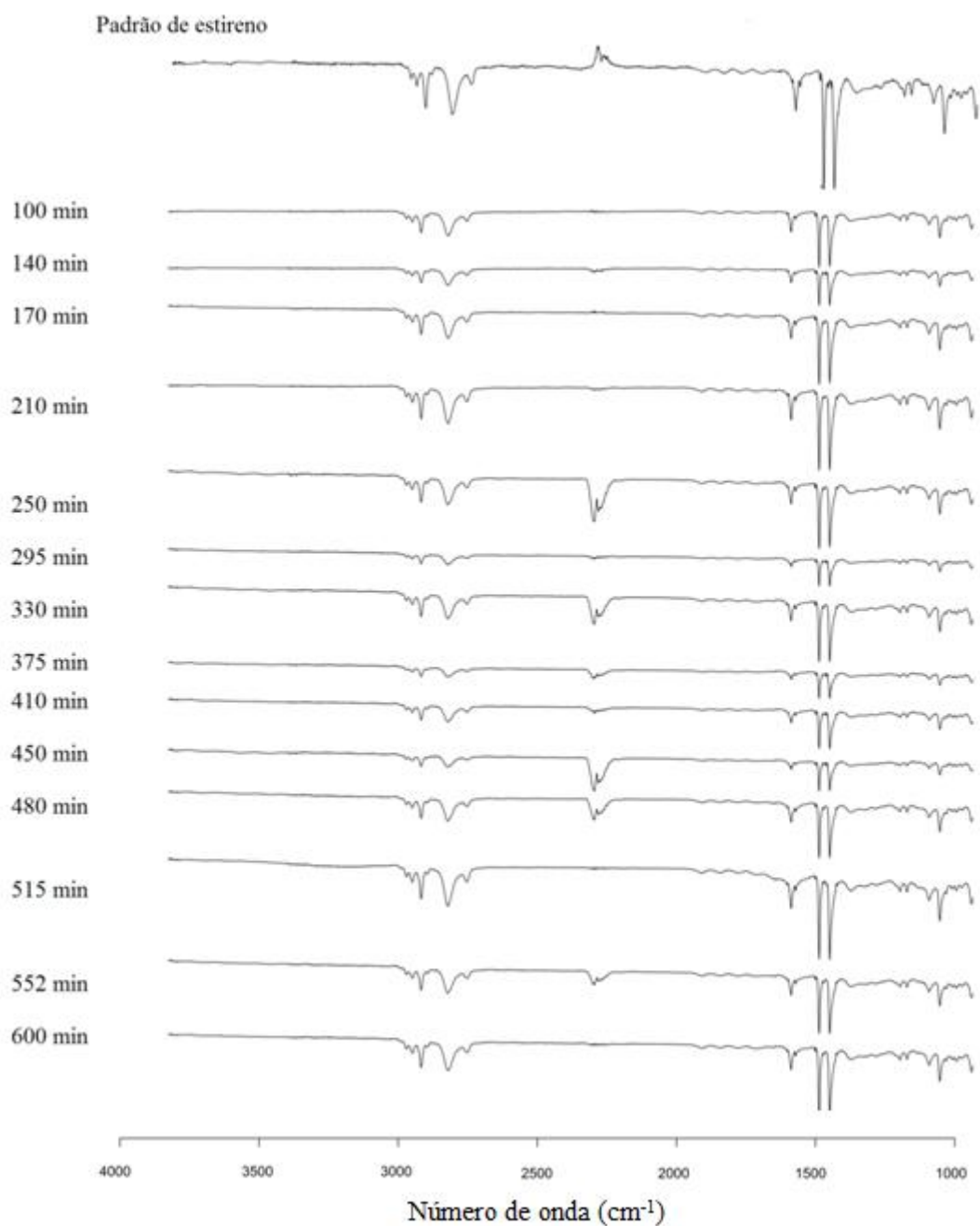


Figura 4.143: Análises de FTIR da reação P-ST+AMS4 das amostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14.

As Figuras 4.144, 4.145, 4.146 e 4.147 referem-se às amostras retiradas das reações P-ST/MMA1, P-ST/MMA2, P-ST+MMA3 e P-ST+MMA4, respectivamente, em tempos diferentes (ver Tabelas 4.17 e 4.18). Todas as figuras apresentaram as bandas de absorção típicas da deformação angular simétrica e antissimétrica das metilas

encontradas na região de 1385 e 1453  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A deformação angular referente aos grupos metilenos se localizam em 1484  $\text{cm}^{-1}$ , além da região característica de ligações C-H presentes no poliestireno, que se localizam entre 2948 e 3024  $\text{cm}^{-1}$  (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al.*, 2004, BLAMURUGAN *et al.*, 2004).

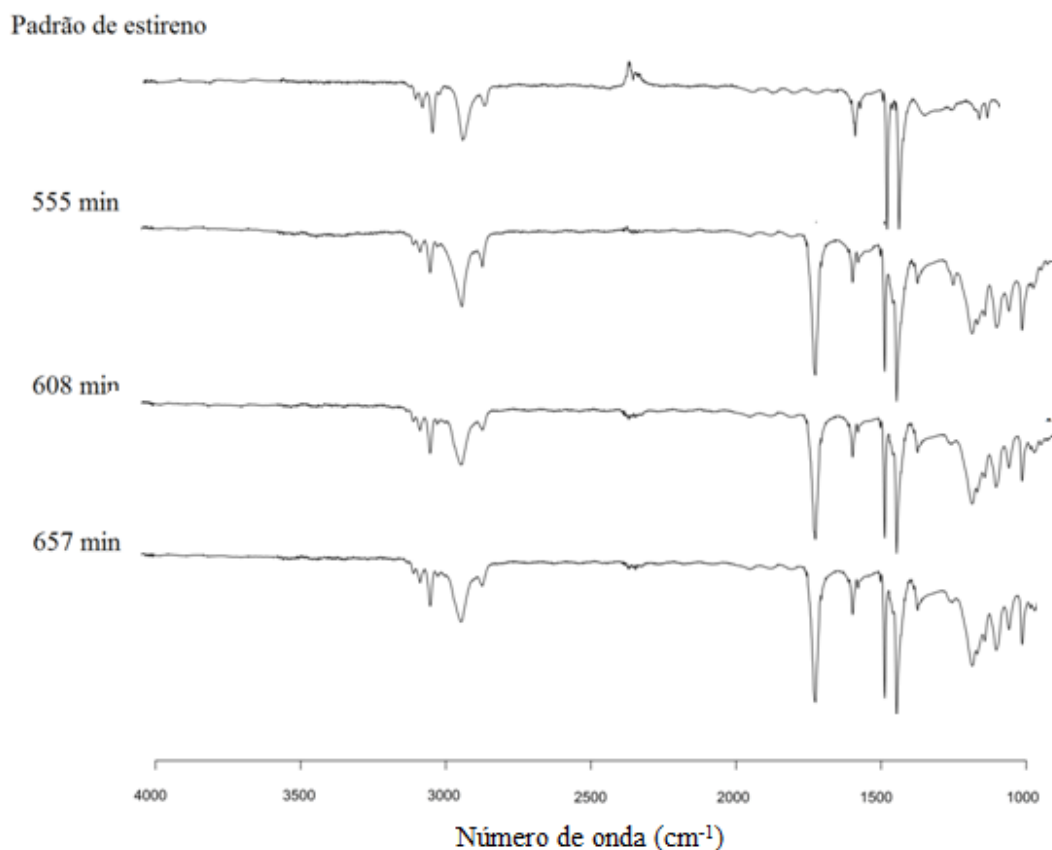


Figura 4.144: Análises de FTIR da reação P-ST/MMA1 das amostras 12, 13 e 14.

As figuras apresentam claramente os espectros de infravermelho de copolímeros de estireno/metacrilato de metila, mostrando o estiramento da ligação C-O e a deformação angular fora do plano da ligação C-H do anel aromatic, que se encontram em 1601  $\text{cm}^{-1}$  e 701  $\text{cm}^{-1}$ . A incorporação do metacrilato de metila ao poliestireno pode ser comprovada pela presença de sinais característicos do estiramento da carbonila em 1760 / 1677  $\text{cm}^{-1}$  (IMHOF, 2001, ORÉFICE *et al.*, 2004, BLAMURUGAN *et al.*, 2004). As bandas na região de 1000 a 1260  $\text{cm}^{-1}$  podem ser explicadas pelo estiramento da ligação C-O do éster. Algumas reações utilizaram MMA na alimentação principal e

outras somente na alimentação lateral, sendo as amostras coletadas em diferentes tempos.

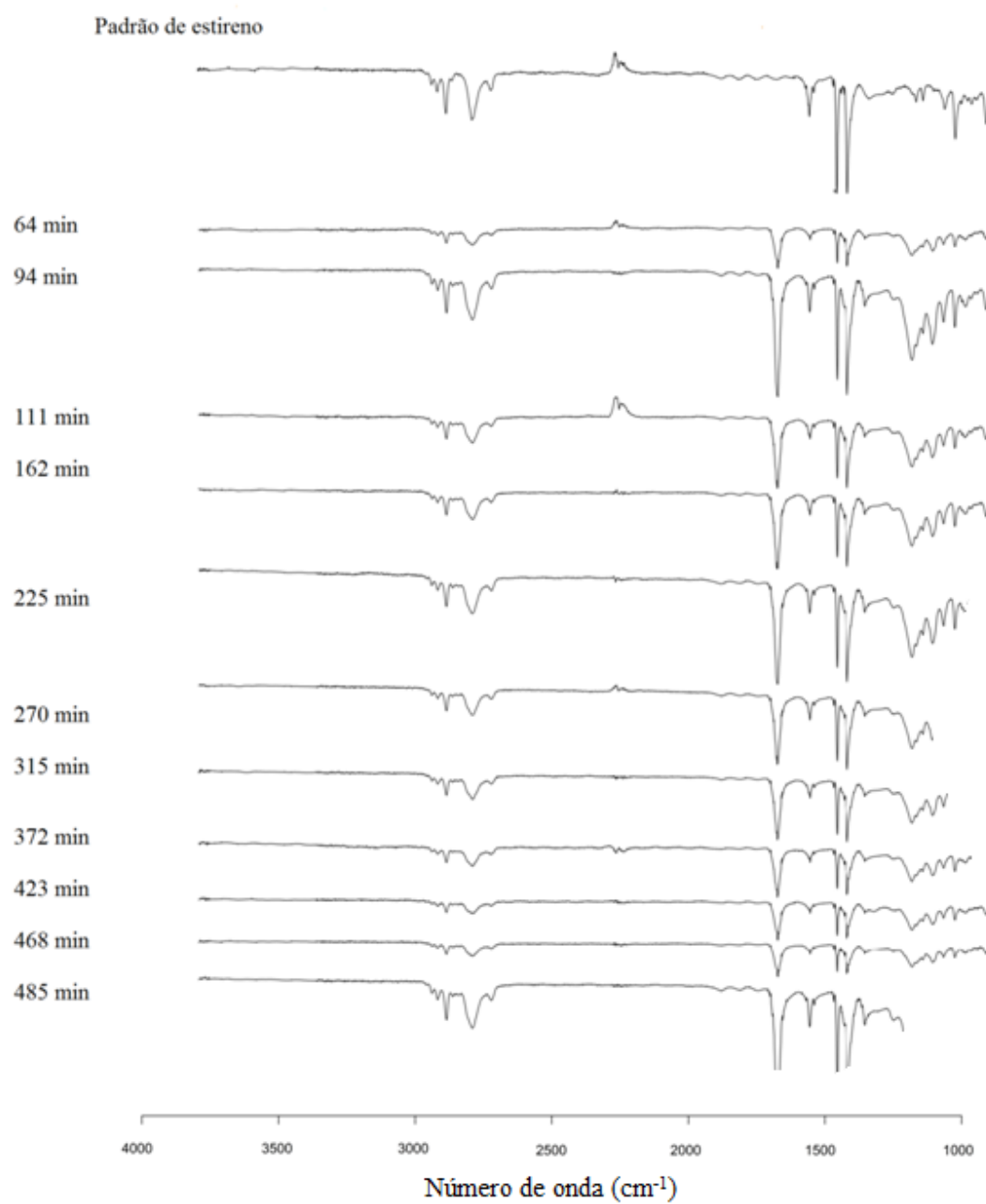


Figura 4.145: Análises de FTIR da reação P-ST/MMA2 das amostras 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12.

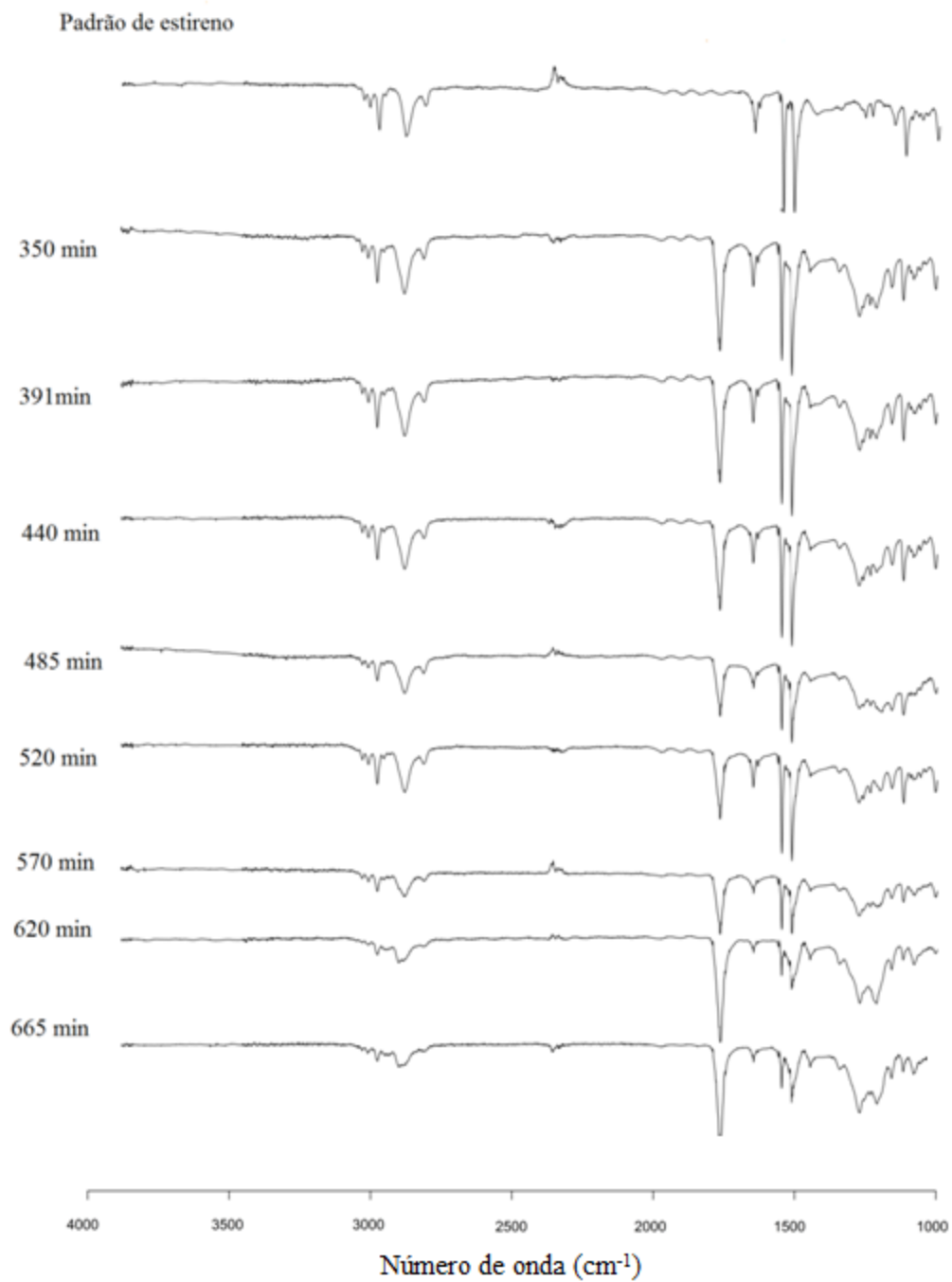


Figura 4.146: Análises de FTIR da reação P-ST+MMA3 das amostras 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14.

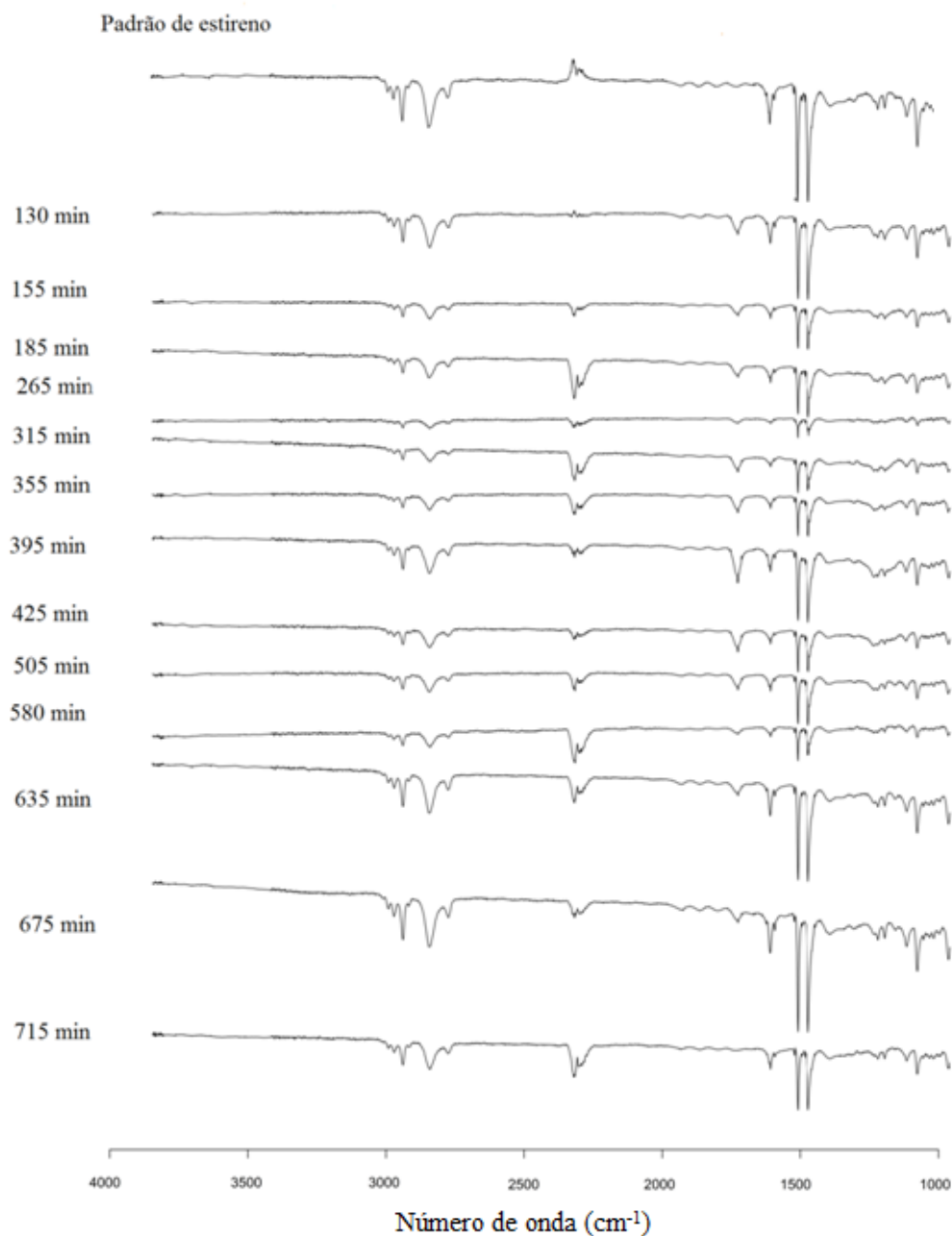


Figura 4.147: Análises de FTIR da reação P-ST+MMA4 das amostras 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16 e 17.

Os espectros mostram que a incorporação do comonômero ocorreu em todas as análises, reforçando a conclusão de que a adição do novo iniciador não altera a capacidade de inserir o comonômero. Por isso, a reação com alimentação lateral de comonômero constitui uma excelente alternativa para produzir polímeros com composições em bloco, em particular na presença de múltiplos iniciadores.

## 4.2.6- Análises de RMN

Os picos referentes aos grupos CH<sub>2</sub> presentes no anel aromático podem ser encontrados na região de 125,7 e 128 ppm (BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003). O sinal do CH encontra-se em torno de 145,4 ppm. Os picos nas regiões de 40,5 e 43,7 referem-se aos grupos CH e CH<sub>2</sub> livres do poliestireno. As Figuras 4.148 e 4.149 referem-se às reações de estireno na presença de BPO e uma mistura de BPO e TBEC como iniciador, respectivamente. Os espectros mostram uma conformação aleatória e atática para as duas amostras de poliestirenos produzidos. A Tabela 4.9 deve ser consultada para apoio às análises.

Os picos finos presentes na região de 140 ppm e entre 110 e 120 ppm apontam para a presença de resíduo de estireno na amostra. A presença de picos largos e mal definidos na da região A1 indica a formação de tríades distintas, devido à inserção aleatória de meros na cadeia. A confirmação da obtenção de uma estrutura atática mostra que a presença do nitróxido, e de múltiplos iniciadores nas condições experimentais analisadas não induzem a formação de cadeia polimérica regular, como usual em reações radicalares.

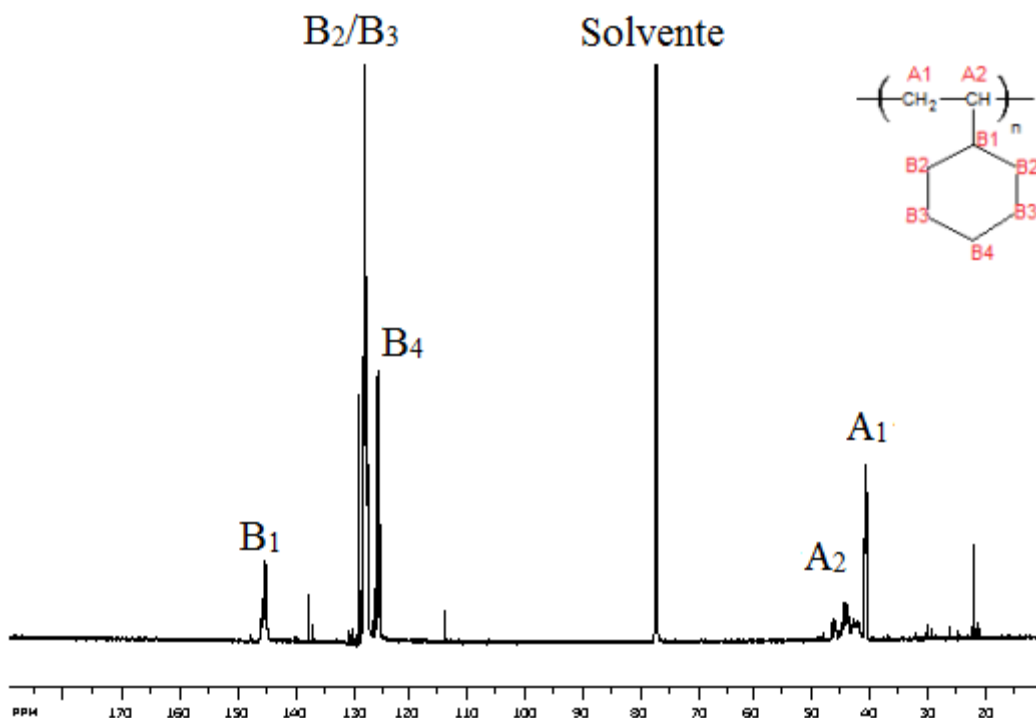


Figura 4.148: Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de poliestireno da reação ST1 (amostra 11).

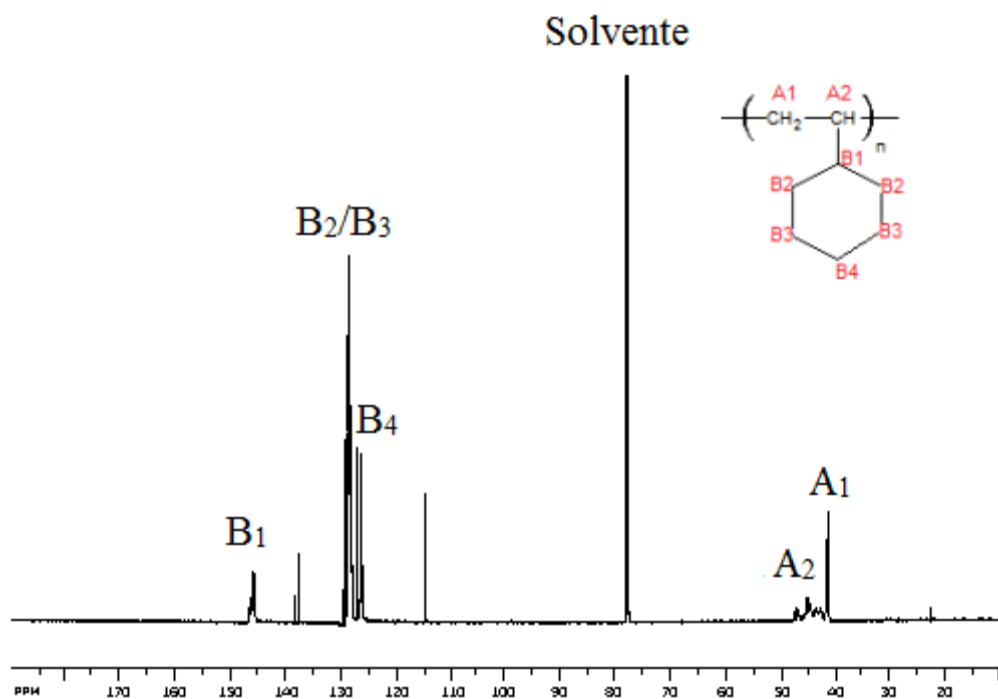


Figura 4.149: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poliestireno da reação P-ST3 (amostra 11).

A Tabela 4.10 indica os picos característicos do AMS. Os sinais que identificam a porção de poli(alfametilestireno) podem existir na região de 40-45 ppm para o  $\text{CH}_2$ . Estes sinais se sobrepõem aos sinais do CH e  $\text{CH}_2$  livres do poliestireno. Desta forma, o sinal que diferencia os monômeros estireno e alfa-metilestireno utilizados nas reações se refere ao carbono da metila do alfa-metilestireno ((BRANDOLINI & HILLS, 2000; NOGUEIRA & TAVARES, 2003).

As Figuras 4.150, 4.151, 4.152, 4.153 e 4.154 são espectros referentes às amostras das reações ST+AMS3 e ST+AMS4. As reações utilizaram uma mistura de estireno na alimentação principal e AMS na alimentação lateral, utilizando como iniciador BPO e uma mistura de BPO e TBEC. Os picos que identificam o carbono CH do anel se encontra em torno de 145 ppm. A incorporação do comonômero alfa-metilestireno pode ser comprovada pela presença de sinais em 21 / 22 ppm relativos à metila. Observa-se que alguns espectros confirmam a incorporação de AMS, por causa dos picos situados na região de 22 ppm.

Alguns picos bem definidos e finos evidenciam a presença de AMS residual na forma de monômero, ou seja, sem reagir. As regiões A1 e A2 mostram a formação de poliestireno e os sinais da região C1 indica a presença do grupo  $\text{CH}_2$  proveniente do



AMS. Isso comprova a incorporação do AMS. Contudo o sinal C1 não pode ser observado, caracterizando a baixa incorporação de AMS. Quanto à organização dos meros, na cadeia polimérica, como no caso anterior o espectro mostra uma conformação atática. Ao contrário dos casos analisados anteriormente na Seção 4.1.5, o AMS foi incorporado em pequenas quantidades por causa de uma conjunção de fatores: presença de altas concentrações de AMS na segunda etapa de reação em ST+AMS4; altas conversões do estireno, que diluem a quantidade de AMS incorporado. Portanto, parece claro que a incorporação de AMS requer cuidadoso projeto das condições de reação.

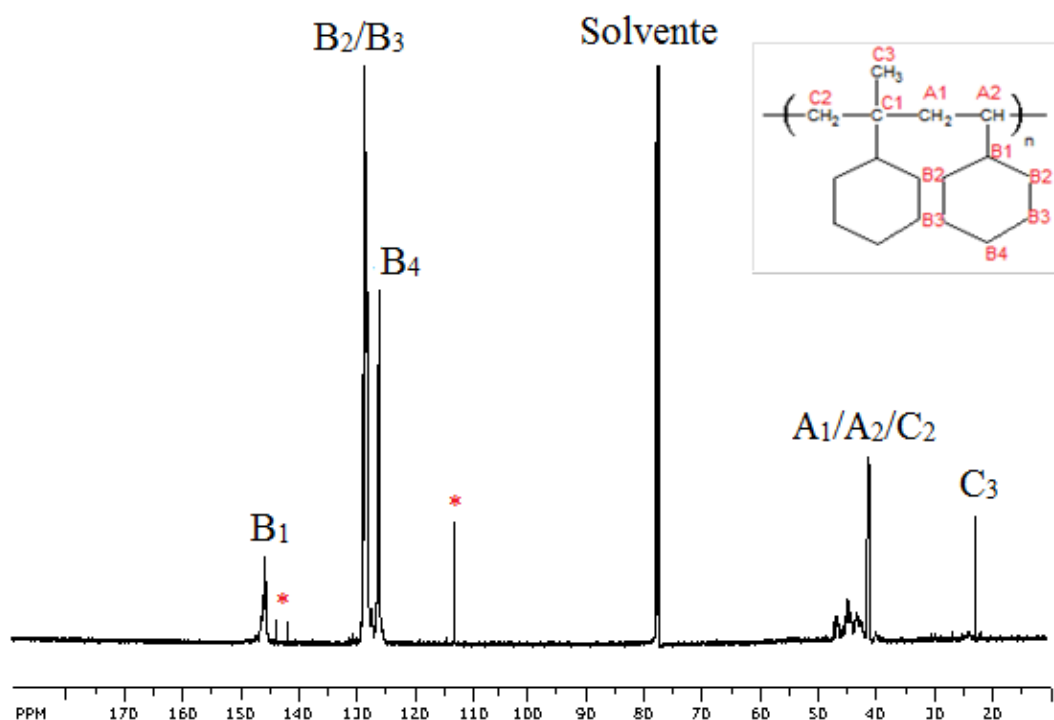


Figura 4.150: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST/AMS2 (amostra 3).

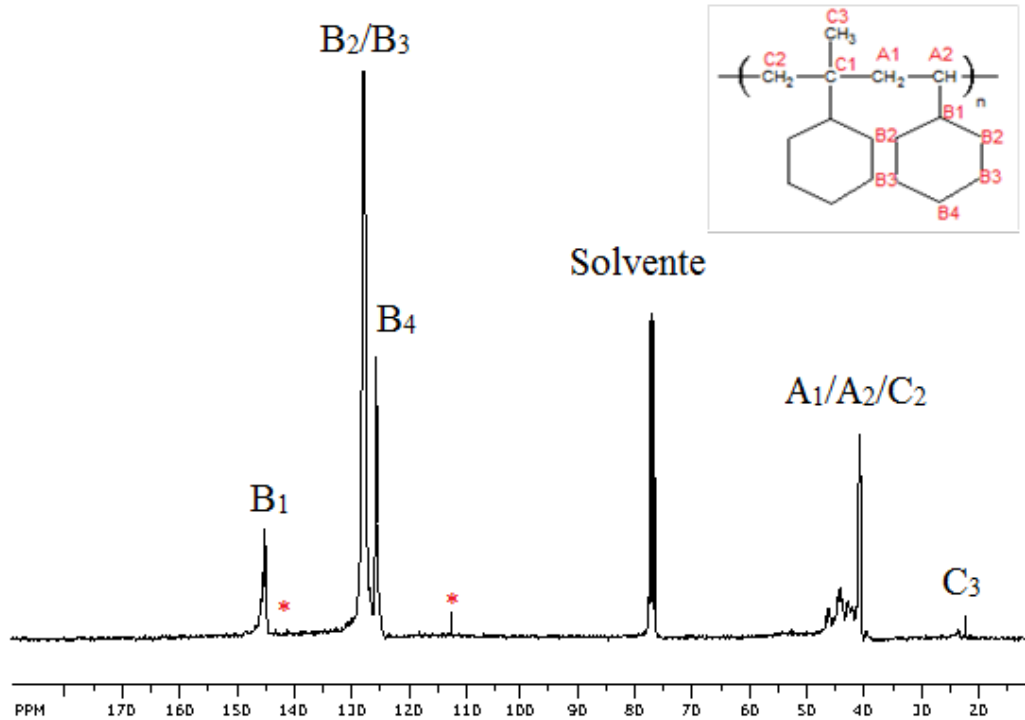


Figura 4.151: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST+AMS3 (amostra 9).

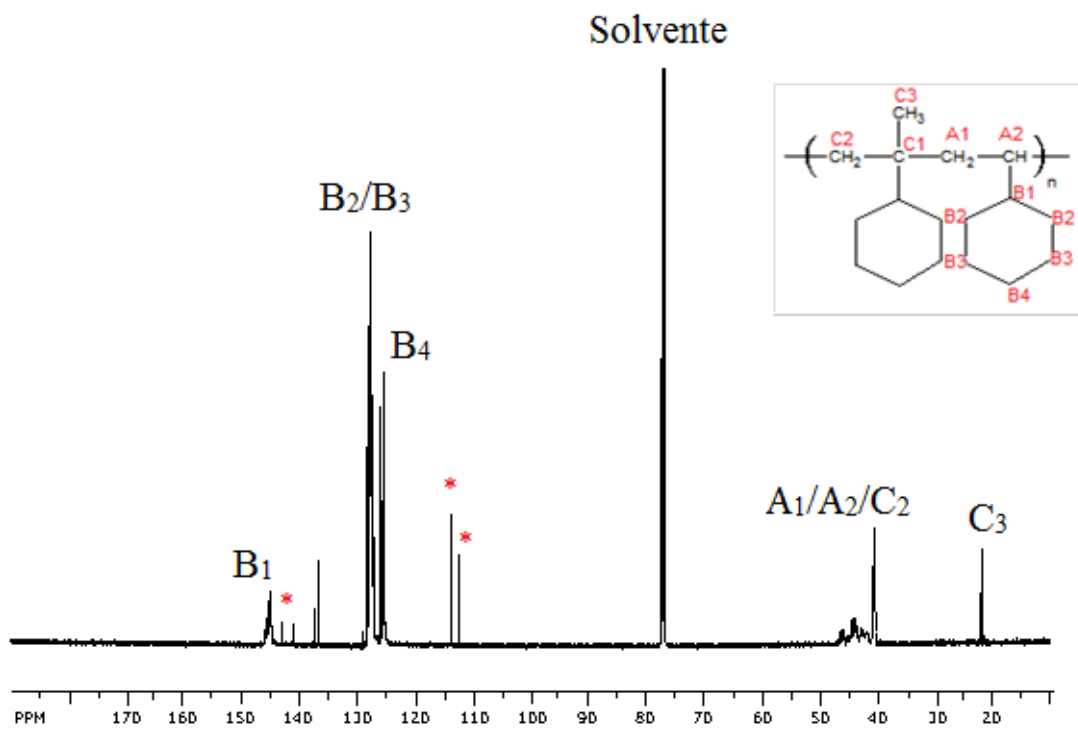


Figura 4.152: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST+AMS4 (amostra 2).

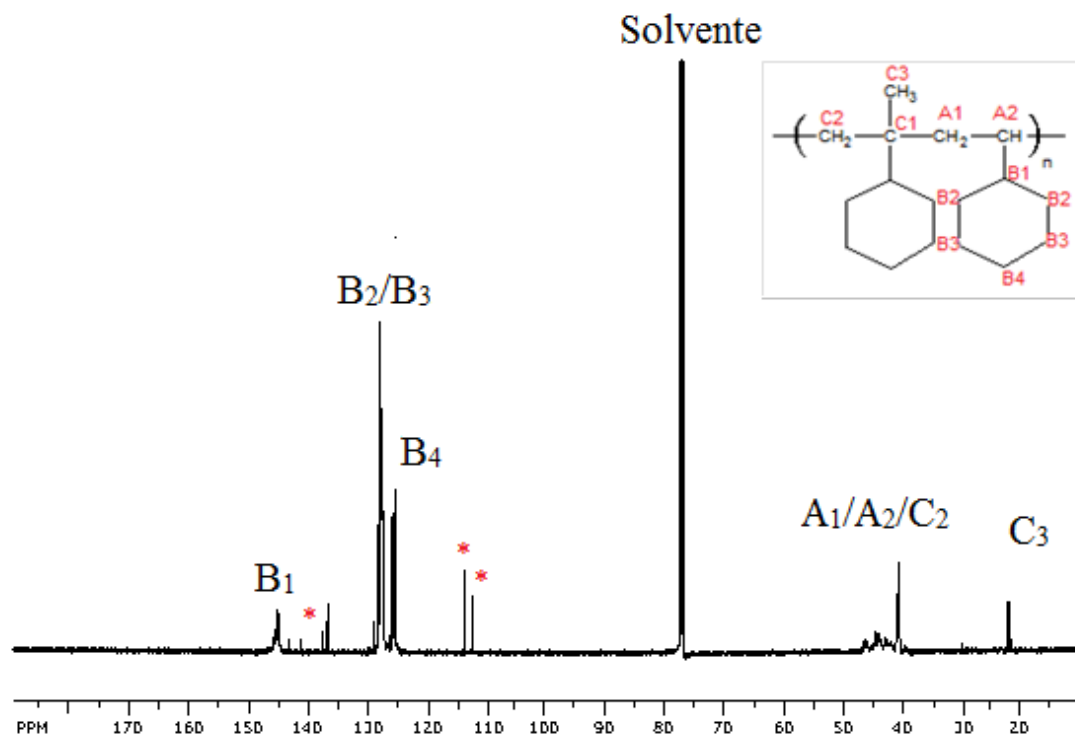


Figura 4.153: Espectro de  $^{13}\text{C}$  -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P- ST+AMS4 (amostra 7).

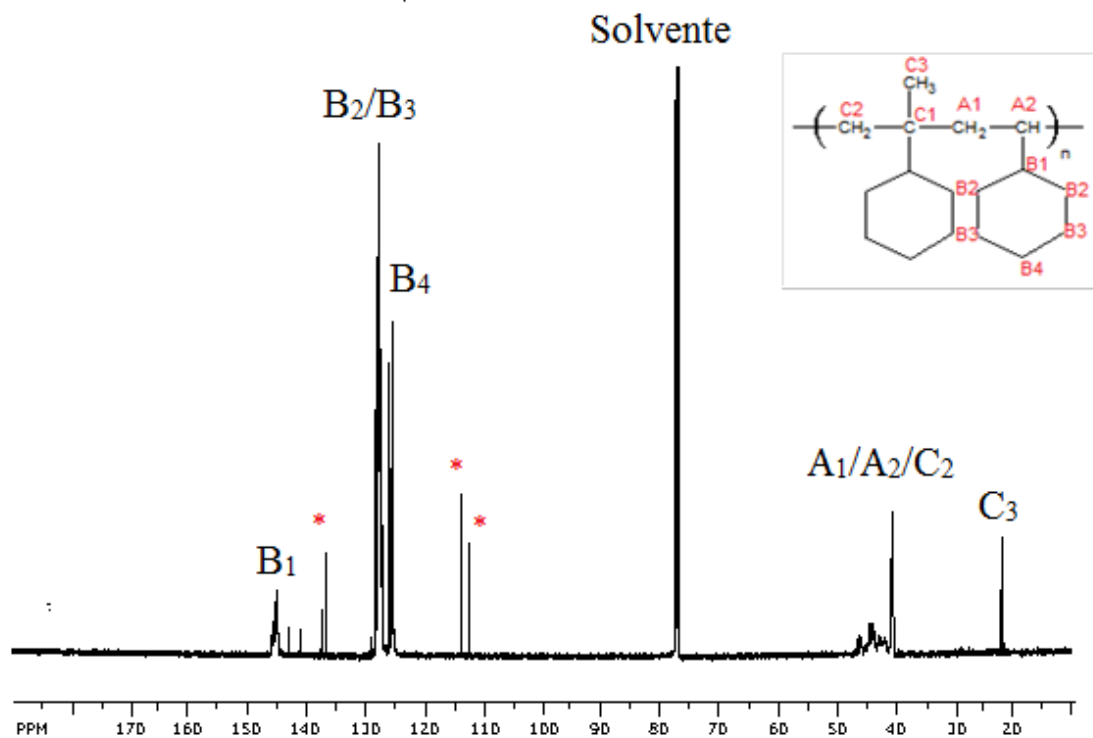


Figura 4.154: Espectro de  $^{13}\text{C}$  -RMN de poli(estireno-co-AMS) da reação P-ST+AMS4 (amostra 11).

Os espectros mostrados nas Figuras 4.155 e 4.156 referem-se a amostras das reações ST/MMA1 e ST/MMA2, da Tabela 4.17. Os sinais mostram a formação de um copolímero de estireno e MMA (ver Tabela 4.11). Os sinais da região D<sub>2</sub> comprovam a presença do grupo metila na estrutura do polímero, e os picos na região B mostram a formação de blocos de poliestireno. A ligação O-CH<sub>3</sub> identificada na região D<sub>4</sub> comprova a incorporação de MMA ao polímero formado. A estrutura do polímero é atática e com blocos não muito longos de MMA, por conta dos picos largos e mal formados do espectro.

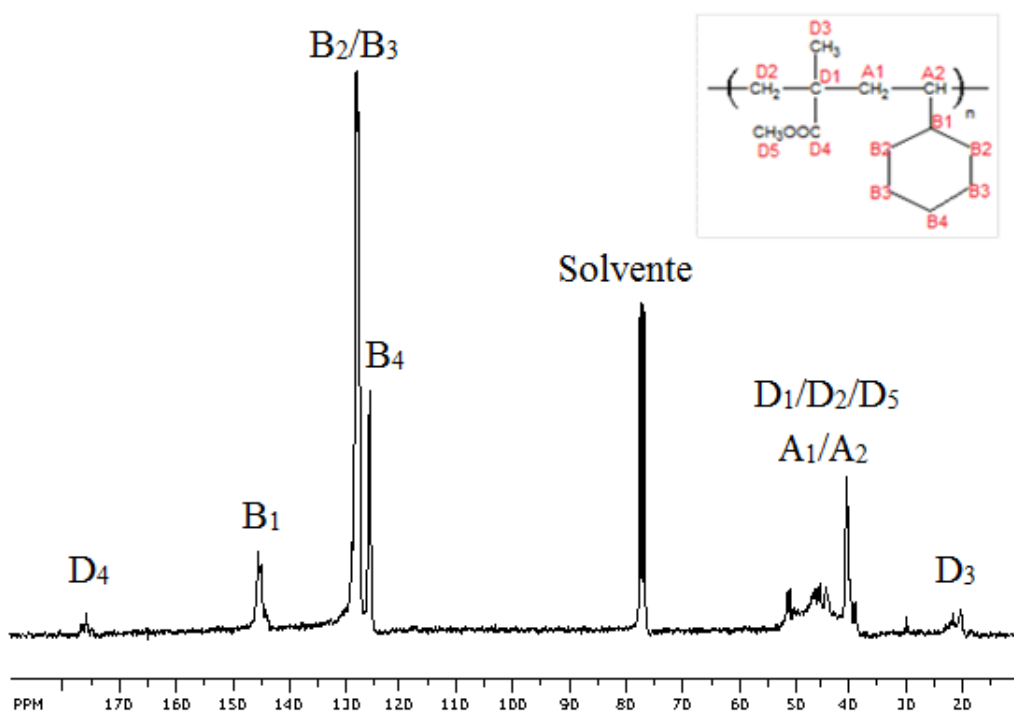


Figura 4.155: Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST/MMA1 (amostra 8).

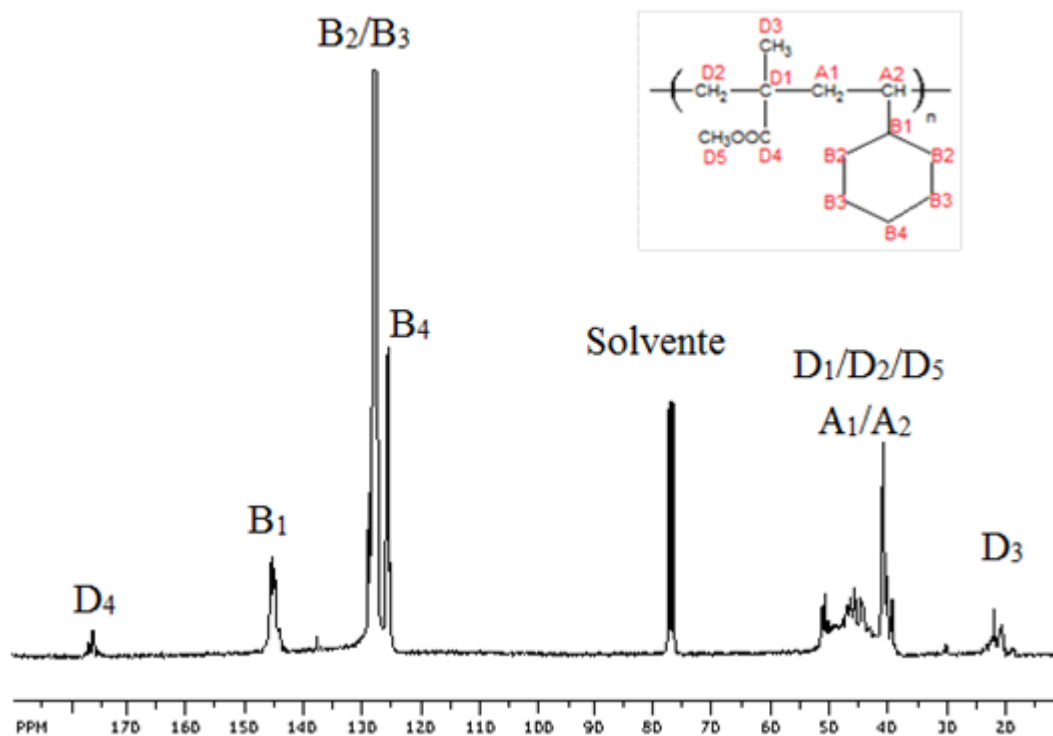


Figura 4.156: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST/MMA2 (amostra 11).

Os espectros mostrados nas Figuras 4.157, 4.158 e 4.159 foram obtidos a partir de amostras das reações ST+MMA3 e ST+MMA4. Mais uma vez, os picos na região B, C e D comprovam a incorporação de MMA à cadeia polimérica, formando assim um copolímero de estireno e MMA. Os picos da região D<sub>3</sub> identificam o grupo metila do MMA e seu desdobramento aponta para a formação de blocos de MMA com estrutura atática. Como a reação ST+MMA3 e ST+MMA4 utilizou a alimentação de MMA somente pela entrada lateral do reator, a primeira parte do reator produziu somente um polímero de estireno e toda a incorporação de MMA ocorreu na parte produzida na segunda parte do reator. Com isso, o polímero produzido possui uma estrutura em bloco, sendo um bloco composto somente de estireno e um segundo bloco composto de estireno e MMA. Como no caso do AMS, a presença de altas concentrações de MMA na segunda etapa da reação provoca um efeito pronunciado sobre a capacidade de incorporação do monomer no polímero final, em particular quando a conversão do estireno é alta. Por isso, da mesma forma que discutido no caso do AMS, a incorporação de grandes quantidades de MMA ao polímero final requer cuidadoso planejamento da reação.

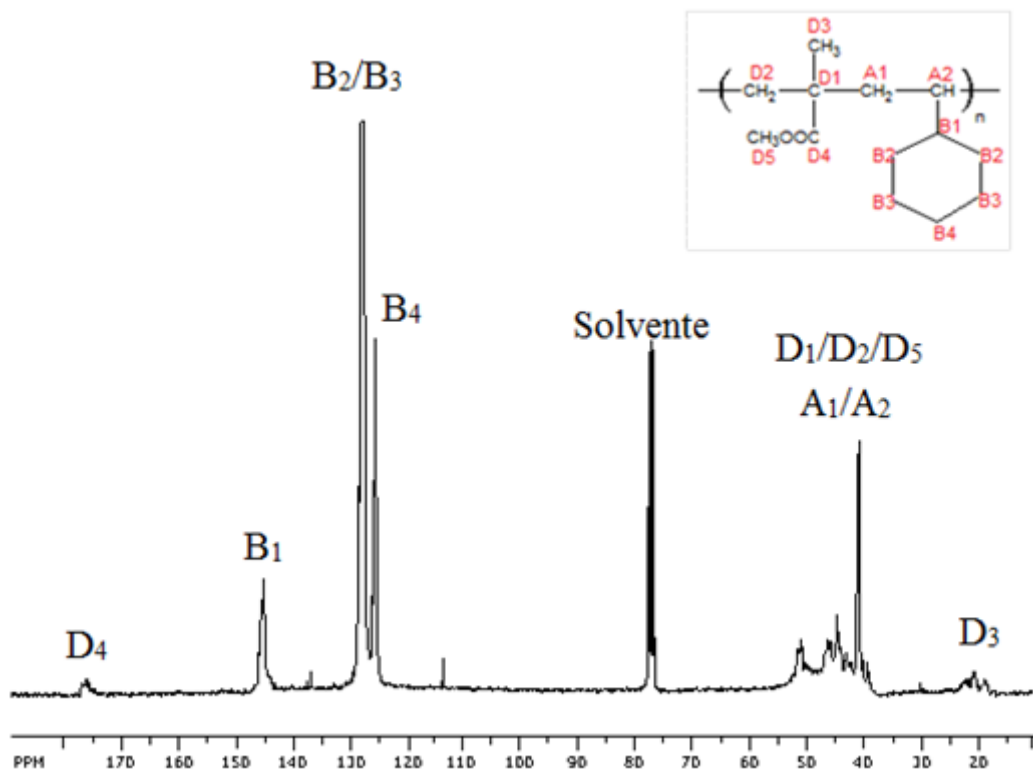


Figura 4.157: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST+MMA3 (amostra 9)

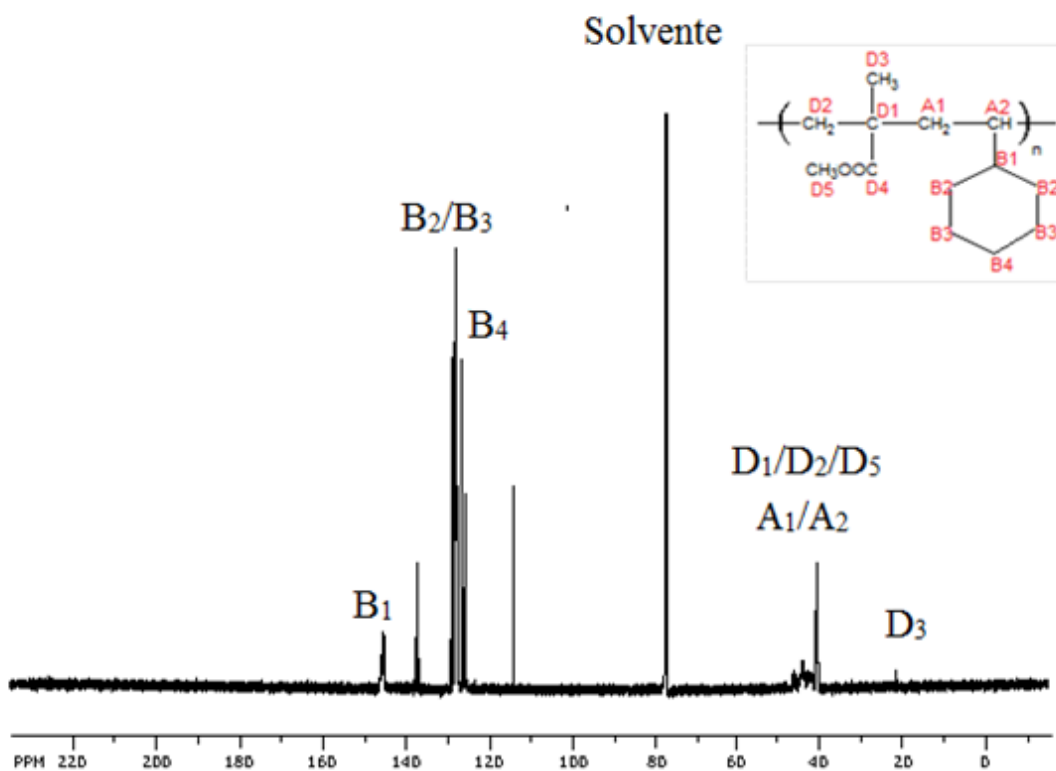


Figura 4.158: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST+MMA4 (amostra 2).

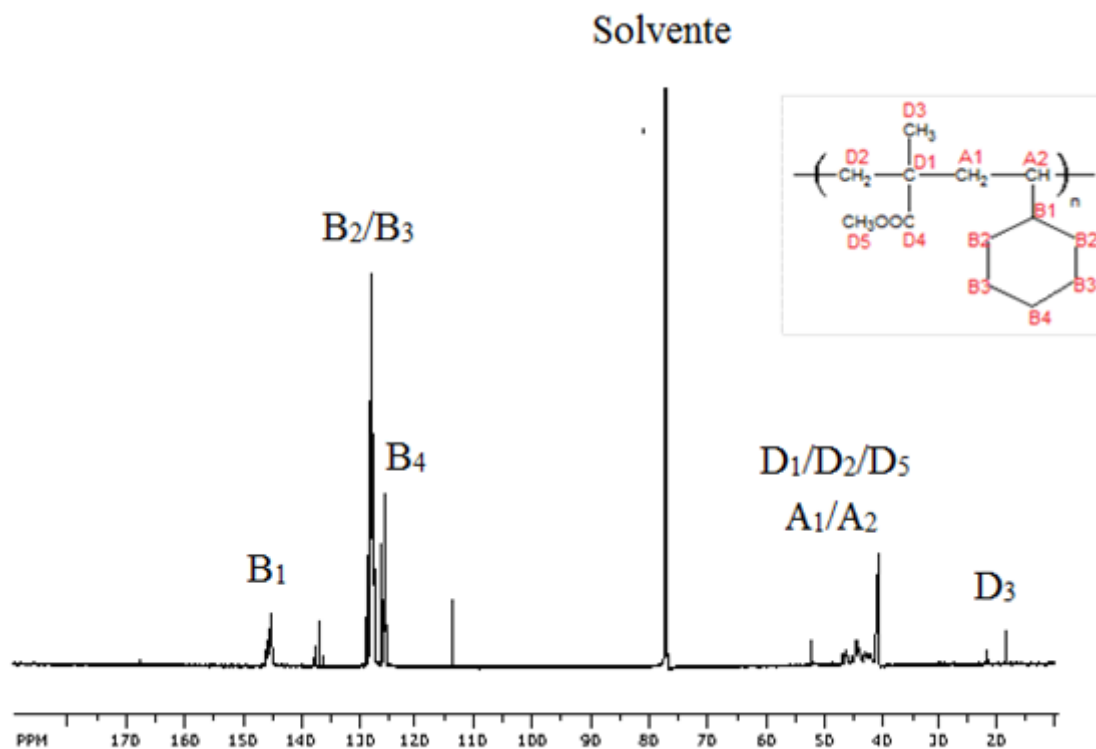


Figura 4.159: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de poli(estireno-co-MMA) da reação P-ST+MMA4 (amostra 17).

### 4.3 – Conclusão

Os resultados experimentais apresentados ao longo do Capítulo 4 permitem avaliar muitos pontos relevantes. Em primeiro lugar, é preciso enfatizar que o esquema de reação baseado em reator tubular é extremamente flexível, permitindo analisar o efeito de composições e do tempo de residência com a simples manipulação de vazões de alimentação das linhas de alimentação principal e de alimentação lateral. Esse aspecto do trabalho experimental, explorado intensivamente ao longo de todo o Capítulo 4, não havia sido ainda discutido na literatura, constituindo uma das propostas inovadoras do presente trabalho.

Do ponto de vista da reação, pela primeira vez foi estudada a copolimerização de estireno com AMS e MMA em reatores tubulares, por via do mecanismo de polimerização radicalar controlada e mediada por nitróxido. Mostrou-se que a polimerização mantém o caráter vivo (controlado) no reator tubular, com conversões e massas molares dependendo linearmente dos tempos de residência no reator. Ainda mais importante, foi observado que grandes quantidades de AMS e MMA podem ser

incorporados no copolímero final (até 25% em base molar, segundo os dados experimentais obtidos), desde que as conversões de estireno não sejam excessivamente elevadas (da ordem de 40%) ou que as concentrações de estireno não sejam excessivamente baixas. Nesse caso, a alimentação de comonômero pela linha de alimentação lateral pode levar à formação de copolímeros de bloco, que podem encontrar usos como compatibilizantes, por exemplo. Além das conversões elevadas e conteúdos também elevados de comonômero, foram obtidos produtos com massas molares apreciáveis, da ordem de 60.000 g/gmol, com índices de polidispersão inferiores a 1,4. Além disso, todos resultados de análises de GPC apresentaram uma distribuição de massas molares unimodal como mostrado na Figura 4.160 evidenciando que os valores de IPD próximos de 1,0 obtidos nas reações referem-se à tamanhos semelhantes de cadeias poliméricas.

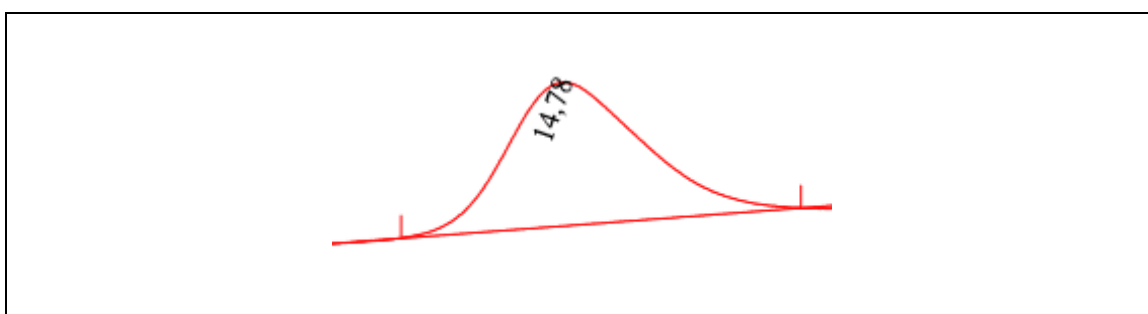


Figura 4.160: Resultados típico de GPC obtido nas reações da Seção 4.

Baseado nos experimentos conduzidos, parece claro que a presença de AMS na etapa principal de formação das cadeias vivas inibe as reações de copolimerização. Esse efeito parece indicar que a presença de radicais primários de AMS podem formar espécies estáveis com o controlador da reação (no caso, TEMPO). Embora a presença de AMS na corrente de alimentação lateral do reator cause redução da velocidade de reação na segunda parte do reator, ela não impede a ocorrência da reação, a não ser que a concentração de AMS seja demasiadamente elevada. Isso foi confirmado pela presença de quantidades apreciáveis de AMS no copolímero final (até 25% em base molar). Contudo, mesmo a presença de quantidades muito pequenas de AMS na corrente de alimentação principal do reator (por exemplo, da ordem de 10% em base molar) resultou em queda extremamente significativa da conversão, em alguns casos inferiores a 2%. Esse efeito resultante da presença do AMS na etapa de iniciação ainda não foi discutido na literatura, talvez porque nas reações em batelada o AMS está



presente desde o início da reação na grande maioria dos estudos experimentais conduzidos sobre a copolimerização do estireno com AMS.

Baseado também nos experimentos conduzidos, parece claro que a presença de MMA no meio reacional exerce influência muito menor que a do AMS sobre o andamento da reação. Embora a presença de MMA no meio reacional cause redução da velocidade de reação, ela não impede a ocorrência da reação, quer o MMA seja alimentado na corrente principal de alimentação, quer o MMA seja alimentado na corrente lateral do reator, desde que a concentração de MMA não seja demasiadamente elevada. Isso foi confirmado pela presença de quantidades apreciáveis de MMA no copolímero final (até 25% em base molar) em vários dos materiais produzidos, como confirmado por análises de  $^{13}\text{C}$ -RMN.

Um estudo muito interessante também mostrou que a adição de um segundo iniciador ao sistema de reação pode ser extremamente atraente, do ponto de vista operacional. Observou-se que a adição de TBEC a uma mistura que continha originalmente BPO provoca efeito notável sobre as conversões obtidas em baixos tempos de residência. Esse efeito não pode ser explicado apenas em termos da adição de um segundo iniciador ao sistema, porque o tempo de meia-vida do BPO nas condições analisadas era de 5 min, enquanto o tempo de meia-vida do TBEC era de cerca de 250 min. Portanto, tudo indica que existe uma interação sinérgica entre os dois iniciadores que promove a formação de cadeias e a conversão de monômero em taxas muito maiores quando os dois iniciadores são adicionados em conjunto do que quando são alimentados em separado. Efeito similar já foi reportado por Castor Jr. (2014) para reações de PVC conduzidas na presença de peróxido de lauroíla e TBEC. Como a mistura dos dois iniciadores não provoca aumento expressivo das massas molares, é provável que o efeito observado esteja associado à formação de maior número de radicais no início da reação, promovendo o aumento da conversão. Por exemplo, a presença de radicais primários resultantes do decaimento térmico do BPO pode provocar a degradação de moléculas de TBEC, acelerando a formação de radicais primários e a velocidade da reação. De qualquer forma, a adição de um segundo iniciador, com tempo de meia-vida mais longo, pode ser conveniente para evitar a ocorrência do efeito do radical persistente, em que a ocorrência de reações de terminação, mesmo que a baixas taxas, promove o aumento gradual da relação  $[\text{TEMPO}]/[\text{RADICAL}]$ , promovendo como consequência a inibição gradual da reação.

Como efeito negativo, a geração de cadeias radicalares ao longo do processo provoca o aumento do índice de polidispersão, o que pode ser indesejado em algumas aplicações.

Com base em tudo o que foi discutido, fica bastante claro que os dados experimentais originais apresentados no presente documento devem suscitar discussão aprofundada sobre aspectos mecanísticos em etapa futura do presente trabalho. Apesar disso, o processo baseado em reator tubular equipado com corrente lateral pode ser explorado para permitir a produção de copolímeros de bloco por intermédio do mecanismo de polimerização radicalar controlada, mesmo no caso em que os comonômeros apresentam reatividades relativamente baixas, como nos casos das copolimerizações de estireno com AMS e MMA.

**SEÇÃO III**

**MODELAGEM MATEMÁTICA E  
ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS**

## **Capítulo 5- Modelagem Matemática dos Sistemas de Polimerização Radicalar Controlada**

Este capítulo aborda a modelagem matemática proposta para um sistema de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido. O capítulo inicia com uma introdução, seguida da apresentação de uma revisão bibliográfica e do modelo proposto para o presente trabalho. Por fim, são apresentadas as constantes cinéticas utilizadas no modelo.

## 5.1- Introdução

A utilização de modelos matemáticos pode ser associada ao interesse de descrever as propriedades finais da resina (como Mn, Mw, composição do copolímero e conversão) como função das condições operacionais, do tipo de reator empregado, da composição da mistura de alimentação e do perfil térmico. Os sistemas poliméricos envolvem um conjunto muito grande de etapas de reação e alguns desafios surgem naturalmente desta característica. A modelagem matemática de sistemas poliméricos é baseada na formulação dos balanços de massa de todas as espécies químicas presentes no meio reacional, juntamente com o balanço de energia do processo. A escolha de um modelo cinético, portanto, é crucial para tornar possível a descrição dos aspectos cinéticos observados experimentalmente, ao mesmo tempo em que se mantém o número de equações de balanço em número razoável para o tratamento matemático e computacional.

## 5.2 - Revisão Bibliográfica

Diversos trabalhos propuseram modelos matemáticos que descrevem o sistema de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxidos. GEORGES *et al.* (1993) propuseram um modelo simplificado para a reação de estireno mediada por nitróxido. Os autores utilizaram BPO como iniciador e fizeram a reação em um sistema a 135 °C. O mecanismo proposto era composto por uma etapa de iniciação, uma etapa de propagação e uma etapa com ativação-desativação. A Tabela 5.1 mostra as etapas do mecanismo cinético proposto por GEORGES *et al.* (1993). Na proposta dos autores, a decomposição do iniciador podia ocorrer a partir de duas reações: uma reação de decomposição térmica ou uma decomposição gerada pelo radical nitróxido.

Tabela 5.1: Modelo cinético proposto por GEORGES *et al.*(1993).

Etapa	Mecanismo
Iniciação	$I + X \xrightarrow{kpr} R \cdot + Sb$ Decomposição do iniciador (BPO) pela atuação do nitróxido (TEMPO)
	$I \xrightarrow{Kd} 2R$ Decomposição do iniciador (BPO)
Propagação	$R + M \xrightarrow{Kia} P_1$
	$P_i + M \xrightarrow{Kp} P_{i+1}$
Captura e descaptura	$P_i + X \xrightleftharpoons[Kuncap]{Kcap} Z_i$ Reação de captura e descaptura pelo nitróxido

Baseado nos resultados experimentais que mostravam uma inibição causada pela presença do nitróxido na polimerização do estireno na presença de BPO e em baixas temperaturas (60 °C), os autores sugeriram que a reação de iniciação do BPO promovida pelo nitróxido ocorria apenas em baixas temperaturas (60 °C) e podia ser desconsiderada em temperaturas acima de 100 °C. A simplicidade do mecanismo cinético proposto por GEORGES *et al.*(1993) permite compreender de forma clara e abrangente a função de cada etapa reacional e a importância das principais espécies químicas envolvidas no sistema NMRP e os autores obtiveram bons resultados na representação dos dados experimentais pelo modelo a partir do cálculo da entalpia da constante de captura-descaptura.

O sistema de polimerização estudado por FUKUDA *et al.*(1996) utilizou como iniciador um macro-radical de poliestireno e TEMPO (PS-TEMPO) e um iniciador alquociamina, conduzindo a polimerização do estireno a 125 °C. Os autores concluíram que a taxa de propagação no processo não dependia da concentração de PS-TEMPO e estimaram a constante de equilíbrio para a reação de captura-descaptura. Eles também propuseram o mecanismo cinético mostrado na Tabela 5.2 e constituído de uma etapa de decomposição da alquociamina, uma etapa de iniciação térmica do monômero, uma etapa de propagação e outra de terminação por combinação.

Figura 5.2: Modelo cinético proposto por FUKUDA *et al.*(1996).

Etapa	Mecanismo	
Iniciação	$R - X \xrightleftharpoons[Ka]{Kda} R \cdot + X$	Decomposição da alcoxiamida
	$3M \xrightarrow{Kth} 2R_1$	Iniciação térmica
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{Kp} P_{n+1}$	
	$P_i + P_n \xrightarrow{Kt} Q_{i+n}$	
Terminação	$P_i + P_n \xrightarrow{Kt} P_{i+n}$	Terminação de combinação

GRESZTA & MATJASZEWSKY (1996) também propuseram um mecanismo cinético para a polimerização a 120 °C do estireno utilizando PS-TEMPO. O mecanismo proposto pelos autores e mostrado na Tabela 5.3 incluiu a etapa de iniciação térmica, etapa de iniciação da alquociamina, etapa de propagação, etapa de terminação bi-molecular, reação de transferência ao monômero, reação de transferência ao dímero e reação de decomposição da alquociamina.

Tabela 5.3: Modelo cinético proposto por GRESZTA & MATJASZEWSKY (1996).

Etapa	Mecanismo	
Iniciação	$M + M \xrightarrow{Kdim} D$	Reação de dimerização de Mayo
	$D + M \xrightarrow{Kit} D \cdot + M \cdot$	Reação de iniciação térmica
	$D \cdot + M \xrightarrow{Kp} P_1 \cdot$	Reação do radical dimérico
	$M \cdot + M \xrightarrow{Kp} P_1 \cdot$	Reação do radical monomérico
Propagação	$P_n \cdot + M \xrightarrow{Kp} P_{n+1}$	Reação de propagação
Captura e descaptura	$P_n \cdot + X \xrightleftharpoons[Kda]{Kd} P - X$	Reação de captura e descaptura pelo nitróxido
Terminação	$P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{Kt} P_{n+m}$	Terminação bi-molecular
Reações de transferência e decomposição	$P_n \cdot + M \xrightarrow{Ktrm} P_n + M \cdot$	Reação de transferência ao monômero
	$P_n \cdot + D \xrightarrow{Ktrd} P_n + D \cdot$	Reação de transferência ao dímero
	$M - X \xrightarrow{Kdecomp} M + X - H$	Decomposição da alcoxiamida

Os autores sugeriram que a quebra homolítica da alquociamina é responsável pelo controle do IPD e do Mw e que a iniciação térmica é responsável pela manutenção

de taxa de propagação. Os autores também estimaram os valores para as constantes cinéticas das reações de captura e descaptura da cadeia polimérica. Os resultados também sugeriram que a terminação bimolecular é baixa, como consequência da baixa concentração de radicais.

O modelo proposto por BUTTÉ *et al.* (1996), descrito na Tabela 5.4, incluiu as etapas de iniciação térmica, decomposição do iniciador, propagação, captura e descaptura da cadeia polimérica viva pelo nitróxido, transferência de cadeia ao monômero, decomposição das espécies dormentes e terminação por combinação. Os autores mostraram que a expressão da constante cinética de terminação era dependente da temperatura e do Mw, indicando a existência de efeito gel. Isso permitiu o modelo descrever melhor os dados experimentais.

Tabela 5.4: Modelo cinético proposto por BUTTÉ *et al.* (1996).

Etapa	Mecanismo	
Iniciação	$3M \xrightarrow{K_{th}} 2R \cdot$	Iniciação térmica
	$I \xrightarrow{K_d} 2R \cdot$	Iniciação química
Propagação	$P_n + M \xrightarrow{K_p} P_{n+1}$	
Captura e descaptura	$P_n + X \xrightleftharpoons[K_{uncap}]{K_{cap}} P_n - X$	Reação de captura e descaptura pelo nitróxido
Terminação	$P_n + P_m \xrightarrow{K_t} P_{n+m}$	Terminação bi-molecular
Reações de transferência e decomposição	$P_n + M \xrightarrow{K_{trm}} Q_n + M \cdot$	Reação de transferência ao monômero
	$P_n - X \xrightarrow{K_{decomp}} Q_n + X - H$	Decomposição da alcoxiamida

A polimerização de estireno utilizando TEMPO como agente de captura e iniciação térmica foi investigada por BOUTEVIN & BERTIN (1999). As reações foram conduzidas a 120 °C e os autores propuseram um mecanismo cinético em que a etapa de iniciação ocorria a partir do aquecimento do estireno e formação de um dímero. O mecanismo cinético proposto também incluiu uma etapa de transferência degenerativa, que pode gerar um aumento da polidispersão por concorrer com a reação de terminação. Eles concluíram que a NMRP pode ocorrer com iniciação térmica sem perda das características de uma polimerização controlada.

ZHANG & RAY (2002) propuseram um modelo matemático abrangente para descrever a copolimerização nos processos NMRP. Os autores desenvolveram um modelo que incluía as etapas de iniciação térmica, iniciação química, propagação das



cadeias poliméricas, captura e descaptura das cadeias pelo nitróxido e terminação bi-molecular.

Tabela 5.5: Modelo cinético proposto por ZHANG & RAY (2002).

Mecanismo	Etapa
$I \xrightarrow{fk_{inid}} 2P_0$	Decomposição do iniciador
$P_0 + CAP \xrightleftharpoons{K_{cappri}} \text{Pré-capturada}$	Decomposição do agente controlador
$y(i)M_i \longrightarrow x(i)P_{\delta 1,i}$	Iniciação especial
$P_0 + M_i \xrightarrow{K_{pi}} P_{\delta 1,i}$	Primeira propagação
$P_{n,j} + M_i \xrightarrow{K_{pij}} P_{n+\delta 1,i}$	Propagação
$P_{n,j} + S \xrightarrow{K_{ctsj}} D_n + S \cdot$	Transferência de cadeia ao solvente
$P_{n,j} + CTA \xrightarrow{K_{ctCTAj}} D_n + CTA \cdot$	Transferência de cadeia ao agente
$P_{n,j} + M_i \xrightarrow{K_{ctMij}} D_n + P_{\delta 1,i}$	Transferência de cadeia ao monômero
$P_{n,j} \xrightarrow{K_{ctspj}} D_n + H \cdot$	Transferência de cadeia espontânea
$S \cdot, CTA \cdot, H \cdot + M_i \xrightarrow{K_{pi}} P_{\delta 1,i}$	Reiniciação
$P_{n,j} + CAP \xrightleftharpoons{K_{capj}} Q_{n,j} (+CAT)$	Reação de captura e descaptura pelo agente controlador
$P_{n,j} + Q_{m,i} \xrightleftharpoons{K_{cdij}} P_{m,i} + Q_{n,j}$	Transferência degenerativa
$P_{n,j} + X \xrightarrow{K_{txj}} D_n$	Terminação de cadeia por inibidor
$P_0 + X \xrightarrow{K_{tx}} \text{fragmentos}$	
$P_{n,j} + P_{m,i} \xrightarrow{K_{tdij}} D_n + D_m$	Terminação de cadeia por desproporção
$P_{n,j} + P_{m,i} \xrightarrow{K_{tcij}} D_{n+m}$	Terminação de cadeia por combinação
$Q_n \xrightarrow{K_{decompj}} D_n + \text{fragmentos}$	Decomposição da espécie dormente

Os autores também incluíram no modelo outras reações paralelas, como de reiniciação, transferência de cadeia, decomposição das cadeias dormentes, terminação da cadeia por inibidor, terminação por reação degenerativa e transferência espontânea da cadeia polimérica. Após testarem o modelo em reatores contínuo, semi-batelada e batelada, os autores mostraram que o modelo foi capaz de reproduzir os dados experimentais de diferentes reações de homopolimerização e de copolimerização. Eles completaram o estudo estimando importantes constantes cinéticas, do modelo matemático mostrado na Tabela 5.5 para alguns sistemas NM RP. Em seguida, os autores desenvolveram um trabalho (ZHANG & RAY, 2002 a) em que apresentaram

um modelo matemático para reatores do tipo tubular e discutiram a influência de parâmetros de processo, como o número de Peclét, o grau de mistura e a distribuição do tempo de residência, sobre as propriedades do polímero. Finalmente, ZHANG & RAY (2002 c) discutiram os aspectos relacionados à importância da modelagem matemática para a polimerização radicalar controlada.

MESA (2003), MESA *et al.* (2005) e BELINCANTA-XIMENES *et al.* (2007) utilizaram o modelo proposto por BONILLA *et al.* (2002) para o sistema NMRP de estireno. Os agentes de captura utilizados foram TEMPO e BPO para o sistema bimolecular e PS-TEMPO para o sistema monomolecular. Os dados experimentais utilizados foram os reportados por VEREGIN *et al.* (1996), realizados em diferentes temperaturas e com diferentes razões [TEMPO]/[BPO]. Os autores estimaram o valor de diferentes constantes cinéticas e analisaram suas dependências com a temperatura.

ASTEASUAIN *et al.* (2007a) utilizaram o mecanismo cinético proposto por ZHANG & RAY(2002) e apresentaram um modelo matemático baseado em funções estatísticas para descrever a distribuição de massa molar (DMM) completa. O modelo matemático foi proposto para um sistema NMRP em reator tubular utilizando estireno como monômero, TEMPO como agente de captura e mostrou uma excelente descrição dos dados experimentais. Em um trabalho posterior, os autores utilizaram essa mesma técnica para projetar a DMM de interesse (ASTESUAIN *et al.*, 2007b)

Um modelo para o sistema de NMRP de estireno, na presença de BPO, hidroxitempo e ativado por irradiação de microondas foi sugerido por HERNANDEZ-MEZA *et al.* (2009). A ativação por microondas foi modelada por três abordagens: produção de radicais livres a partir de moléculas de monômero por microondas, iniciação térmica do iniciador a partir de microondas, e reativação de polímero dormente por microondas. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais da literatura e a primeira abordagem mostrou mais adequada.

GIGMES *et al.*(2009) realizaram simulações utilizando o software PREDICI e descreveram como função do tempo os valores de conversão,  $M_n$  e IPD. Os autores estudaram a influência de vários parâmetros cinéticos sobre as características vivas da polimerização mediada por nitróxido, em particular, das constantes que regem as reações de captura e descaptura do polímero vivo pelo nitróxido. O estudo também mostrou que o excesso inicial de nitróxido livre afeta as reações colaterais, como desproporcionamento e transferência para o solvente, exercendo um forte impacto sobre as características da polimerização.

ARAUJO (2010, 2011) utilizou dados experimentais de reações de estireno com alfa-metil-estireno conduzidos em reator do tipo tubular e estimou os parâmetros cinéticos. O autor mostrou que há uma dificuldade em incorporar comonômero à cadeia polimérica em sistemas de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido e utilizou um reator tubular com gradiente de temperatura para facilitar essa incorporação, obtendo copolímeros de estireno com valores de IPD próximos a 2,0. Os resultados de estimação de parâmetros mostraram que a adição de um comonômero no meio reacional modifica expressivamente as constantes cinéticas do sistema, quando comparado com uma homopolimerização do estireno. Efeitos cinéticos como esse ainda são pouco avaliados e pouco compreendidos.

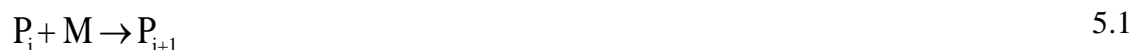
NABIFAR *et al.*(2010) discutiram complexidade de desenhar um planejamento experimental com o objetivo de estimar os parâmetro cinéticos. Os autores mostram que utilizar métodos Bayesianos para um planejamento experimental ou de estimação dos parâmetros pode reduzir o número de experimentos e de etapas de estimação dos parâmetros. Métodos Bayesianos diferem dos métodos padrões para planejamento experimental por incluírem informações já conhecidas sobre o sistema. Os autores mostraram o uso dessas técnicas em sistemas NMRP de estireno, BPO e TEMPO (NABIFAR *et al.*, 2010, 2011, 2013). SCOTT *et al.* (2015) aplicaram o planejamento experimental D-otimizado a sistemas NMRP de estireno. Os autores utilizaram a técnica em modelos complexos e em modelos reduzidos propostos para a NMRP. Os resultados foram comparados e mostraram algumas vantagens em relação aos resultados anteriores obtidos por NABIFAR *et al.*(2010) para o mesmo tipo de sistema.

De forma geral, os trabalhos concordam sobre a importância e influência da etapa de iniciação e da razão [TEMPO]/[BPO] no comportamento sistema de NMRP de estireno. Existem diferentes propostas para descrever a iniciação das cadeias poliméricas, a iniciação térmica, o efeito da irradiação de microondas e a terminação mono e bi-molecular. Em todos os casos, o sistema se comporta de forma diferente mas sem perda das características de polimerização controlada. A literatura mostra ainda que existe uma lacuna sobre a estimação de valores para as constantes cinéticas de sistemas de copolimerização em NMRP. Existe uma dificuldade inerente à quantidade de experimentos necessários e constantes cinéticas envolvidas até mesmo nos modelos mais simplistas propostos para a polimerização radicalar controlada. Por isso, muitos trabalhos focam em como otimizar a metodologia para estimar parâmetros cinéticos para estes sistemas (NABIFAR *et al.*,2008, 2010a, 2010b, 2011, 2013 e SCOTT *et al.*,

2015). Propor um modelo simplificado e conhecer até mesmo um valor aproximado para as constantes cinéticas NMRP de copolimerizações permite compreender mais profundamente quais as etapas reacionais são mais influenciados pela adição do comonômero. É importante ressaltar que todos em todos os modelos discutidos, os autores necessitaram estimar parâmetros. Isso mostra que os valores convencionais para as constantes cinéticas do estireno não são capazes de descrever os sistemas NMRP e as condições operacionais em cada experimento também pode alterar o valor das constantes cinéticas.

### 5.3 – Modelagem Matemática

O modelo matemático proposto neste trabalho baseia-se no balanço das espécies envolvidas nas reações químicas. Para uma cadeia polimérica de tamanho  $i$ , a reação de propagação é usualmente descrita da seguinte forma:



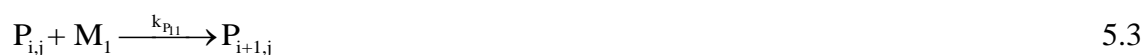
O modelo matemático que descreve a taxa de formação da espécie  $P_{i+1}$  por unidade de volume, em geral, é dado pela equação :

$$r_{p,i} = k_{p,i} P_i M \quad 5.2$$

sendo  $r_{p,i}$  a taxa de reação,  $k_{p,i}$  a constante cinética de propagação,  $M$  a concentração de monômero e  $P_i$  a concentração de cadeias poliméricas com tamanho  $i$ .

O equacionamento da taxa da reação baseado no modelo usual de “ação das massas” adquiriu seu maior êxito na predição de dados reacionais de reações conduzidas em sistemas gasosos diluídos. Para os complexos mecanismos de polimerização, pode ser necessário modificar essa representação matemática. Apesar disso, este modelo pode ser utilizado como correlação empírica para descrever a taxa da reação de polimerização, a partir do ajuste dos parâmetros e de dados experimentais disponíveis (OSTER *et al.*, 1974; HILL JR, 1977).

Nas reações de copolimerização, a adição de pelo menos um comonômero gera um número maior de possíveis reações entre as espécies. Admitindo-se como válido o modelo terminal para a etapa de propagação, por exemplo, que considera as espécies  $P_{i,j}$  (polímero vivo com mero 1 no final da cadeia e constituído de  $i$  meros do tipo 1 e  $j$  meros do tipo 2),  $Q_{i,j}$  (polímero vivo com monômero 2 no final da cadeia e constituído de  $i$  meros do tipo 1 e  $j$  meros do tipo 2),  $M_1$  (monômero 1) e  $M_2$  (monômero 2), as seguintes reações de propagação podem ocorrer no sistema:



Desta forma, a modelagem matemática para sistemas de copolimerização envolve mais equações de balanço de espécies e maior número de etapas mecanísticas. Outro aspecto importante é o tamanho da cadeia polimérica. Em tese, o tamanho da cadeia pode variar de 1 até infinito, sendo necessário gerar um número infinito de equações de balanço de massa. Com o objetivo de viabilizar o tratamento computacional das equações oriundas desse tipo de sistema, é usual admitir que a reatividade das cadeias poliméricas quimicamente semelhantes não depende do tamanho da cadeia, sendo função somente da natureza de sua extremidade. Admitir esta hipótese implica conseqüentemente que a constante cinética da expressão de taxa é independente do tamanho da cadeia.

Uma das propostas deste trabalho é apresentar um modelo matemático simplificado capaz de descrever as propriedades importantes do polímero, como a massa molar média em número ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ), a conversão de monômero e a composição do copolímero a partir dos balanços das espécies. Para isso, foi proposto o mecanismo reacional para a copolimerização radicalar controlada mediada por nitróxido apresentada na Tabela 5.6. Esse mecanismo cinético foi baseado nos estudos anteriores apresentados para a homopolimerização, de estireno. Esses estudos mostraram que cada um com sua peculiaridade mostrou que as etapas reacionais importantes para os sistema NMRP são as etapas de iniciação, propagação, equilíbrio de

captura e descaptura da cadeia viva pelo nitróxido e de terminação. Como proposto por GEORGES *eta al.* (1995), a reação de iniciação baseada na decomposição do BPO promovida pela presença de TEMPO prevalece em baixas temperaturas ( 60 °C). Essa reação não foi incluída no modelo proposto no presente trabalho. De fato, diversas outras reações podem ocorrer no sistema de polimerização radicalar viva mediada por nitróxido, de maneira que o mecanismo proposto pode ser entendido como uma simplificação. Por exemplo, não são consideradas reações de transferência de cadeia, etapas de terminação espontânea, etapas de terminação por desproporcionamento, etapas de desativação do nitróxido, dentre outras.

Tabela 5.6 - Mecanismo cinético da copolimerização radicalar controlada mediada por nitróxido usado no modelo.

Etapa	Mecanismo Cinético
Iniciação	$  \begin{aligned}  & I \xrightarrow{k_D} 2R \\  & R + M_1 \xrightarrow{k_i} P_{1,0} \\  & R + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}  \end{aligned}  \tag{5.7}  $
Propagação	$  \begin{aligned}  & P_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{i+1,j} \\  & P_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} Q_{i,j+1} \\  & Q_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{i+1,j} \\  & Q_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} Q_{i,j+1}  \end{aligned}  \tag{5.8}  $
Terminação	$  \begin{aligned}  & P_{i,j} + P_{n,m} \xrightarrow{K_{t11}} T_{i+n,j+m} \\  & P_{i,j} + Q_{n,m} \xrightarrow{K_{t12}} T_{i+n,j+m} \\  & Q_{i,j} + Q_{n,m} \xrightarrow{K_{t22}} T_{i+n,j+m}  \end{aligned}  \tag{5.9}  $
Captura e descaptura	$  \begin{aligned}  & P_{i,j} + X \xrightleftharpoons[K_{uncap1}]{K_{cap1}} Z_{i,j} \\  & Q_{i,j} + X \xrightleftharpoons[K_{uncap2}]{K_{cap2}} W_{i,j}  \end{aligned}  \tag{5.10}  $

Como já discutido, a adição do nitróxido no meio reacional diminui expressivamente a concentração de cadeias em crescimento no meio; conseqüentemente, as reações de terminação quase não ocorrem. Sendo assim, excluir do mecanismo reacional possíveis reações paralelas de terminação constitui uma

simplificação que não representa um afastamento expressivo do sistema real. Somente a atuação do nitróxido sobre a cadeia em crescimento será considerada no mecanismo proposto, sendo que outras reações secundárias, como a possível desativação, não serão consideradas nesse trabalho. As equações apresentadas a seguir mostram o modelo matemático fenomenológico, baseado nos balanços de massa das espécies descritos no mecanismo cinético da Tabela 5.6. Admite-se que o reator opera como um reator tubular de fluxo empistonado em estado estacionário, como já discutido em trabalhos anteriores (OLIVEIRA, 1995; VEGA *et al.*, 1997; VIANNA *et al.*, 2006; GUIDOLINI, 2009). Admite-se ainda que os efeitos de mudança de densidade são pouco importantes, em função das baixas conversões de monômero e da operação isotérmica.

O balanço de iniciador pode ser escrito como:

$$\frac{dI}{dt} = - K_d I \quad (5.11)$$

O balanço de radicais pode ser dado por:

$$\frac{dR}{dt} = 2 f K_d I - K_{r1} R M_1 - K_{r2} R M_2 \quad (5.12)$$

O balanço de monômero do tipo 1 (estireno) pode ser dado na forma

$$\frac{dM_1}{dt} = -K_{p11} M_1 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} P_{k,l} - K_{p21} M_1 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Q_{k,l} - K_{r1} R M_1 \quad (5.13)$$

enquanto o balanço de monômero do tipo 2 (AMS ou MMA) pode ser dado na forma

$$\frac{dM_2}{dt} = -K_{p12} M_2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} P_{k,l} - K_{p22} M_2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Q_{k,l} - K_{r2} R M_2 \quad (5.14)$$

O balanço de espécie nitróxido (TEMPO) pode ser escrito como

$$\frac{dX}{dt} = -K_{cap1} X \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} P_{k,l} + K_{uncap1} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Z_{k,l} - K_{cap2} X \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} Q_{k,l} + K_{uncap2} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} W_{k,l} \quad (5.15)$$

onde

$$K_{p12} = \frac{K_{p11}}{r_1} \quad (5.16)$$

$$K_{p21} = \frac{K_{p22}}{r_2} \quad (5.17)$$

Nas Equações (5.11 – 5.17),  $t$  representa o tempo de escoamento, relacionado à posição axial ao longo do reator ( $z$ ) na forma:

$$z = \int_0^t v \, d\tau \quad (5.18)$$

em que  $v$  é a velocidade do escoamento, dada na forma

$$v = \frac{q}{A} \quad (5.19)$$

onde  $q$  é a vazão volumétrica e  $A$  é a área transversal do escoamento

### 5.3.1- Método dos momentos

Em geral, os valores de  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD são utilizados para caracterização do polímero produzido. Apesar de não caracterizar completamente a distribuição dos tamanhos de cadeia,  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD podem ser facilmente calculados com auxílio do método dos momentos aplicado às equações de balanço de massa das espécies macromoleculares (LAURENCE *et al*, 1994; RAY, 1972). A técnica dos momentos propõe que, ao invés de resolver todas as equações de balanço das espécies macromoleculares, resolva-se um número finito de equações de balanço para as médias. Para isso, a seguinte expressão define o *momento de ordem  $k$*  de uma função distribuição discreta (MONTGOMERY, 2009):

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (5.20)$$



onde  $k$  é um número inteiro e define a ordem do momento estatístico e  $P_i$  é a quantidade em mols de cadeias poliméricas com tamanho  $i$ . Sendo assim, os momentos de ordem 0 ( $\lambda_0$ ) e ordem 1 ( $\lambda_1$ ) representam, respectivamente, o número total de mols de cadeias poliméricas e a quantidade total de meros no polímero (GUPTA & KUMAR, 1987; LAURENCE *et al*, 1994). Os momentos de ordem superior não possuem significado físico imediato. O tamanho de cadeia médio em número ( $\bar{i}_n$ ), o tamanho de cadeia médio em massa ( $\bar{i}_w$ ) e o índice de polidispersão (IPD) podem ser obtidos a partir dos momentos de ordem 0, 1 e 2 (GUPTA & KUMAR, 1987; RAY, 1972), na forma:

$$\lambda_0 = \sum_{i=1}^{\infty} P_i, \quad (5.21)$$

$$\lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} iP_i, \quad (5.22)$$

$$\lambda_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i, \quad (5.23)$$

$$\bar{i}_n = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad (5.24)$$

$$M_n = \bar{i}_n \times MMol \quad (5.25)$$

$$\bar{i}_w = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (5.26)$$

$$M_w = \bar{i}_w \times MMol \quad (5.27)$$

$$IPD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{i}_w}{\bar{i}_n} = \frac{\lambda_2 \lambda_0}{\lambda_1^2}. \quad (5.28)$$

A técnica de momentos pode ser estendida a problemas de copolimerização (distribuição bivariadas) na seguinte forma (MONTGOMERY, 2009):

$$\lambda_{kl} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l P_{ij} \quad (5.29)$$

onde  $\lambda_{kl}$  é o momento bivariado de ordens  $k$  e  $l$  e  $P_{ij}$  é a concentração molar de cadeias contendo  $i$  meros do tipo 1 e  $j$  meros do tipo 2.

Para este trabalho define-se  $Z_{kl}$  como o momento de ordem  $kl$  das cadeias dormentes com estireno terminal;  $\Omega_{kl}$  como o momento de ordem  $kl$  das cadeias dormentes com comonômero terminal;  $\pi_{kl}$  como o momento de ordem  $kl$  das cadeias vivas com estireno terminal;  $\theta_{kl}$  como o momento de ordem  $kl$  das cadeias vivas com comonômero terminal e  $\lambda_{kl}$  como o momento de ordem  $kl$  das cadeias mortas. As equações de balanço das espécies macromoleculares podem ser escritas na forma (ver Tabela 5.6):

$$\begin{aligned} \frac{d\pi_{mn}}{dt} = & K_{p11} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n P_{i-1,j} + K_{p21} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} - K_{p11} M_1 \pi_{mn} \\ & - K_{p12} M_2 \pi_{mn} - K_{cap1} X \pi_{mn} + K_{uncap1} Z_{mn} - K_{t11} \pi_{mn} \pi_{00} - K_{t12} \pi_{mn} \theta_{00} \end{aligned} \quad (5.30)$$

onde

$$K_{p11} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n P_{i-1,j} : \quad (5.31)$$

$$= K_1 R M_1 + K_{p11} M_1 \pi_{0n} \quad ; m = 0, n \forall \quad (5.32)$$

$$= K_1 R M_1 + K_{p11} M_1 (\pi_{1n} + \pi_{0n}) \quad ; m = 1, n \forall \quad (5.33)$$

$$= K_1 R M_1 + K_{p11} M_1 (\pi_{2n} + 2\pi_{1n} + \pi_{0n}) \quad ; m = 2, n \forall \quad (5.34)$$

e

$$K_{p21} M_1 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} : \quad (5.35)$$

$$= K_2 R M_1 + K_{p21} M_1 \theta_{0n} \quad ; m = 0, n \forall \quad (5.35)$$

$$= K_2 R M_1 + K_{p21} M_1 (\theta_{1n} + \theta_{0n}) \quad ; m = 1, n \forall \quad (5.36)$$

$$= K_2 R M_1 + K_{p21} M_1(\theta_{2n} + 2\pi_{1n} + \theta_{0n}) \quad ; m = 2, n \forall \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{mn}}{dt} = & K_{p12} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} + K_{p22} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i-1,j} - K_{p22} M_2 \theta_{mn} \\ & - K_{p12} M_2 \theta_{mn} - K_{cap2} X \theta_{mn} + K_{uncap2} \Omega_{mn} - K_{t22} \theta_{mn} \theta_{00} - K_{t12} \theta_{mn} \pi_{00} \end{aligned} \quad (5.38)$$

onde

$$\begin{aligned} & K_{p12} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i,j-1} : \\ & = K_2 R M_2 + K_{p12} M_2 \theta_{m0} \quad ; m \forall, n = 0 \end{aligned} \quad (5.39)$$

$$= K_1 R M_2 + K_{p12} M_2(\theta_{m1} + \theta_{m0}) \quad ; m \forall, n = 1 \quad (5.40)$$

$$= K_1 R M_2 + K_{p11} M_1(\theta_{m2} + 2\theta_{m1} + \theta_{m0}) \quad ; m \forall, n = 2 \quad (5.41)$$

$$\begin{aligned} & K_{p22} M_2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n Q_{i,j-1} : \\ & = K_2 R M_2 + K_{p22} M_2 \theta_{m0} \quad ; m \forall, n = 0 \end{aligned} \quad (5.42)$$

$$= K_2 R M_2 + K_{p22} M_2(\theta_{m1} + \theta_{m0}) \quad ; m \forall, n = 1 \quad (5.43)$$

$$= K_2 R M_2 + K_{p22} M_2(\theta_{m2} + 2\theta_{m1} + \theta_{m0}) \quad ; m \forall, n = 2 \quad (5.44)$$

$$\frac{dZ_{mn}}{dt} = K_{cap1} X \pi_{mn} - K_{uncap1} Z_{mn} \quad (5.45)$$

$$\frac{d\Omega_{mn}}{dt} = K_{cap2} X \theta_{mn} - K_{uncap2} \Omega_{mn} \quad (5.46)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \frac{dT_{ij}}{dt} = \frac{K_{t11}}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \sum_{k=1}^i \sum_{l=1}^j P_{k,l} P_{i-k,k-l} + \frac{K_{t22}}{2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \sum_{k=1}^i \sum_{l=1}^j Q_{k,l} Q_{i-k,k-l} \quad (5.47)$$

$$\frac{d\lambda_{mn}}{dt} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^m j^n \frac{dT_{ij}}{dt} \quad (5.48)$$

$$\frac{d\lambda_{00}}{dt} = \frac{K_{t11}}{2} \pi_{00}^2 + K_{t12} \pi_{00} \theta_{00} + \frac{K_{t22}}{2} \theta_{00}^2 \quad (5.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{10}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2} (\pi_{10} \pi_{00} + \pi_{00} \pi_{10}) \\ &+ K_{t12} (\pi_{10} \theta_{00} + \pi_{00} \theta_{10}) \\ &+ \frac{K_{t22}}{2} (\theta_{10} \theta_{00} + \theta_{00} \theta_{10}) \end{aligned} \quad (5.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{01}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2} (\pi_{01} \pi_{00} + \pi_{00} \pi_{01}) \\ &+ K_{t12} (\pi_{01} \theta_{00} + \pi_{00} \theta_{01}) \\ &+ \frac{K_{t22}}{2} (\theta_{01} \theta_{00} + \theta_{00} \theta_{01}) \end{aligned} \quad (5.51)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{20}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2} (\pi_{20} \pi_{00} + 2 \pi_{10} \pi_{10} + \pi_{00} \pi_{20}) \\ &+ K_{t12} (\pi_{20} \theta_{00} + 2 \pi_{10} \theta_{10} + \pi_{00} \theta_{20}) \\ &+ \frac{K_{t22}}{2} (\theta_{20} \theta_{00} + 2 \theta_{10} \theta_{10} + \theta_{00} \theta_{20}) \end{aligned} \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{11}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2} (\pi_{11} \pi_{00} + \pi_{10} \pi_{01} + \pi_{01} \pi_{10} + \pi_{00} \pi_{11}) \\ &+ K_{t12} (\pi_{11} \theta_{00} + \pi_{10} \theta_{01} + \pi_{01} \theta_{10} + \pi_{00} \theta_{11}) \\ &+ \frac{K_{t22}}{2} (\theta_{11} \theta_{00} + \theta_{10} \theta_{01} + \theta_{01} \theta_{10} + \theta_{00} \theta_{11}) \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_{02}}{dt} &= \frac{K_{t11}}{2} (\pi_{02} \pi_{00} + 2 \pi_{01} \pi_{01} + \pi_{00} \pi_{02}) \\ &+ K_{t12} (\pi_{02} \theta_{00} + 2 \pi_{01} \theta_{01} + \pi_{00} \theta_{02}) \\ &+ \frac{K_{t22}}{2} (\theta_{02} \theta_{00} + 2 \theta_{01} \theta_{01} + \theta_{00} \theta_{02}) \end{aligned} \quad (5.54)$$

O cálculo de Mn, Mw e IPD pode ser feito a partir dos momentos da distribuição, gerando as seguintes expressões:

$$\overline{M}_w = \frac{\left( \begin{array}{l} MMol_1^2 (\pi_{20} + \theta_{20} + Z_{20} + \Omega_{20} + \lambda_{20}) \\ + 2 MMol_1 MMol_2 (\pi_{11} + \theta_{11} + Z_{11} + \Omega_{11} + \lambda_{11}) \\ + MMol_2^2 (\pi_{02} + \theta_{02} + Z_{02} + \Omega_{02} + \lambda_{02}) \end{array} \right)}{i_1 MMol_1 + i_2 MMol_2} \quad (5.55)$$

$$\overline{M}_n = \frac{i_1 MMol_1 + i_2 MMol_2}{\pi_{00} + \theta_{00} + Z_{00} + \Omega_{00} + \lambda_{00}} \quad \begin{array}{l} i_1 = \pi_{10} + \theta_{10} + Z_{10} + \Omega_{10} + \lambda_{10} \\ i_2 = \pi_{01} + \theta_{01} + Z_{01} + \Omega_{01} + \lambda_{01} \end{array} \quad (5.56)$$

$$IPD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (5.57)$$

O cálculo da fração de estireno (comonômero 1) na composição do copolímero pode ser realizado a partir da seguinte expressão

$$c = \frac{i_1}{i_1 + i_2} \quad (5.58)$$

## 5.4- Estimação dos parâmetros cinéticos

### 5.4.1- Introdução

O mecanismo cinético proposto para a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido possui muitas etapas reacionais e por isso envolve muitas constantes cinéticas. O modelo matemático discutido nas seções anteriores é baseado no mecanismo proposto por ZHANG & RAY (2002) e não inclui reações paralelas. Os autores discutiram a importância de estimar as constantes cinéticas para este tipo de sistema. Além disso, ZHANG & RAY (2002) propuseram valores estimados das constantes cinéticas para um sistema de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido que utilizou estireno como monômero, peróxido de benzoíla como iniciador, TEMPO como nitróxido e foi conduzido em emulsão. Os valores das constantes estimadas pelos autores para o estireno e as constantes cinéticas encontradas na literatura para o metacrilado de metila (MMA) e o alfa-metilestireno (AMS) estão apresentados na Tabela 5.7. Não há registro na literatura das constantes de captura e descaptura para o AMS ou MMA ( $K_{cap2}$  e  $K_{uncap2}$ ). Por isso, foram consideradas apenas para a resolução do modelo foram admitidas como sendo iguais às constantes de captura e descaptura do estireno ( $K_{cap1}$  e  $K_{uncap1}$ ). Dessa forma, nas simulações que seguem  $K_{cap2} = K_{cap1}$  e  $K_{uncap2} = K_{uncap1}$ .

Tabela 5.7: Constantes cinéticas da literatura.

Valores das constantes cinéticas			
Estireno	$K_{thermal1}$	$2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$	a
	$K_{dBPO}$	$1,7 \times 10^5 \times \exp(-30000 / 1,987 T)$	a
	$K_{p11}$	$4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	a
	$K_{th11}$	$(K_{p11})^2 \times 3,05 \times 10^{-9} \times \exp(12452,2 / 1,987 T)$	a
	$K_{uncap1}$	$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	a
	$K_{cap1}$	$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	a
	f	0,62	a
AMS	$r_1$	1,4377	b
	$r_2$	0,2033	b
	$K_{p22}$	$10^{6,17} \times \exp(36700 / 8,2 T)$	b
	$K_{t22}$	$3,05 \times 10^{-9} \times \exp(12452,2 / 1,987 T)$	d
	$k_{uncap2}$	$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	d
	$k_{cap2}$	$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	d
MMA	$r_1$	0,57	c
	$r_2$	0,41	c
	$K_{p22}$	$4,426 \times 10^6 \times \exp(-6000 / 1,987 T)$	c
	$K_{t22}$	$5,919 \times 10^{10} \times \exp(-700 / 1,987 T)$	d
	$k_{uncap2}$	$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	d
	$k_{cap2}$	$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	d

( a ) ZHANG &amp; RAY (2002b) ( b ) RITA (2000) ( c )

( d ) Adotados como iguais as constantes do estireno

#### 5.4.2- Implementação do modelo matemático

Para implementação das equações diferenciais apresentadas anteriormente foi empregada a plataforma FORTRAN, utilizando o procedimento DASSL como integrador e obtendo o perfil das propriedades ao longo do reator. A rotina DASSL (PETZOLD, 1989) usa uma técnica BDF (Backward Differentiation Formula) para integrar sistemas de equações diferenciais algébricas. Como tempo final de integração foi adotado o tempo de residência da mistura reacional no reator e 1s como intervalo padrão de integração, mantendo-se a precisão relativa da integração sempre melhor do que  $1.0 \times 10^{-8}$ .

As constantes cinéticas estimadas por ZHANG & RAY (2002) foram incluídas no modelo proposto no presente trabalho com objetivo de descrever os dados experimentais da reação ST. Para as simulações foram utilizados os parâmetros descritos na Tabela 5.8, que mostra as constantes cinéticas estimadas por ZHANG & RAY (2002), além de outras constantes cinéticas encontradas na literatura (RITA, 2000) e das condições operacionais da reação ST. As simulações também foram realizadas para as reações de copolimerização de estireno com AMS e estireno com MMA, sendo as condições das simulações apresentadas nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.8: Condições das simulações da reação de estireno (ST).

Parâmetros da simulação			
Estireno	mol/L	8,21	
BPO	mol/L	0,001	
TEMPO	mol/L	0,0023	
$K_{thermal1}$		$2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$	a
$K_{dBPO}$		$1,7 \times 10^5 \times \exp(-30000 / 1,987 T)$	a
$K_{p11}$		$4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	a
$K_{th11}$		$(K_{p11})^2 \times 3,05 \times 10^{-9} \times \exp(12452,2 / 1,987 T)$	a
$K_{uncap1}$		$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	a
$K_{cap1}$		$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	a
f		0,62	a

( a ) ZHANG & RAY (2002b) ( b ) RITA (2000) ( c )  
 ( d ) Adotados como iguais as constantes do estireno

Observa-se nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 compara os valores experimentais e os valores calculadores pelo modelo matemático de conversão, IPD, Mn e Mw utilizando as condições operacionais da reação ST e as constantes cinéticas propostas na literatura para a NMRP do estireno não descreveram os valores experimentais obtidos na reação ST. Particularmente, as conversões, massas molares médias e índices de polidispersões são excessivamente elevadas.

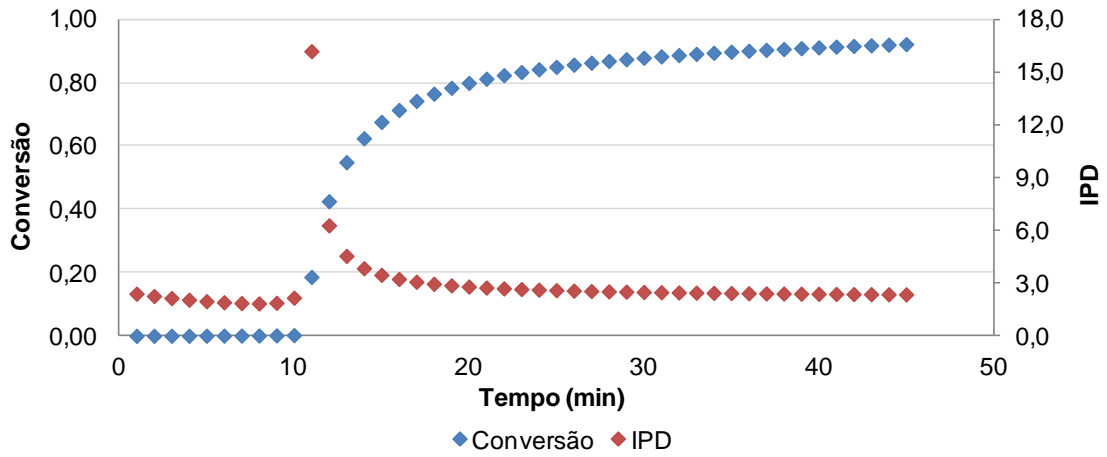


Figura 5.1: Perfis de conversão e IPD calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno (ST).

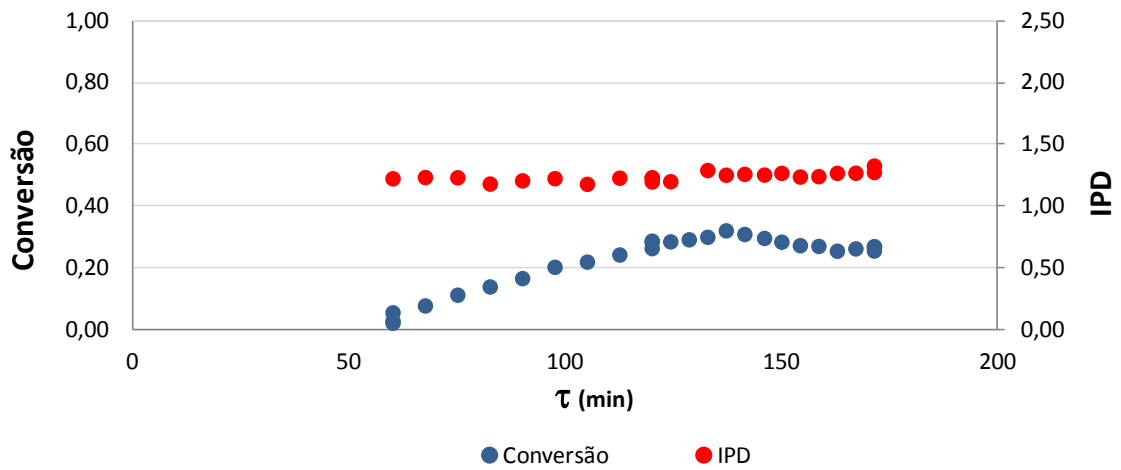


Figura 5.2: Perfis de conversão e IPD experimentais pelo modelo da reação de estireno (ST).

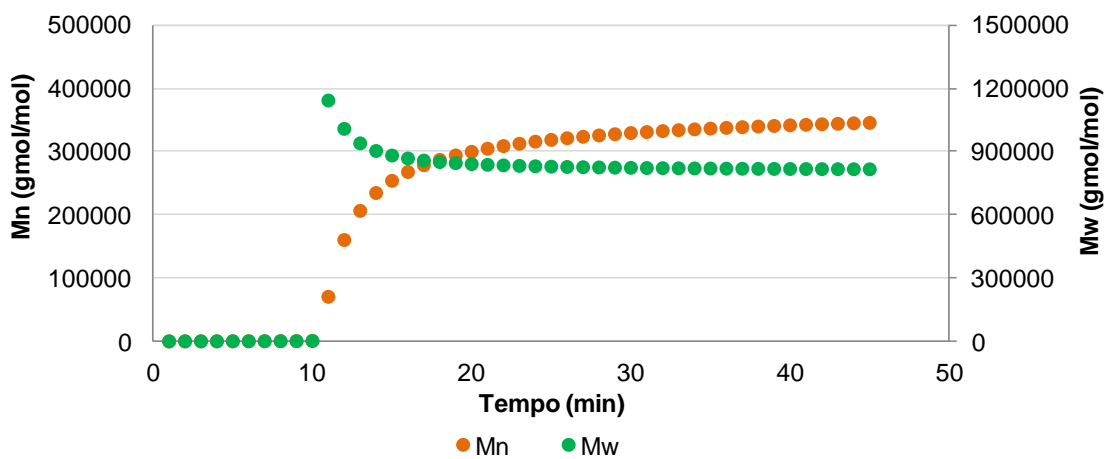


Figura 5.3: Perfis de Mn e Mw calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno (ST).



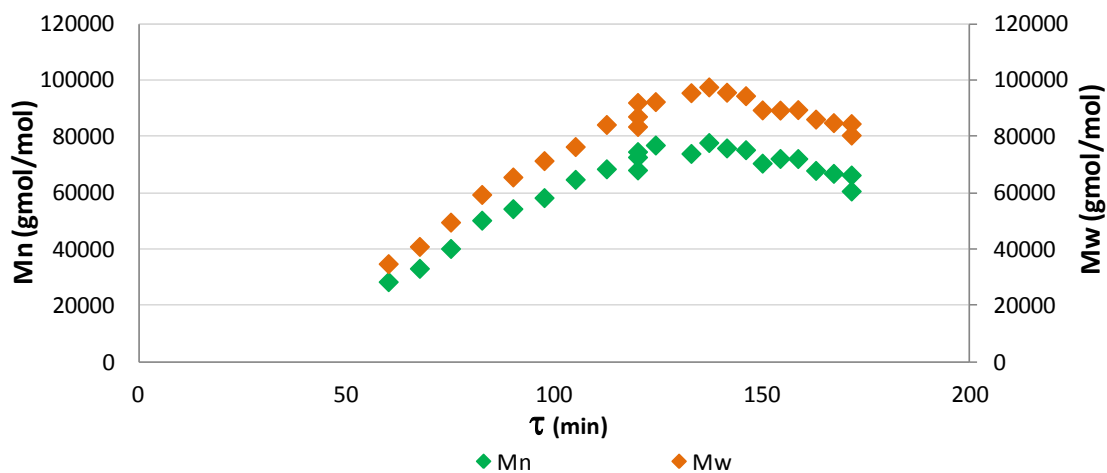


Figura 5.4: Perfis de Mn e Mw experimentais da reação de estireno (ST).

O modelo matemático também foi implementado para o sistema de copolimerização de estireno e AMS com as condições operacionais da reação ST/AMS1 descritas na Tabela 5.9. As Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 mostram os valores de conversão, IPD, Mn e Mw calculados pelo modelo matemático e observa-se que novamente os valores obtidos na reação ST/AMS1 não foram descritos pelo modelo matemático utilizando as constantes cinéticas encontradas na literatura, apresentando valores muito superiores aos observados experimentais.

Tabela 5.9: Condições das simulações da reação de estireno e AMS (ST/AMS1).

Parâmetros da simulação			
Estireno	mol/L	3,63	
AMS	mol/L	4,03	
BPO	mol/L	0,0010	
TEMPO	mol/L	0,0018	
$K_{thermal1}$		$2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$	a
$K_{dBPO}$		$1,7 \times 10^5 \times \exp(-30000 / 1,987 T)$	a
$K_{p11}$		$4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	a
$K_{th11}$		$(K_{p11})^2 \times 3,05 \times 10^{-9} \times \exp(12452,2 / 1,987 T)$	a
$K_{uncap1}$		$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	a
$K_{cap1}$		$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	a
f		0,62	a
$r_1$		1,4377	b
$r_2$		0,2033	b
$K_{p22}$		$10^{6,17} \times \exp(36700 / 8,2 T)$	b
$K_{t22}$		$3,05 \times 10^{-9} \times \exp(12452,2 / 1,987 T)$	d
$k_{uncap2}$		$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	d
$k_{cap2}$		$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	d

( a ) ZHANG & RAY (2002b) ( b ) RITA (2000) ( c )  
 ( d ) Adotados como iguais as constantes do estireno

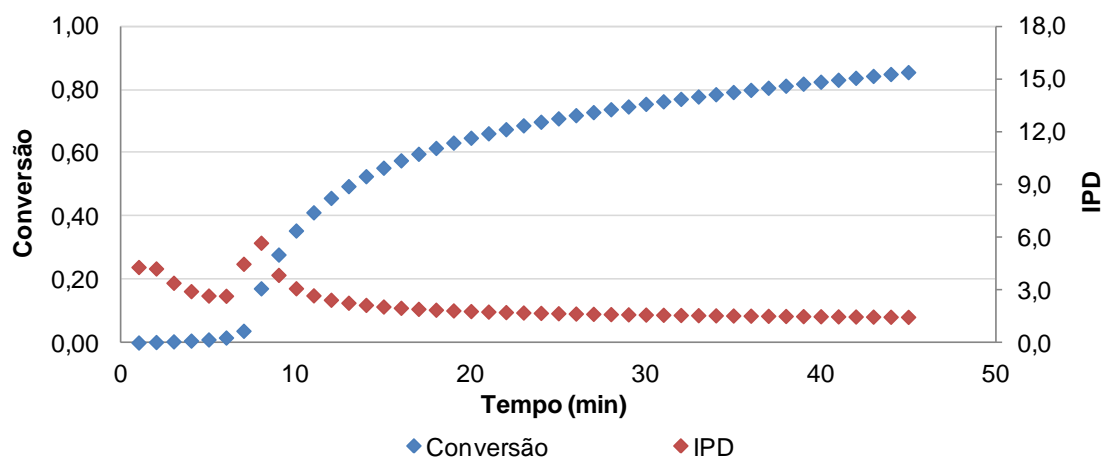


Figura 5.5: Perfis de conversão e IPD calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e AMS (ST/AMS1).

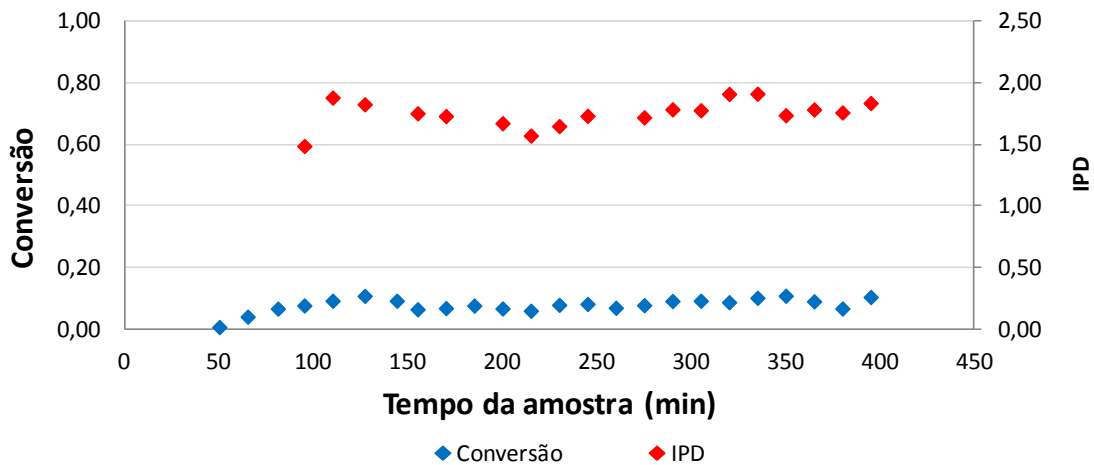


Figura 5.6: Perfis de conversão e IPD experimentais da reação de estireno e AMS (ST/AMS1).

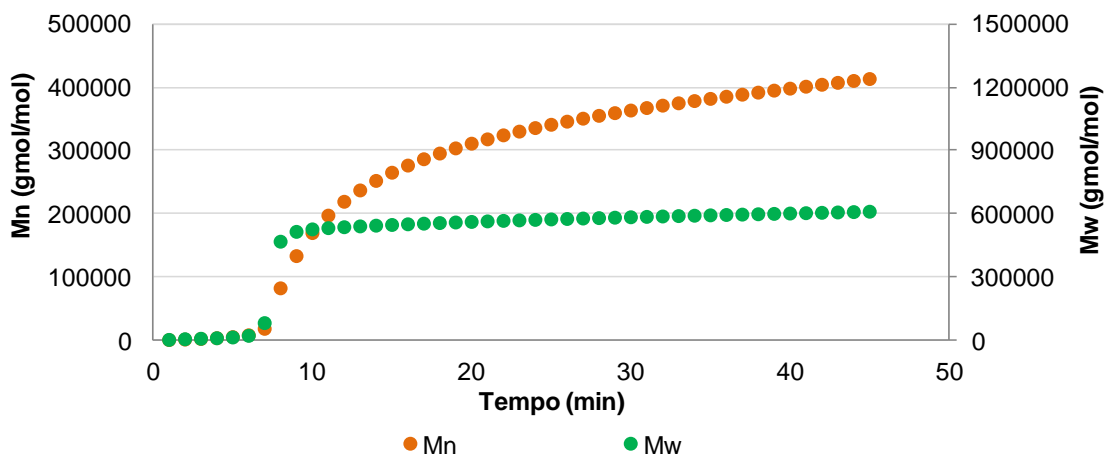


Figura 5.7: Perfis de Mn e Mw calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e AMS (ST/AMS1).

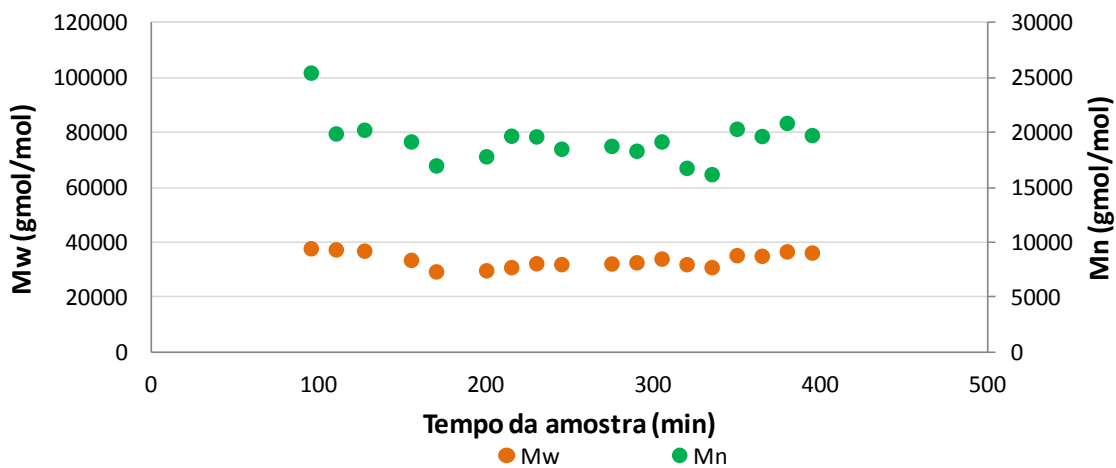


Figura 5.8: Perfis de Mn e Mw experimentais da reação de estireno e AMS (ST/AMS1).

Tabela 5.10: Condições das simulações da reação de estireno e MMA (ST/MMA1).

Parâmetros da simulação			
Estireno	mol/L	6,84	
MMA	mol/L	1,42	
BPO	mol/L	0,0012	
TEMPO	mol/L	0,002	
$K_{thermal1}$		$2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$	a
$K_{dBPO}$		$1,7 \times 10^5 \times \exp(-30000 / 1,987 T)$	a
$K_{p11}$		$4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$	a
$K_{th11}$		$(K_{p11})^2 \times 3,05 \times 10^{-9} \times \exp(12452,2 / 1,987 T)$	a
$K_{uncap1}$		$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	a
$K_{cap1}$		$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	a
f		0,62	a
$r_1$		0,57	c
$r_2$		0,41	c
$K_{p22}$		$4,426 \times 10^6 \times \exp(-6000 / 1,987 T)$	c
$K_{t22}$		$5,919 \times 10^{10} \times \exp(-700 / 1,987 T)$	d
$k_{uncap2}$		$2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$	d
$k_{cap2}$		$5,03 \times 10^9 \times \exp(-3722 / 1,987 T)$	d

( a ) ZHANG & RAY (2002b) ( b ) RITA (2000) ( c )  
 ( d ) Adotados como iguais as constantes do estireno

A mesma simulação foi conduzida para a copolimerização do estireno e MMA utilizando as condições operacionais da reação ST/MMA1. Os dados operacionais e as constantes cinéticas utilizadas estão descritos na Tabela 5.10. As Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 mostram os valores de conversão, IPD, Mn e Mw calculados pelo modelo matemático e mais uma vez eles não descrevem os valores obtidos experimentalmente.

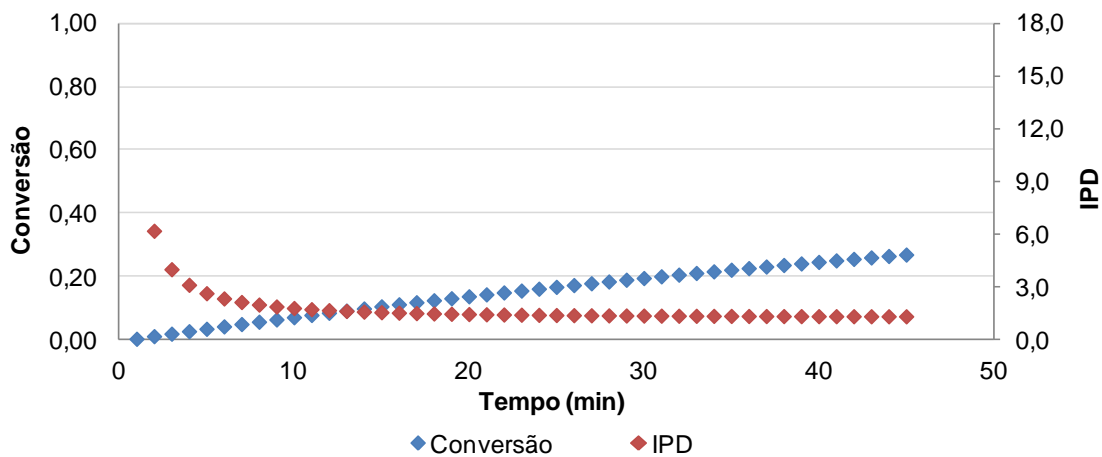


Figura 5.9: Perfis de conversão e IPD calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e MMA (ST/MMA1).

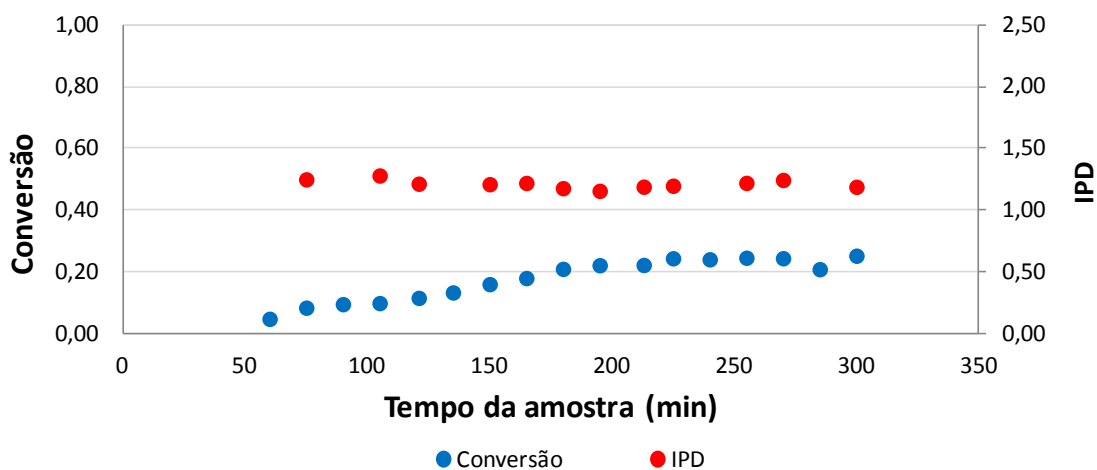


Figura 5.10: Perfis de conversão e IPD experimentais da reação de estireno e MMA (ST/MMA1).

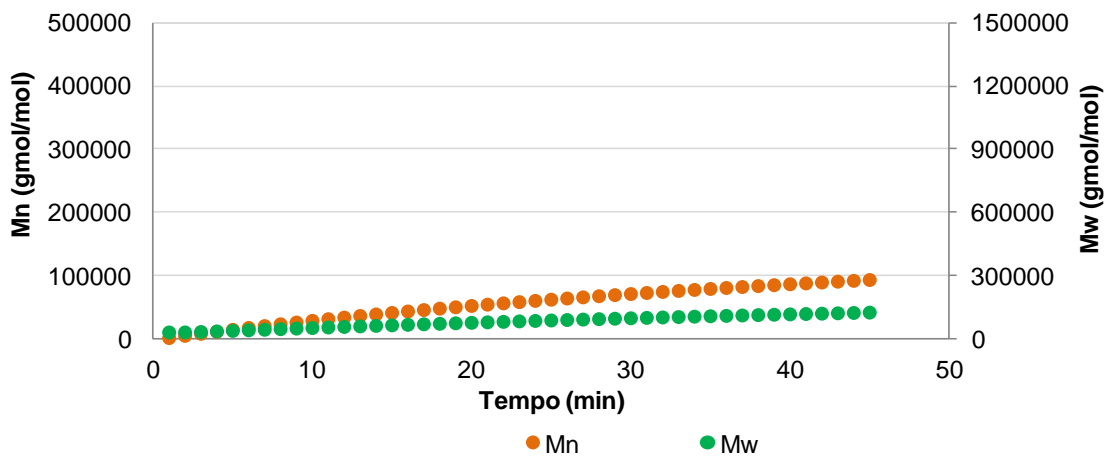


Figura 5.11: Perfis de Mn e Mw calculados pelo modelo matemático para a reação de estireno e MMA (ST/MMA1).

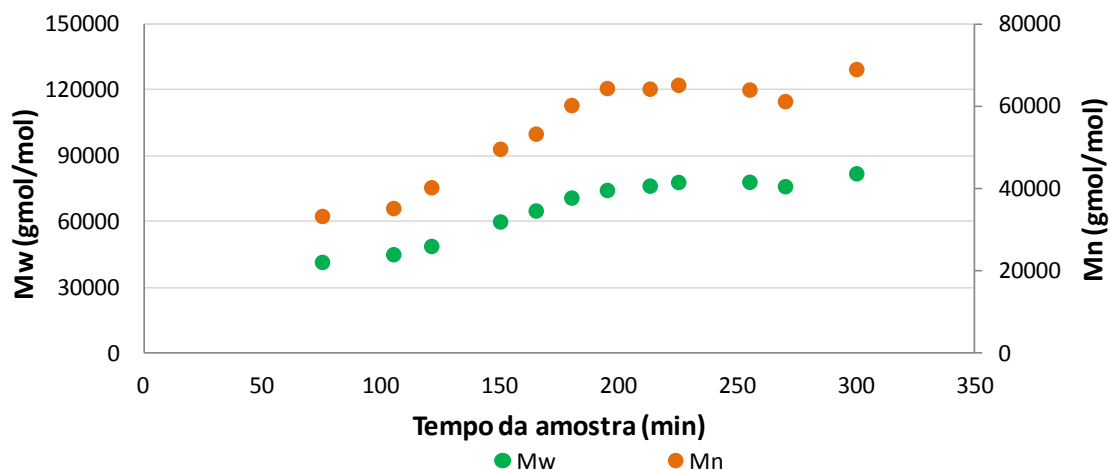


Figura 5.12: Perfis de Mn e Mw experimentais da reação de estireno e MMA (ST/MMA1).

Os resultados das simulações apresentados nas Figuras 5.1 a 5.12 mostraram que não é possível descrever os dados experimentais obtidos nas reações ST, ST/AMS1 e ST/MMA1 a partir das constantes cinéticas encontradas na literatura e descritas na Tabela 5.7. Isso aponta para a importância e necessidade de estimar as constantes cinéticas para o modelo matemático e as condições operacionais do presente trabalho e mais amplamente, compreender a influência do sistema em massa nas constantes cinéticas.

### 5.4.3- Resultado das estimações de parâmetros

Estimar as constantes cinéticas da reação de polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido é uma dificuldade inerente por consequência da quantidade de constantes cinéticas. O mecanismo cinético apresentado em seções anteriores propõem 7 constantes cinéticas para descrever a reação de homopolimerização e 13 constantes cinéticas para descrever a reação de copolimerização. A Tabela 5.11 exemplifica o número de possibilidades que pode existir para estimação dos parâmetros cinéticos do modelo proposto. Isso é um obstáculo prático que dificulta a estimação de constantes cinéticas para a polimerização.

Tabela 5.11: Número de possibilidades para as estimações das constantes cinéticas do modelo.

	Número de constantes no modelo	Número de constantes estimadas	Número de possibilidades para as estimações
<b>Homopolimerização</b>	<b>7</b>	7	1
		6	7
		5	21
		4	35
		3	35
		2	21
		1	7
<b>Copolimerização</b>	<b>13</b>	13	1
		12	13
		11	78
		10	286
		9	715
		8	1287
		7	1716
		6	1716
		5	1287
		4	715
		3	286
		2	78
		1	13

Os valores experimentais de conversão, Mn, Mw e IPD obtidos na reação ST foram utilizados como base para a estimação dos parâmetros da reação de estireno. Em seguida foram utilizados os valores experimentais obtidos nas reações ST/AMS1 e ST/MMA1 para estimar os valores das constantes cinéticas dos sistemas de copolimerização do estireno/AMS e estireno/MMA, respectivamente. Foi empregado o método de Enxame de Partículas (KENNEDY & EBERHART, 1995). A técnica está baseada em um algoritmo de otimização heurística e consiste em otimizar uma função objetivo através da troca de informações entre os elementos ou partículas de um grupo (estimativas dos parâmetros). Cada etapa do algoritmo consiste em, avaliar a função objetivo para um conjunto arbitrário de partículas (estimativas) e selecionar o melhor valor do conjunto. As partículas são então atualizadas como combinação lineares entre o valor atual da partícula, um sinal aleatório (para manter o caráter estocástico do procedimento) e o vetor que conecta o valor atual da partícula ao melhor candidato a ótimo. Trata-se de um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação computacional (PINTO & SCHWAAB, 2007). Na implementação aqui proposta, a

função objetivo F tem a forma de função de máxima verossimilhança e a técnica de Enxame de Partículas tem caráter de busca global por causa do componente estocástico do procedimento. A função objetivo F está definida a seguir:

$$F = \sum_{i=1}^{NE} \frac{(y_i^e - y_i^c)^2}{\sigma_i^2}$$

em que  $y_i^e$  representa a medida experimental,  $y_i^c$  representa o valor calculado pelo modelo e  $\sigma_i^2$  é uma estimativa de variância experimental da medida  $y_i^e$  e NE sendo número de experimentos.

A Tabela 5.12 mostra a expressão adotada para a estimação dos parâmetros. A expressão foi empregada com objetivo de ampliar a região de estimação, a priori desconhecida. Esta expressão também é capaz de mostrar uma comparação direta entre os valores estimados para as constantes cinéticas e aqueles reportados na literatura.

Tabela 5.12: Expressão da constante cinética empregada na estimação dos parâmetros.

Constante cinética (literatura)	Expressão na estimação
$K_{\text{cinético}} = A \exp(B / T)$	$K_{\text{cinético}} = 10^{\text{Parâmetro}} A \exp(B / T)$
A, B = parâmetros da expressão de Arrhenius T= temperatura	

Foram estimadas as constantes cinéticas para um sistema de homopolimerização de estireno usando com base os dados experimentais da reação ST. A metodologia empregada para a estimação dos parâmetros consistiu em identificar o conjunto de  $n$  parâmetros para alcançar o menor valor para a função objetivo. Em seguida, fazia-se a análise com  $n-1$  parâmetros dentre os  $n$  anteriormente estimados. O procedimento era repetido até o número mínimo de parâmetros capaz de reproduzir de forma satisfatória os dados experimentais. Na forma proposta, há uma redução gradativa do número de parâmetros a serem estimados. Primeiramente foram estimados 8 parâmetros. A partir do melhor resultado obtido, foram estimados 7 parâmetros e assim sucessivamente. Este procedimento foi repetido até o conhecimento do número mínimo de parâmetros que devem ser estimados, baseado no menor valor da função objetivo. A Tabela 5.13 mostra um panorama geral das constantes cinéticas escolhida em cada estimação para os sistemas de polimerização de estireno.



Tabela 5.13: Diferentes casos de estimações de parâmetros calculados para a polimerização estireno.

	Numero de parâmetros estimados	f	K <sub>d</sub>	K <sub>thermal1</sub>	K <sub>p11</sub>	K <sub>t11</sub>	K <sub>uncap1</sub>	K <sub>cap1</sub>
STY_SIM1	7	x	x	x	x	x	x	x
STY_SIM2	6		x	x	x	x	x	x
STY_SIM3	6	x	x	x	x	x	x	
STY_SIM4	4	x	x		x	x		
STY_SIM5	4	x		x	x	x		
STY_SIM6	4		x		x	x	x	
STY_SIM7	4		x		x	x		x
STY_SIM8	4			x	x	x	x	
STY_SIM9	4			x	x	x		x
STY_SIM10	3	x	x		x			
STY_SIM11	3		x		x		x	
STY_SIM12	3		x		x			x
<b>STY_SIM13</b>	<b>3</b>			<b>x</b>	<b>x</b>		<b>x</b>	
STY_SIM14	3			x	x			x

A estimaco STY\_SIM13 obteve valores para as constantes cinéticas que implicam em um valor baixo para a funo objetivo e uma matriz de correlaco entre os parâmetros que mostra também uma pequena correlaco entre eles. Esses resultados esto apresentados na Tabela 5.14, que mostrou uma baixa correlaco entre os parâmetros calculados. As constantes cinéticas estimadas em STY\_SIM13 foram K<sub>thermal1</sub>, K<sub>p11</sub> e K<sub>uncap1</sub> e a Tabela 5.15 mostra os valores calculados na estimaco. As Figuras 5.13, 5.14, e 5.15 mostram e comparam os valores experimentais da reaço ST e os valores calculados pelo modelo matemático utilizando as constantes cinéticas estimadas.

Tabela 5.14: Matriz de correlaco dos parâmetros estimados.

1,00	0,19	-0,04
0,19	1,00	0,55
-0,04	0,55	1,00

Tabela 5.15: Valores das constantes cinéticas estimadas na homopolimerizaco do estireno.

Valores estimados para as constantes cinéticas	
K <sub>thermal1</sub>	$10^{-1,41759} \times 2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$
K <sub>p11</sub>	$10^{-4,06257} \times 4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$
K <sub>uncap1</sub>	$10^{-0,807707} \times 2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$

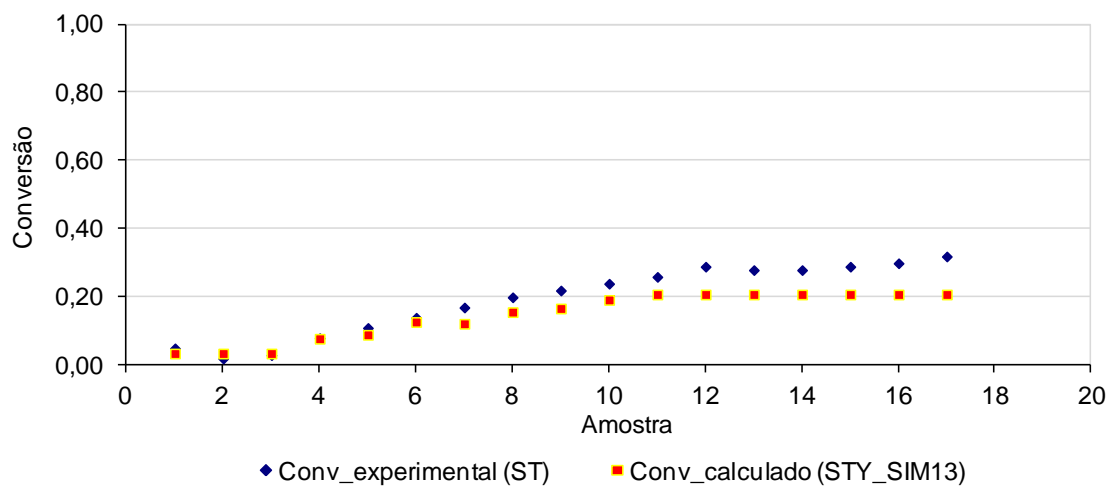


Figura 5.13: Valores de conversão experimentais obtidos na polimerização de estireno ST e valores calculados pela estimação STY\_SIM13.

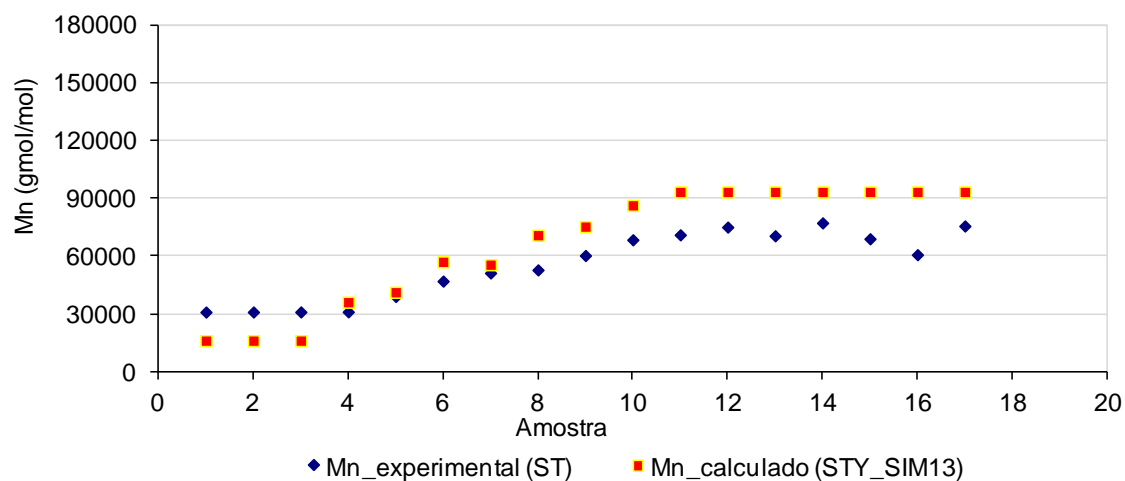


Figura 5.14: Valores de Mn experimentais obtidos na polimerização de estireno ST e valores calculados pela estimação STY\_SIM13.

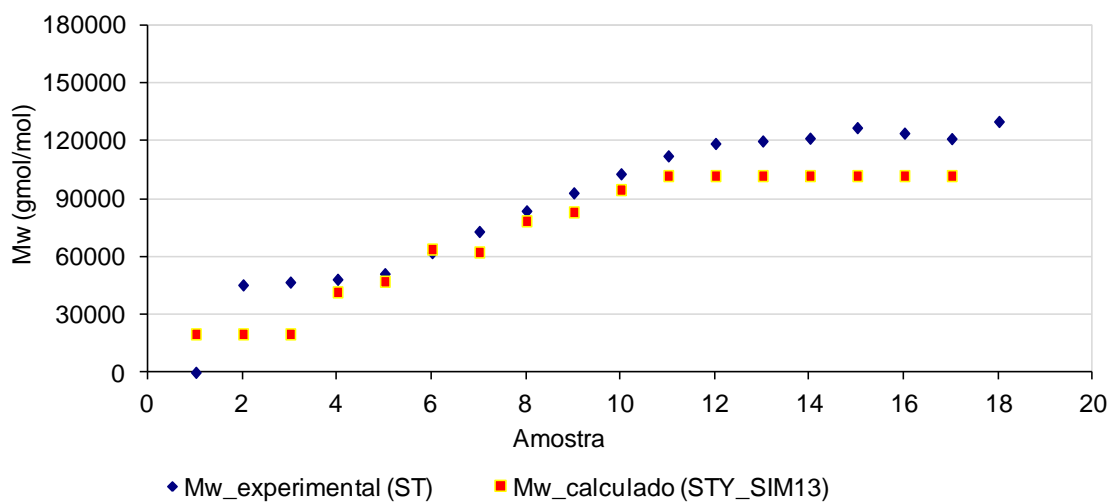


Figura 5.15: Valores de Mw experimentais obtidos na polimerização de estireno ST e valores calculados pela estimação STY\_SIM13.

As constantes cinéticas estimadas para a reação de estireno representaram muito bem os dados experimentais. Uma boa aproximação foi observada também no perfil de conversão. Observa-se um pequeno desvio entre os valores calculados e experimentais, mas o perfil da reação foi muito bem descrito apresentando somente um pequeno desvio nos valores superiores a amostra 12. Na descrição dos valores de  $M_n$  e  $M_w$  o modelo utilizando as constantes cinéticas estimadas mostrou ótimo resultado. Somente as três primeiras amostras não mostram boa aproximação, e talvez esse seja também a causa do desvio nos valores de IPD, mas todo o perfil foi muito bem descrito e os valores calculados foram muito próximos aos experimentais.

A constante  $K_{thermal1}$  representa a iniciação térmica do estireno no meio reacional e conseqüentemente o seu valor impacta na compreensão da etapa de iniciação. A constante  $K_{p11}$  descreve a etapa de propagação do estireno e a constante  $K_{uncap1}$  controla a etapa de descaptura do polímero vivo pelo nitróxido. A estimação foi realizada de forma sistemática, na tentativa de descobrir quais constantes cinéticas deveriam ser estimadas; para isso, um grande conjunto de outras estimações foi tentando até que se obtivesse um perfil mais próximo aos valores experimentais. A correlação entre os parâmetros foi muito pequena e os valores calculados para a conversão, IPD,  $M_n$  e  $M_w$  foram muito próximos aos experimentais, mostrando que o modelo foi capaz de descrever o sistema de polimerização. No entanto, os parâmetros foram muito diferentes daqueles reportados.

Como já discutido, a etapa de iniciação possui uma grande importância no mecanismo de polimerização viva, em especial os sistemas mediados por nitróxido. O valor estimado para  $K_{th1}$  foi menor do que o encontrado na literatura. A maior parte dos trabalhos na literatura utiliza um sistema bifásico para esse tipo de polimerização. Uma importante diferença entre sistemas bifásicos e em massa, como deste trabalho, está na etapa de iniciação. Nos sistemas bifásicos a iniciação, em grande maioria, ocorre na fase aquosa. O iniciador se decompõe, formando radicais livres, que encontram uma pequena quantidade de monômero solubilizada na fase aquosa. Os radicais livres iniciam a cadeia a partir desses monômeros, que continuam em propagação ainda na fase aquosa. Quando esse processo atinge o tamanho apropriado as cadeias se tornam insolúveis no meio aquoso e entram na fase não-aquosa, onde continuam a propagação. No sistema em massa, o processo ocorre de forma diferente. Além disso, como já discutido por GIGMES (2009), outras condições experimentais, como a razão  $[TEMPO]/[BPO]$ , podem influenciar muito nas constantes cinéticas em sistemas em massa. Dependendo

dessas condições as cadeias recentemente iniciadas podem sofrer uma desativação pelo nitróxido. Nos sistemas em massa os radicais em crescimento interagem com o nitróxido de forma potencialmente mais intensa desde o início de formação do radical.

Outro ponto importante nos resultados de estimações são os valores encontrados para as constantes  $K_{p11}$  e  $K_{uncap1}$ . Ambos mostraram valores menores que os descritos na literatura e desempenham, dentro do modelo matemático, o papel de descrever o crescimento da cadeia. Dois pontos importantes podem ser observados relacionando essas constantes cinéticas. Como já discutido, nos sistemas bifásicos o crescimento da cadeia se inicia na fase aquosa e só depois de formar oligômeros essas cadeias entram na fase não-aquosa, enquanto no sistema em massa o crescimento da cadeia ocorre no mesmo meio reacional desde a etapa de iniciação. Com isso, a etapa de propagação pode ter uma dependência com o tamanho da cadeia polimérica que não é descrita no modelo matemático. No modelo matemático proposto, o valor de  $K_{p11}$ , não depende do tamanho da cadeia polimérica, e isso pode não ser correto principalmente em sistemas em massa. O fato da estimacão nos apresentar um valor menor para  $K_{p11}$  pode apontar para que essa dependência do tamanho de cadeia seja mais pronunciada em sistemas em massa, de maneira que o valor obtido seja uma média.

O mesmo tipo de raciocínio pode ser estendido para a interpretação do valor estimado de  $K_{uncap1}$ . O modelo adotado não inclui reações paralelas, como desativação por ligações com o iniciador, ou estados intermediários da ligação do nitróxido com o polímero vivo. No modelo, o estado do nitróxido pode ser completamente ligado ao polímero vivo ou completamente livre, não existindo um estado intermediário. O valor menor de  $K_{uncap1}$  calculado na estimacão pode representar a presença de reações paralelas, de forma que a atividade do nitróxido no papel de agente de captura seria menor. É possível também que a etapa de captura e descaptura tenha dependência com o tamanho da cadeia polimérica, além de ocorrer na forma de múltiplos estágios. A Figura 5.16 compara a etapa de captura e descaptura ocorrendo em uma única etapa e com a proposta de que ela ocorra na forma de múltiplos estágios.

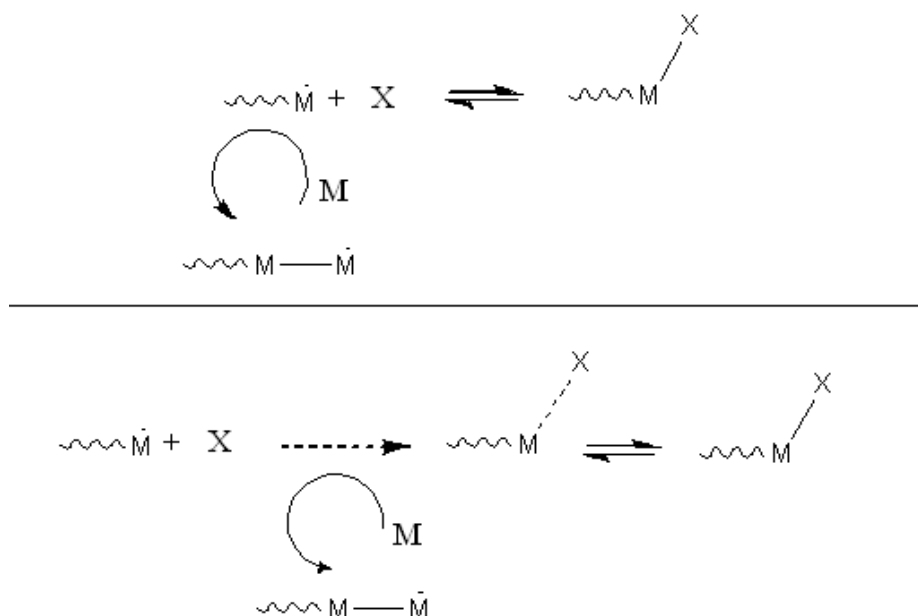


Figura 5.16: Mecanismo de captura e descaptura: modelo *versus* proposto.

Em ambas situações o sistema continua tendo estados de um polímero dormente, ou seja, em que não ocorre propagação, e de um polímero vivo, em que ocorre propagação. Novamente, o valor calculado na estimação para  $K_{\text{uncap1}}$  seria espécie de valor médio para esse conjunto de estágios da reação que não são descritos pelo modelo.

Um fator que induz a justificativa de que os valores calculados podem embutir um efeito de tamanho é a dificuldade maior de descrever as primeiras amostras experimentais. Os maiores desvios entre os valores calculados e experimentais observados nas Figuras 5.14 e 5.15 dizem respeito às primeiras amostras, que possuem um menor tempo de reação. Isso pode indicar uma dependência dos valores das constantes cinéticas com o tamanho da cadeia polimérica e a tentativa da estimação de fornecer valores médios que melhor descrevam o sistema a partir do modelo proposto. O fato é que não parece ser ainda possível interpretar de forma inequívoca os dados cinéticos de NMRP.

Como já discutido, há um aumento na complexidade do sistema quando adicionado um comonômero. Foram realizadas simulações utilizando os valores das constantes estimadas para a polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido do estireno no modelo de copolimerização de estireno/AMS. Por isso, foi repetido o método de diversas tentativas de estimar diferentes constantes cinéticas do sistema de copolimerização estireno/AMS e estão apresentados na Tabela 5.16. A Tabela 5.17

mostra os valores estimados das constantes cinéticas no melhor caso (AMS\_SIM6) e a Tabela 5.18 mostra a matriz de correlação dos parâmetros calculada também no caso AMS\_SIM6. Observa-se uma baixa correlação entre os parâmetros calculados. Os valores simulados mostrados nas Figuras 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20 mostram uma ótima descrição dos valores experimentais de conversão, Mn e Mw, respectivamente, obtidos na reação ST/AMS1.

Tabela 5.16: Diferentes casos de estimações de parâmetros calculados para a copolimerização estireno/AMS.

	Numero de parâmetros estimados	f	K <sub>d</sub>	K <sub>thermal1</sub>	K <sub>p11</sub>	K <sub>t11</sub>	K <sub>uncap1</sub>	K <sub>cap1</sub>	r <sub>1</sub> /r <sub>2</sub>	K <sub>p22</sub>	K <sub>t22</sub>	K <sub>uncap2</sub>	K <sub>cap2</sub>
AMS_SIM1	8	x		x	x		x		x	x		x	x
AMS_SIM2	7		x		x		x		x	x	x	x	
AMS_SIM3	6		x		x		x		x	x		x	
AMS_SIM4	6		x		x		x		x	x			x
AMS_SIM5	6			x	x		x		x	x			x
AMS_SIM6	6			x	x		x		x	x		x	

Tabela 5.17: Valores das constantes cinéticas estimadas na copolimerização do estireno e AMS.

K <sub>thermal1</sub>	$10^{1,08227} \times 2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$
K <sub>p11</sub>	$10^{-4,9666} \times 4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$
K <sub>uncap1</sub>	$10^{10} \times 2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$
r <sub>1</sub> /r <sub>2</sub>	$10^{3,9842}$
K <sub>p22</sub>	$10^{-9,98196} \times 10^{6,17} \times \exp(36700 / 8,2 T)$
k <sub>uncap2</sub>	$10^{-0,182735} \times 2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$

Tabela 5.18: Matriz de correlação dos parâmetros estimados na copolimerização do estireno e do AMS.

1,00	0,34	-0,03	0,00	-0,03	-0,18
0,34	1,00	-0,01	-0,37	-0,21	-0,20
-0,03	-0,01	1,00	-0,62	0,46	0,65
0,00	-0,37	-0,62	1,00	-0,18	-0,58
-0,03	-0,21	0,46	-0,18	1,00	0,34
-0,18	-0,20	0,65	-0,58	0,34	1,00

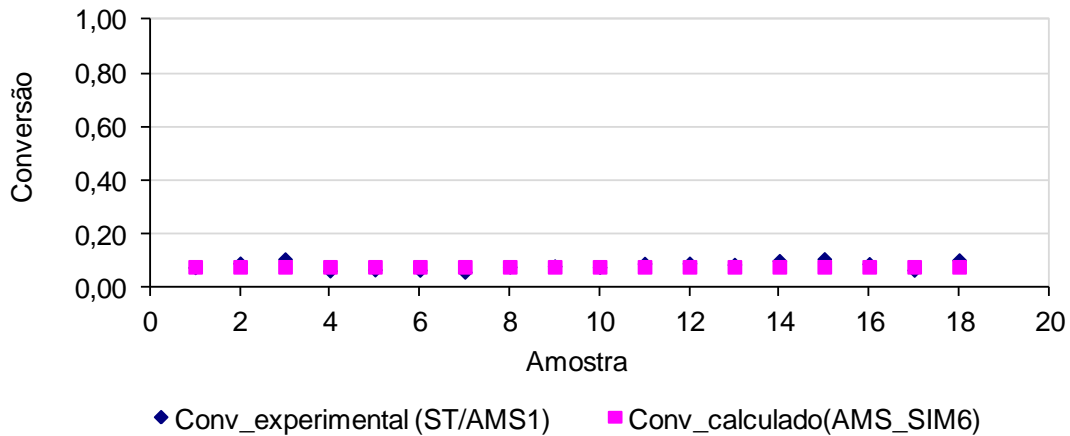


Figura 5.17: Valores experimentais de conversão obtidos na reação de copolimerização de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimação AMS\_SIM6.

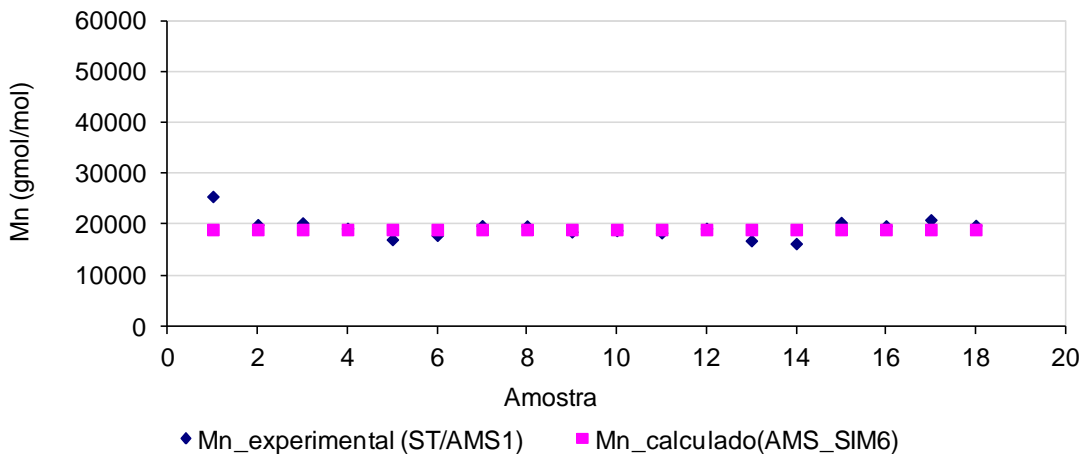


Figura 5.18: Valores experimentais de Mn obtidos na reação de copolimerização de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimação AMS\_SIM6.

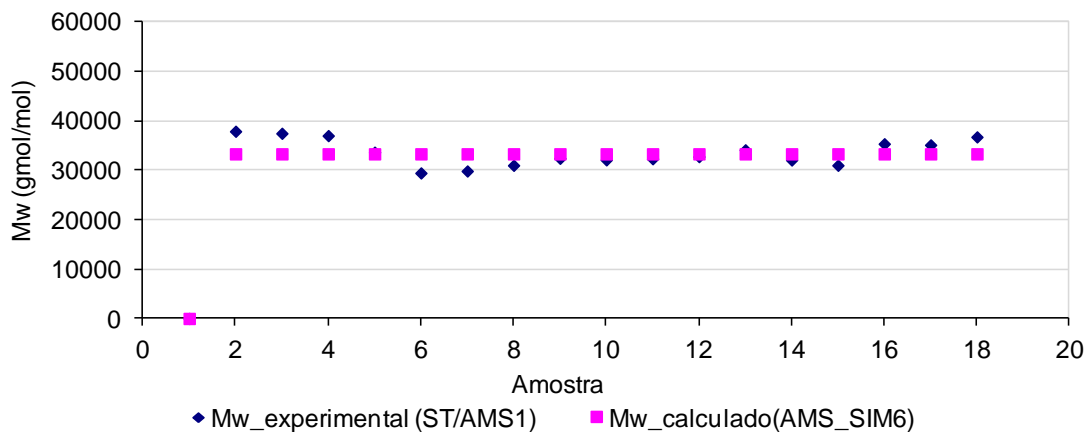


Figura 5.19: Valores experimentais de Mw obtidos na reação de copolimerização de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimação AMS\_SIM6.

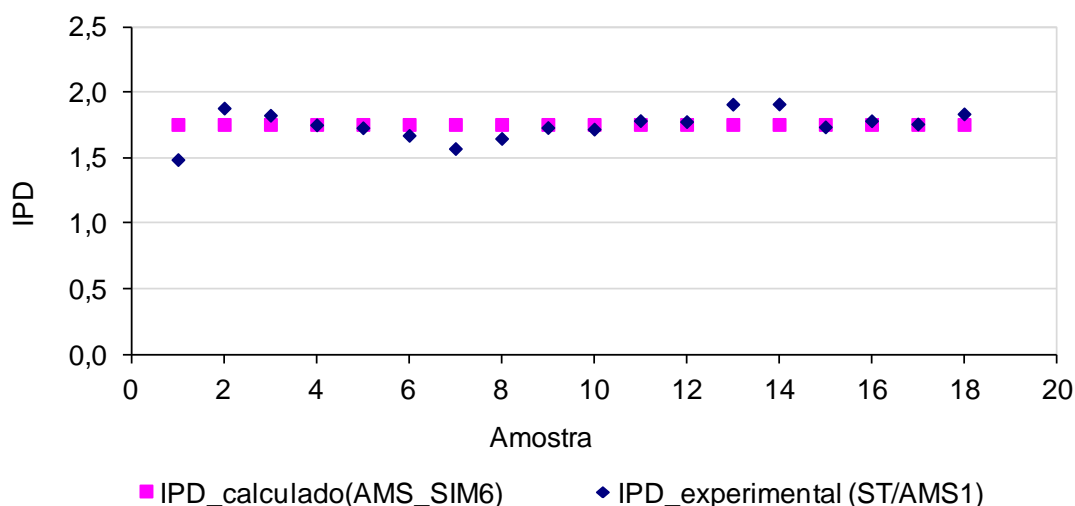


Figura 5.20: Valores experimentais de IPD obtidos na reação de copolimerização de estireno/AMS (ST/AMS 1) e valores calculados pela estimação AMS\_SIM6.

A sequência de estimações dos parâmetros cinéticos também foi implementada para o sistema de copolimerização de estireno e MMA. A Tabela 5.19 mostra as constantes cinéticas escolhidas em cada caso de estimação. As Figuras 5.21, 5.22, 5.23 e 5.24 mostram os valores calculados de conversão,  $M_n$ ,  $M_w$  e IPD, respectivamente, na simulação MMA\_SIM6 e compara com os valores experimentais da reação ST/MMA1. A Tabela 5.20 mostra os valores estimados para as constantes cinéticas e a Tabela 5.21 completa o conjunto de resultados mostrando uma baixa correlação entre as constantes estimadas com a matriz de correlação calculada na estimação MMA\_SIM6.

Tabela 5.19: Valores da função objetivo nas estimações de parâmetros da copolimerização estireno/MMA.

	Numero de parâmetros estimados	f	$K_d$	$K_{thermal1}$	$K_{p11}$	$K_{t11}$	$K_{uncap1}$	$K_{cap1}$	$r_1/r_2$	$K_{p22}$	$K_{t22}$	$K_{uncap2}$	$K_{cap2}$
MMA_SIM1	8	x		x	x		x		x	x		x	x
MMA_SIM2	7		x		x		x		x	x	x		
MMA_SIM3	6		x		x		x		x	x		x	
MMA_SIM4	6		x		x		x		x	x			x
MMA_SIM5	6			x	x		x		x	x			x
MMA_SIM6	6			x	x		x		x	x		x	



Tabela 5.20: Valores das constantes cinéticas estimadas na copolimerização do estireno e MMA.

$K_{thermal1}$	$10^{-0,03706} \times 2,19 \times 10^5 \times \exp(-13810 / T)$
$K_{p11}$	$10^{-4,71742} \times 4,266 \times 10^7 \times \exp(-7769,17 / 1,987 T)$
$K_{uncap1}$	$10^{-0,10511} \times 2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$
$r_1/r_2$	$10^{5,31827}$
$K_{p22}$	$10^{-2,31316} \times 4,426 \times 10^6 \times \exp(-6000 / 1,987 T)$
$k_{uncap2}$	$10^{-5,74360} \times 2,0 \times 10^{13} \times \exp(-29683 / 1,987 T)$

Tabela 5.21: Matriz de correlação dos parâmetros estimados na copolimerização do estireno e do MMA.

1,00	-0,61	-0,29	0,66	-0,25	0,02
-0,61	1,00	0,39	-0,53	0,72	0,37
-0,29	0,39	1,00	-0,12	0,45	0,45
0,66	-0,53	-0,12	1,00	-0,37	-0,08
-0,25	0,72	0,45	-0,37	1,00	0,56
0,02	0,37	0,45	-0,08	0,56	1,00

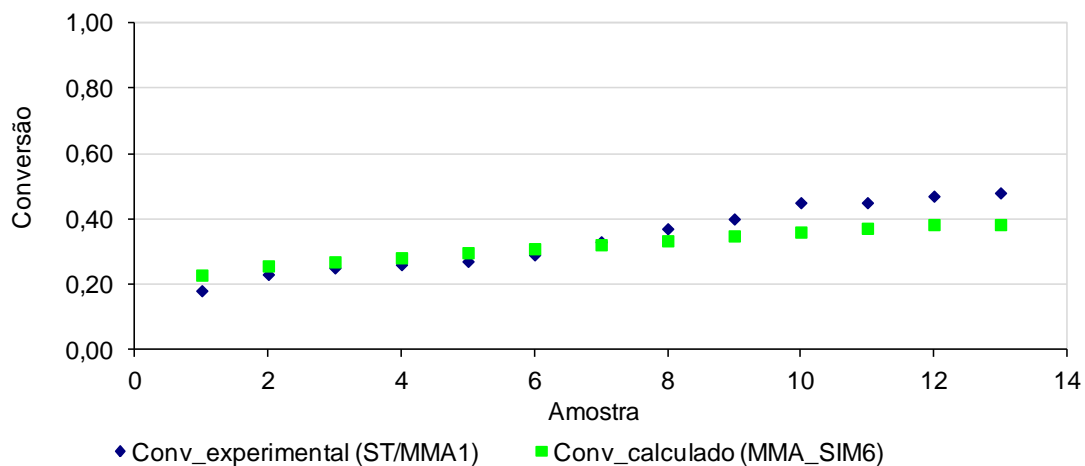


Figura 5.21: Valores experimentais de conversão obtidos na reação de copolimerização de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimação MMA\_SIM6.

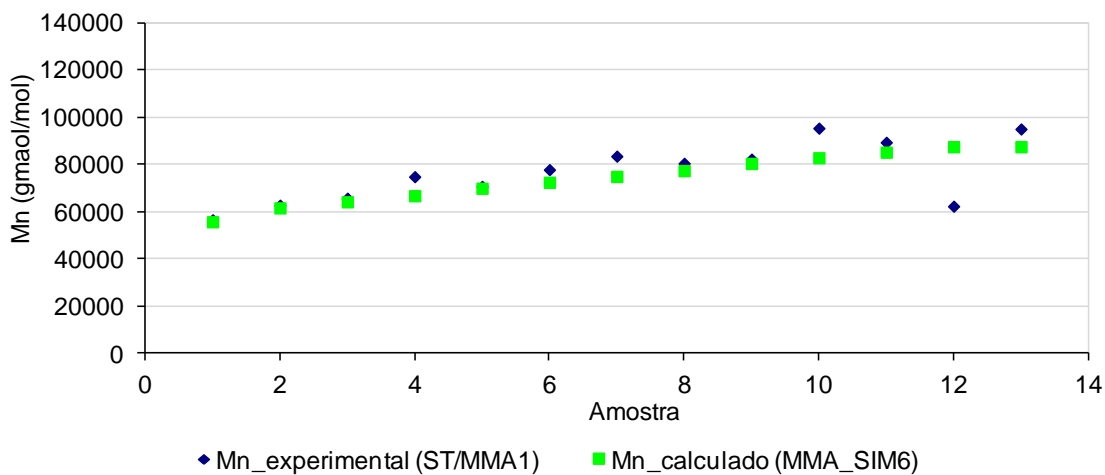


Figura 5.22: Valores experimentais de Mn obtidos na reação de copolimerização de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimação MMA\_SIM6.

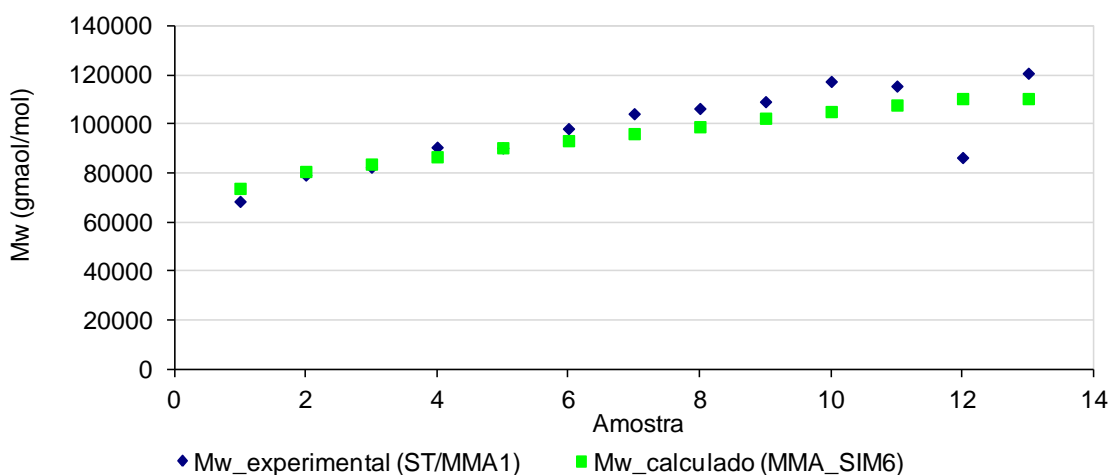


Figura 5.23: Valores experimentais de Mw obtidos na reação de copolimerização de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimação MMA\_SIM6.

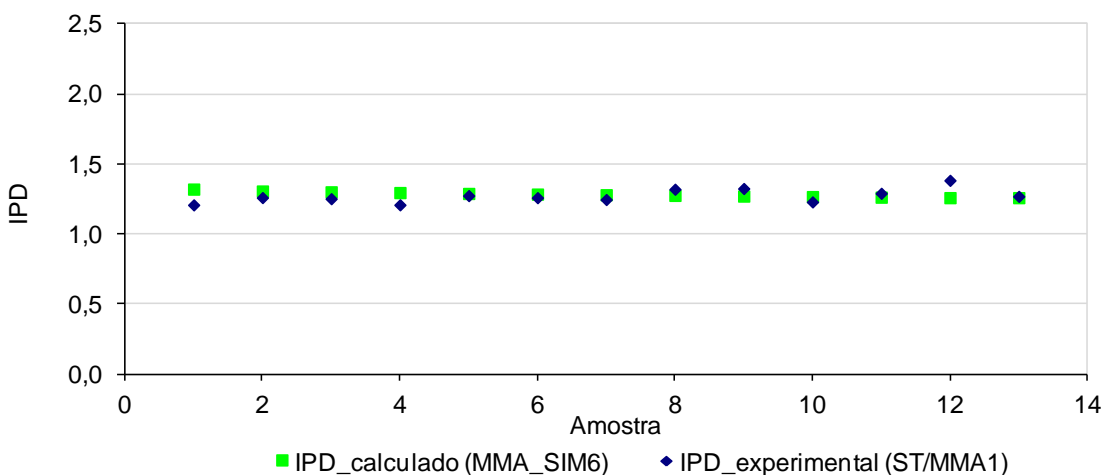


Figura 5.24: Valores experimentais de IPD obtidos na reação de copolimerização de estireno/MMA (ST/MMA 1) e valores calculados pela estimação MMA\_SIM6.

As constantes cinéticas estimadas para as copolimerizações de estireno/AMS e estireno/MMA se mostraram capazes de descrever os dados experimentais das reações ST/AMS1 e ST/MMA1, respectivamente. Para isso, os valores calculados para os dois sistemas apresentaram algumas importantes diferenças. Os valores estimados para as constantes cinéticas da copolimerização de estireno e AMS mostrou um aumento na constante de iniciação térmica, redução na constante de propagação do estireno, aumento expressivo na constante da reação de descaptura pelo nitróxido para cadeias vivas terminadas em estireno, uma diferença importante na razão de reatividade dos monômeros (estireno e AMS), uma redução na constante de propagação do AMS e uma redução na constante da reação de descaptura pelo nitróxido para cadeias vivas terminadas em estireno. Como observado nos experimentos de copolimerização em seções anteriores, a presença de AMS na etapa de iniciação parece interferir no andamento da polimerização, aparentando causar uma certa inibição do sistema. O aumento da iniciação térmica, mostrado pelo valor calculado na estimação, pode mostrar que o AMS atua como inibidor das cadeias iniciadas, requerendo maior quantidade de radicais livres gerados pela iniciação térmica do estireno. Outras duas constantes cinéticas estimadas podem também justificar essa inibição causada pelo AMS nas cadeias vivas ou radicais recém formados, como a razão de reatividade ( $r_1/r_2$ ) e a constante cinética da reação de descaptura pelo nitróxido das cadeias vivas terminadas em estireno ( $K_{\text{uncap1}}$ ). O valor significativamente alto estimado para a razão de reatividade ( $r_1/r_2$ ) mostra que há muito mais preferência na incorporação de meros de estireno pelas cadeias vivas em crescimento. O valor estimado para a constante cinética  $K_{\text{uncap1}}$  (ver Tabela 5.15) mostra que o equilíbrio da reação de captura-descaptura é deslocada no sentido de descaptura. Isso sugere que o aumento no valor de IPD observado nos experimentos e por ARAUJO (2010) seja justificado por esse desequilíbrio. As outras constantes cinéticas calculadas para o AMS ( $K_{p11}$ ,  $K_{p22}$  e  $K_{\text{uncap2}}$ ) apresentaram valores (ver Tabela 5.15) que sugerem um mecanismo cinético semelhante ao descrito para a polimerização de estireno discutida anteriormente. Para essas constantes, o valor estimado mostrou uma redução em comparação aos valores reportados na literatura.

Os valores estimados para a copolimerização de estireno/MMA sugerem um comportamento do ponto de vista de mecanismo cinético próximo ao descrito para a polimerização de estireno. A razão de reatividade estimada apresentou uma diferença expressiva de reatividade entre os monômeros, que mostra uma preferência maior na

incorporação preferencial de estireno no polímero produzido. Isso mostra que apesar da queda nas taxas de reações mostradas pelos valores calculados para as constantes cinéticas, a adição do MMA não impede o bom andamento da polimerização radicalar viva mediada por nitróxido.

De qualquer forma, o que os dados obtidos mostram é que a presença do nitróxido perturba todo o mecanismo de reação, sendo necessário o estudo detalhado de cada etapa do mecanismo para que seja possível e justificável a estimação precisa dos parâmetros. Como o modelo é aparentemente superparametrizado, o modelo é capaz de ajustar os dados disponíveis após a estimação, o que não significa que os parâmetros guardem significância cinética intrínseca.

## 5.5 – Conclusão

As constantes cinéticas estimadas se mostraram capazes de representar os dados experimentais obtidos nas reações de homo e copolimerização do estireno com AMS e MMA. Os valores das constantes estimadas para o sistema de polimerização de estireno sugerem que as constantes possam possua depender do tamanho da cadeia polimérica. Além disso, a etapa de propagação pode ocorrer não em um estágio, mas em uma sequência de estágios que começa com a captura da cadeia viva pelo nitróxido, formando um polímero dormente, seguido pelo afastamento progressivo do nitróxido até que ocorra a adição de um novo mero. Como mostrado por GEORGES *et al.* (1995), a etapa de iniciação exerce grande influência na NMRP de estireno, e os valores estimados mostraram que a adição de AMS nesta etapa pode influenciar fortemente no sistema reacional. A adição de MMA não apontou para uma mudança tão brusca quanto a observada para o AMS. Observou-se que a adição tanto de AMS quanto de MMA não impediram o andamento das reações estudadas. Contudo, parece claro que as constantes estimadas podem não guardar significado cinético mais profundo.

**SEÇÃO IV**

**COMENTÁRIOS FINAIS**

## **Capítulo 6- Conclusão**

Esse capítulo dedica-se a apresentar uma conclusão geral dos resultados já mostrados, seguida pela sugestão de trabalhos futuros baseados em direcionamentos relevantes obtidos neste trabalho. E por fim, mostra os trabalhos científicos gerados por esses resultados.

## 6.1- Conclusões Gerais

Os resultados apresentados ao longo do proposto trabalho apresentou diversos pontos relevantes e ainda não apresentados pela literature. Em primeiro lugar, deve-se enfatizar que o esquema de reação baseado em reator tubular é extremamente flexível, permitindo analisar o efeito de composições e do tempo de residência com a simples manipulação de vazões de alimentação das linhas de alimentação principal e de alimentação lateral. Esse aspecto foi amplamente explorado com experimentos que utilizando uma faixa muito ampla de vazões. Além disso, o uso da alimentação lateral se mostrou como uma ferramenta versátil e inovando como proposta para a síntese de polímeros com arquitetura molecular controlada.

Os resultados comprovando consideráveis incorporações de AMS e MMA, como confirmado por análises de  $^{13}\text{C}$ -RMN, ao polímero final e a presença do caráter vivo nos sistemas de copolimerização mostram resultados inéditos na literatura e comprova a possibilidade de síntese desses materiais. Deve-se ressaltar que foi alcançada ainda uma estrutura em bloco reafirmando o importante papel da alimentação lateral.

Quanto à cinética da polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido para as copolimerizações de estireno/AMS e estireno/MMA, parece claro que a presença de AMS na etapa principal de formação das cadeias vivas inibe as reações de copolimerização. Esse efeito parece indicar que a presença de radicais primários de AMS podem formar espécies estáveis com o controlador da reação (no caso, TEMPO). Embora a presença de AMS na corrente de alimentação lateral do reator cause redução da velocidade de reação na segunda parte do reator, ela não impede a ocorrência da reação, a não ser que a concentração de AMS seja demasiadamente elevada. Isso foi confirmado pela presença de quantidades apreciáveis de AMS no copolímero final (até 25% em base molar). Contudo, mesmo a presença de quantidades muito pequenas de AMS na corrente de alimentação principal do reator (por exemplo, da ordem de 10% em base molar) resultou em queda extremamente significativa da conversão, em alguns casos inferiores a 2%. Esse efeito resultante da presença do AMS na etapa de iniciação ainda não foi discutido na literatura, talvez porque nas reações em batelada o AMS está presente desde o início da reação na grande maioria dos estudos experimentais conduzidos sobre a copolimerização do estireno com AMS. De qualquer forma, a adição de um segundo iniciador, com tempo de meia-vida mais longo, pode ser

conveniente para evitar a ocorrência do efeito do radical persistente, em que a ocorrência de reações de terminação, mesmo que a baixas taxas, promove o aumento gradual da relação [TEMPO]/[RADICAL], promovendo como consequência a inibição gradual da reação. Como efeito negativo, a geração de cadeias radicalares ao longo do processo provoca o aumento do índice de polidispersão, o que pode ser indesejado em algumas aplicações.

Os dados experimentais ainda foram utilizados para a estimação das constantes cinéticas para a homopolimerização do estireno e copolimerização de estireno/AMS e estireno/MMA. As simulações mostradas e amplamente discutidas no Capítulo 5 mostraram que a partir dos valores das constantes cinéticas disponíveis na literatura não foi possível representar os dados experimentais obtidos. Diversos autores mostram a necessidade de estimar as constantes cinéticas para os diferentes sistemas e condições operacionais empregados. Neste caso, a partir dos dados experimentais foram estimados os parâmetros cinéticos para o presente trabalho. Para o sistema de homopolimerização do estireno foram estimadas as constantes  $K_{\text{thermal}}$ ,  $K_{p11}$  e  $K_{\text{uncap1}}$ . Para as reações de copolimerização foram estimadas  $K_{\text{thermal}}$ ,  $K_{p11}$  e  $K_{\text{uncap1}}$ ,  $K_{p22}$ ,  $K_{\text{uncap2}}$  e  $r_1/r_2$ . Os valores das constantes estimadas para o sistema de polimerização de estireno sugerem que as constantes possam possua depender do tamanho da cadeia polimérica. Além disso, uma proposta é que a etapa de propagação possa ocorrer não em um estágio, mas em uma sequência de estágios. Reafirmando os resultados de GEORGES *et al.* (1993), a etapa de iniciação mostrou exercer grande influência na NMRP de estireno, e os valores estimados mostraram que a adição de AMS nesta etapa pode influenciar fortemente no sistema reacional. A adição de MMA não apontou para uma mudança tão brusca quanto a observada para o AMS. Observou-se que a adição tanto de AMS quanto de MMA não impediram o andamento das reações estudadas. Contudo, parece claro que as constantes estimadas podem não guardar significado cinético mais profundo. O que pode apontar para a possibilidade de trabalhos mais profundos nesta investigação.

Finalmente, o trabalho mostrou um caráter inovador e profundo na investigação do sistema NMRP conduzido em reator tubular. Além da proposta de utilizar o reator do tipo tubular para esse tipo de sistema de polimerização a utilização da alimentação lateral aumentou a versatilidade do processo. Também, foram obtidos ótimos resultados na síntese de copolímeros de estireno/MMA e estireno/AMS, além de obter estruturas com composição em bloco. Somado a isso, foi proposto a baixa conversão normalmente obtida para reações em massa de sistemas NMRP são reportadas na



literatura como uma das vantagens dessa técnica. O presente trabalho mostrou resultados das reações que utilizaram dois iniciadores radicalares com diferentes tempos de decomposição em copolimerização utilizando NMRP, obtendo altas conversões com baixos valores de IPD. Isso mostrou-se como uma ótima ferramenta para alcançar altas conversões conservando baixos valores de IPD. Além disso, o efeito de adicionar o comonômero ao meio reacional foi discutido a partir da estimação das constantes cinéticas.

## 6.2- Sugestões de Trabalhos Futuros

Alguns pontos podem ter continuidade a partir dos resultados deste trabalho e merecem uma investigação no futuro. Como discutido por GEORGES *et al.* (1993) o sistema NMRP possui uma grande sensibilidade a razão  $[TEMPO]/[INICIADOR]$ . Alguns resultados na literatura investigam casos particulares variando essa razão mas a investigação para reações em massa conduzidas em reator tubular permanecem em aberto. Outro ponto importante ainda não compreendido é a profunda compreensão dos valores estimados para as constantes cinéticas na reação de copolimerização. NABIFAR *et al.* (2009) discutiu a importância de realizar um plano experimental utilizando diferentes temperaturas e diferentes razões  $[TEMPO]/[INICIADOR]$  com os resultados experimentais direcionados para a estimação de parâmetros. Mas esse tipo de investigação nunca foi mostrada na literatura para copolímeros de estireno/AMS e estireno/MMA. A versatilidade do reator tubular e da utilização da alimentação lateral foi comprovada neste trabalho e isso sugere que a Investigação da influência de diferentes condições experimentais sobre os parâmetros cinéticos e na estrutura do polímero parece muito relevante.

## **Capítulo 7- Bibliografía**

APPELT, M., SCHMIDT-NAAKE, G., “Stable Free-Radical Copolymerization of Styrene with Acrylates Using OH-TEMPO”, **Macromolecular Chemistry and Physics**, 205: 637-644, 2004.

ARAUJO, C. L., 2010, *Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com Alfa-Metil-Estireno e Metacrilato de Metila Mediada Por Nitróxido em Reator Tubular*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ARAUJO, C. L., PINTO, J. C., “Production of Copolymers in a Tubular Reactors Through Nitroxide Mediated Controlled Free-Radical Polymerization”, **Macromolecular Symposia**, v. 333, pp. 62-68, 2013.

ARAUJO, C. L. ; SOARES, M. ; MELO, P. A. ; PINTO, J. C. . “Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com Alfa-Metil-Estireno e Metacrilato de Metila Mediada Por Nitróxido em Reator Tubular.” In: **11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, Campos do Jordão, pp. 2953-2958, 2011.

ASUA, J. M., **Polymer Reaction Engineering**. Chennai, Blackwell Publishing Ltd., 2007.

ASTEASUAIN, M., SOARES, M., LENZI, M. K., HUTCHINSON, R. A., CUNNINGHAM, M., BRANDOLIN, A., PINTO, J. C., SARMORIA, C., “Living Radical Polymerization in Tubular Reactors, 2 – Process Optimization for Tailor-Made Molecular Weight Distributions”, **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, pp. 414-421, 2008.

ASTEASUAIN, M., SOARES, M., LENZI, M. K., CUNNINGHAM, M., SARMORIA, C., PINTO, J. C., BRANDOLIN, A., “Living Free Radical Polymerization in Tubular Reactors. I. Modeling of the Complete Molecular Weight Distribution Using Probability Generating Functions”, **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 1, pp. 622-634, 2007.

- ASTEASUAIN, M ; COVAN, D. ; SARMORIA, C. ; BRANDOLIN, A. ; ARAUJO, C. L. ; PINTO, J. C. “ Comprehensive Mathematical Modeling of Controlled Radical Copolymerization in Tubular Reactors.” In: **21st European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, Porto Carras, 2011.
- AURICH,H.G. “Nitroxides”. Em “Nitrones, Nitronates and Nitroxides”, editado por PATAI, S.; RAPPOPORT, Z. John Wiley & Sons, New York, 1989.
- BERTIN, D. M., DESTARAC, M., BOUTEVIN, B., “Controlled Radical Polymerization with Nitroxyl Stable Radical”, **Polymers and Surfaces**, pp. 47–78 , 1998.
- BLAMURUGAN, A., KANNAN, S., SELVARAJ, V., RAJESWARI, S., “Development and Spectral Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) /Hydroxyapatite Composite for Biomedical Applications”, **Trends in Biomaterials and Artificial Organs**, v. 18, n. 1, pp. 41-45, 2004.
- BOVEY, F. A., MIRAU, P. A., **NMR of Polymers**. San Diego, Academic Press, 1996.
- BOYER, C., BULMUS, V., DAVIS, T. P., LADMIRAL, V., LIU, J., PERRIER, S., “Bioapplications of RAFT Polymerization”, **Chemical Reviews**, v. 109, n. 11, pp. 5402-5436, 2009.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., **NMR spectra of Polymers and Polymer Additives**. New York, Marcel Dekker Inc., 2000.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., BLOCH, D., **Polymer Handbook**, 4° ed., New York, New Technical Books, 1999.
- BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K., “Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives”, **Progress in Polymer Science**, v. 32, pp. 93-146, 2006.

- BRUSSEAU, S., BOYRON, O., SCHIKANEDER, C., SANTINI, C.C., CHARLEUX, B., “Nitroxide-Mediated Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate with a Low Amount of Styrene in Ionic Liquid”, **Macromolecules**, v.44, pp. 215–220, 2011.
- BUTTÉ, A., STORTI, G. e MORBIDELLI, M., “Kinetics of Living free radical polymerization”, **Chemical Engineering Science**, v.54, pp. 3225-3231, 1999.
- CABRAL, P.A., MELO, P.A., BISCAIA JR., E.C., LIMA, E.L., PINTO, J.C., “Free-Radical Solution Polmerization of Styrene in Tubular Reactor– Effects of Recycling”, **Polymer Engineering Science**, vol. 43, no. 6, pp. 1163-1179, 2003.
- CANEVAROLO, S. V., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, São Paulo, Brasil, 2004.
- CATALA, J. M., BUBEL, F. E., HAMMOUCH, S. O., “Living Radical Polymerization: Kinetic Results”, **Macromolecules**, v.28, pp. 8441-8443, 1995.
- CHEN, C. C., NAUMAN, E. B., “Verification of a Complex Variable Viscosity Mdel for a Tubular Polymerization Reactor”, **Chemical Engineering Science**, v. 44, pp. 179-188, 1989.
- COSTA, JR., E.F., LAGE, P.L.C., BISCAIA, JR., E.C., “On the Numerical Solution and Optimization of Styrene Polymerization in Tubular Reactors”, **Computers and Chemical Engineering**, v. 27, pp. 1591-1604, 2003.
- CUNNINGHAM, M. F., TORTOSA, K., MA, J. W., McAULEY, K. B., “Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization in Miniemulsion”, **Macromolecular Symposia**, v. 182, pp. 273–282, 2002.

- CUNNINGHAM, M. F., “Living/Controlled Radical Polymerizations in Dispersed Phase Systems”, **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 6, pp. 1039-1067, 2002.
- DIAS, R.S, GONÇALVES, M. C., LONA, L.M.F., LIMA, E.V., McMANUS, A.P., “Nitroxide-mediated radical polymerization of styrene using mono- and di-functional initiators”, **Chemical Engineering Science**, v.62, pp.5240–5244, 2007.
- ENRIGHT, T.E., CUNNINGHAM, M.F., KEOSHKERIAN, B., “Nitroxide-Mediated Bulk and Miniemulsion Polymerization in a Continuous Tubular Reactor: Synthesis of Homo-, Di- and Triblock Copolymers”, **Macromolecular Reaction Engineering**, 4, pp. 186–196, 2010.
- FALIKS, A., YETTER, R. A., FLOUDAS, C. A., WEI, Y., RABITZ, H., “Optimization of Living Radical Polymerization Through Distributed Control Energy”, **Macromolecules Chemistry and Physics**, v. 202, n. 13, pp. 2792-2801, 2001.
- FAN, S., GRETTON-WATSON, S. P., STEINKE, J. H. G., ALPAY, E., “Polymerisation of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: modelling and experimental studies”, **Chemical Engineering Science**, v. 58, pp. 2479 – 2490, 2003.
- FISCHER, H., “The Persistent Radical Effect in ‘Living’ Radical Polymerization”, **Macromolecules**, v. 30, pp. 5666-5672, 1997.
- FISCHER, H., “The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical of Polymerization”, **Chemical Reviews**, v. 101, pp. 3851-3610, 2001.
- FLORY, P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, New York, Cornell University Press, 1953.

- FUKUDA, T., GOTO, A., OHNO, K., “Mechanisms and Kinetics of Living Radical Polymerizations”, **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, pp. 151-165, 2001.
- FU, Y., CUNNINGHAM, M. F., HUTCHINSON, R. A., “Modeling of Nitroxide-Mediated Semibatch Radical Polymerization”, **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 1, pp. 243–252, 2007.
- GEORGES, M. K., VEREGIN, R. P. N., KAZMAIER, P. M., HAMER, G. K., “Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process”, **Macromolecules**, v. 26, pp. 2987-2988, 1993.
- GIGMES, D., BERTIN, D., LEFAY, C., GUILLANEUF, Y., “Kinetic Modeling of Nitroxide-Mediated Polymerization: Conditions for Living and Controlled Polymerization”, **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 18, pp. 402-419, 2009.
- GRESZTA, D, MATYJASZEWSKI, K, “Mechanism of Controlled 'Living' Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations”, **Macromolecules**, v. 29, pp. 7661-7670, 1996.
- GUIDOLINI, I. P., *Estáticos em um Reator Tubular de Polimerização usando Ferramentas de CFD*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- GUPTA, S. K., KUMAR, A., *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, New York, Plenum Press, 1987.
- HAWKER, C. J., “Molecular Weight Control by a Living Free-Radical Polymerization Process”, **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, pp. 1158-1186, 1994.

- HAWKER, C. J., BOSMAN, A. W., HARTH, E., “New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization”, **Chemical Reviews**, v. 101, pp. 3661-3688, 2001.
- HÄFELE, M., KIENLE, A., BOLL, SCHMIDT, C. U., “Modeling and Analysis of a Plant for the Production of Low Density Polyethylene”, **Computers and Chemical Engineering**, v. 31, pp. 51–65, 2006.
- HEDRICK, J. L., MAGBITANG, T., CONNOR, E. F., GLAUSER, T., VOLKSEN, W., HAWKER, C. J., LEE, V. Y., MILLER, R. D., “Application of Complex Macromolecular Architectures for Advanced Microelectronic Materials”, **Chemistry European Journal**, v. 8, n. 15, pp. 3308-3319, 2002.
- HILL JR., C. G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, New York, John Wiley & Sons, 1977.
- IMHOF, A., “Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells”, **Langmuir**, v. 17, n.12, pp. 3679-3585, 2001.
- KENNEDY J., EBERHART, R., “Particle swarm optimization.” In: **Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks**, Perth, Australia, 4, 1942–1948, 1995.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRRELL, M. V., “Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics”, In : **McGreavy, C. (ed.), Polymer Reactor Engineering**, Capítulo 3, Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1994.
- LEMOINE-NAVA, R., FLORES-TLACUAHUACB, A., SALDÍVAR-GUERRA, E., “Non-linear Bifurcation Analysis of the Living Nitroxide Mediated Radical Polymerization of Styrene in a CSTR”, **Chemical Engineering Science**, v. 61, pp. 370-387, 2006.
- LENZI, M. K., *Métodos Alternativos para a Produção de Resinas Poliméricas Bimodais*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.



- LENZI, M. K., CUNNINGHAM, M. F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., “Producing Bimodal Molecular Weight Distribution Polymer Resins Using Living and Conventional Free-Radical Polymerization”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, pp. 2568-2578, 2005.
- LI, J., ZHANG, Z., ZHU, X., ZHU, J., CHENG Z., “Nitroxide-mediated polymerization of styrene in the presence of a novel trinitroxide” , **e-Polymers**, n. 145, 2010.
- LOPEZ, R. G., D’AGOSTO, F., BOISSON, C., “Synthesis of Well-Defined Polymer Architectures by Successive Catalytic Olefin Polymerization and Living/Controlled Polymerization Reactions”, **Progress in Polymer Science**, v. 32, pp. 419-454, 2007.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., *Caracterização de Polímeros*. Rio de Janeiro, E-papers, pp. 57-207, 2001.
- LUTZ, J. F., LACROIX-DESMAZES, P., BOUTEVIN, B., “The Persistent Radical Effect in Nitroxide Mediated Polymerization: Experimental Validity”, **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 3, pp. 189-193, 2001.
- MA, J. W., CUNNINGHAM, M. F., McAULEY, K. B., KEOSCHKERIAN, B., GEORGES, M., “Nitroxide Mediated Living Radical Polymerization of Styrene in Miniemulsion Modelling Persulfate Initiated Systems”, **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 7, pp. 1177-1190, 2003.
- MADHAVAN, P., PEINEMANN, K.-V, NUNES, S. P., “Complexation-tailored Morphology of Asymmetric Block Copolymer Membranes”, **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 5, pp. 7152-7159, 2013.
- MADOU, M. J., **Fundamentals of Microfabrication**, 2nd edition, CRC Press, Fifth Printing, 2002
- MADRUGA, E. L., “From Classical to Living/controlled Statistical Free-radical Copolymerization”, **Progress in Polymer Science**, v. 27, pp. 1879-1924, 2002.

- MALERE C.P.R, LONA, M.F., “Production of Controlled Structure Polystyrene by Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP) Using a Mixture of Initiators”, In: **11º Congresso Brasileiro de Polímeros**, pp. 1009-1014, Campos do Jordão, 2011.
- MAGRINI, A., MELO, C. K., CASTOR, C. A., GAIOTO, C. C., SANTOS, D. P., BORGES, G., ROSA, I. S., DELGADO, J. J. S., PINTO, J. C., SOUZA, M. N., OLIVEIRA, M. C. B. R., SOUZA, P. N., MELO, P. A., ADERNE, R., VASCONCELOS, S. M. R., *Impactos ambientais causados pelos plásticos uma discussão abrangente sobre os mitos e os dados científicos* - Rio de Janeiro: E-Papers, 2012.
- MARK, J. E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, Inc., 1999.
- MARQUES, D. S., VAINIO, U., CHAPARRO, N. M., CALO, V. M., BEHZAD, A. R., PITERA, J. W., PEINEMANN, NUNES, S. P., “Self-assembly in Casting Solutions of Block Copolymer Membranes”, **Soft Matter**, vol. 9, pp. 5557-5564, 2013.
- MATAR, S., HATCH, L. F., *Chemistry of Petrochemical Processes*, Houston, Gulf Publishing Company, 1994.
- MATYJASZEWSKI, K., SPANSWICK, J. “Controlled/living Radical Polymerization”. *Materials Today*, Review Feature, pp. 26-33, 2005.
- MATYJASZEWSKI, K., TSAREVKY, N. V., “Nanostructured Functional Materials Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization”, **Nature Chemistry**, v. 1, pp. 276-288, 2009.
- MATYJASZEWSKI, K., XIA, J., “Atom Transfer Radical Polymerization”, **Chemical Reviews**, v. 101, n. 9, pp. 2921-2990, 2001.

- MATYJASZEWSKI, K., WANG, J., "Controlled/"living" radical polymerization Atom Transfer Radical Polymerization in the presence of transition-metal complexes", **Journal American Chemical Society**, v. 117, n. 20, pp. 5614-5615, 1995.
- McCORMICK, C., LOWE, A., "Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-Soluble (Co)polymers with Controlled Structures", **Acc Chem. Res.**, v. 37, n. 5, pp. 312-325, 2004.
- MEEHAN, E., SAUNDERS, G., TRIBE, K., *High Performance GPC Analysis for Reliable Polymer Characterization*. The Applications Books, pp. 1-2, 2003.
- MELO JR., P. A., *Dinâmica e Estabilidade de Reatores Tubulares de Polimerização com Reciclo*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- MELO, P.A., BISCAIA JR, E.C., PINTO, J.C., "Characterization of the Residence Time Distribution in Loop Reactors", **Chemical Engineering Science**, 56, 8, pp.2703-2713, 2001.
- MELO, P.A., BISCAIA JR. E.C., PINTO, J.C., "Thermal Effects in Loop Polymerization Reactors", **Chemical Engineering Science.**, 56, 23, pp.6793-6800, 2001.
- MOAD, G., CHONG, Y.K., POSTMA, A., RIZZARDO, E., THANG, S. H., "Advances in RAFT Polymerization: the Synthesis of Polymers with Defined End-Groups", **Polymer**, v. 46, issue. 19, pp. 8458-8468, 2005.
- MOAD, G., KEDDIE, D., GUERRERO-SANCHEZ, C., RIZZARDO, E., THANG, S. H., "Advances in Switchable RAFT Polymerization", *Macromolecular Symposia*, v. 350, pp. 34-42, 2015.
- MOAD, G., RIZZARDO, E., SOLOMON, D. H., "Selectivity of the Reaction of Free Radicals with Styrene", **Macromolecules**, v. 15, pp. 909-914, 1982.

- MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG, S. H., "Living Radical Polymerization by the RAFT Process - A Second Update", **Australian Journal of Chemistry**, v. 62, n. 11, pp. 1402-1472, 2009.
- MONTGOMERY, D. C., RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.
- NABIFAR, A., McMANUS, N. T., R., VIVALDO-LIMA, E., LONA, L. M. F., PENLIDIS, A., "Thermal Polymerization of Styrene in the Presence of TEMPO", **Chemical Engineering Science**, v. 64, pp. 304-312, 2009.
- NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., BERTIN, D., GIGMES, D., CHARLEUX, B., "Nitroxide -Mediated Polymerization", **Progress in Polymer Science**, v. 38, pp. 63-235, 2013.
- NOGUEIRA, R. F., TAVARES, M. I. B., "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Investigation of Styrene/Alpha-Methylstyrene Copolymers ", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, pp. 261-266, 2001.
- NOGUEIRA, R. F., TAVARES, M. I. B., "High-Resolution Carbon Nuclear Magnetic Resonance Study of Styrene/Alpha-Methylstyrene/Acrylonitrile Terpolymers", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, pp. 1004-1009, 2003.
- NUNES, S. P., BEHZAD, A. R., HOOGHAN, B., SOUGRAT, R., KARUNAKARAN, M., PRADEEP, N., VAINIO, U., PEINEMANN, K. V., "Switchable pH-Responsive Polymeric Membranes Prepared Via Block Copolymer Micelle Assembly", **ACS Nano**, v. 5, pp. 3516-3522, 2011.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*. 4<sup>o</sup> ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- OLIVEIRA JR., A.M., "Reatores Tubulares para Polimerização do Estireno em Solução: Simulação e Experimentos", Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995

- ORÉFICE, R. L., VASCONCELOS, W. L., MORAES, M. A. S., “Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato-Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, pp. 129-133, Apr/Jun 2004.
- OSTER, G. F., PERELSON, A. S., “Chemical Reaction Dynamics”, **Archive for Rational Mechanics and Analysis**, pp. 230-274.
- PAN, G., SUDOL, E. D., DIMONIE, V. L., EL-AASSER, M. S., “Thermal Self-Initiation of Styrene in the Presence of TEMPO Radicals: Bulk and Miniemulsion”, **Macromolecules**, v. 34, pp. 481-488, 2001.
- PERRIER, S., TAKOLPUCKDEE, P., MARS, C. A., “Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: End Group Modification for Functionalized Polymers and Chain Transfer Agent Recovery”, **Macromolecules**, v. 38, n. 6, pp. 2033-2036, 2005.
- PETZOLD, L.R., *DASSL: A Differential-Algebraic System Solver*, Computer and Mathematical Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 1989.
- QIU, X., YU, H., KARUNAKARAN, M., PRADEEP, N., NUNES, S. P., PEINEMANN, “Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable nanoporous Block Copolymer Membranes”, **ACS Nano**, v. 7, pp. 768-776, 2013.
- RAY, W. H., “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors”, **Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, v. C8, n. 1, pp. 1-56, 1972.
- RITA, D.J., *Estudo da Copolimerização de Estireno e  $\alpha$ -Metilestireno*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

RIZZARDO, E., CHIEFARI, J., MAYADUNNE, R., MOAD, G., THANG, S.,  
“Tailored Polymer Architectures by Reversible Addition-Fragmentation Chain  
Transfer”, *Macromolecular Symposia*, v. 174, pp. 209-112, 2001.

ROZANTSEV, E.G. *Free Nitroxyl Radicals*. 1<sup>st</sup> Ed. Plenum Press: New York, 1970

RUSSUM, J.P., JONES, C.W., SCHORK, F.J, “ Continuous living polymerization in  
mini-emulsion using reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) in a  
tubular reactor”, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, pp.  
2484–2493, 2005.

SANDOVAL, R. W., WILLIAMS, D. E., KIM, J., ROTH, C. B., TORKELSON, J. M.,  
“Critical Micelle Concentrations of Block and Gradient Copolymers in  
Homopolymer: Effects of Sequence Distribution, Composition, and Molecular  
Weight”, **Journal of Polymer Science**, v. 46, pp.2672-2682, 2008.

SATYASANKAR, J., PARTHIBAN, A., CHAI, C. L. L., “Narrow Disperse Polymers  
Using Amine Functionalized Dithiobenzoate RAFT Agent and Easy Removal of  
Thiocarbonyl End Group from the Resultant Polymers”, **Journal of Polymer  
Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 49, pp. 1494-1502, 2011.

SAWAMOTO, M., KATO, M., KAMIGAITO, M., HIGASHIMURA, T.,  
“Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/  
Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/ Methylaluminum Bis(2,6-di-  
tert-Butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical  
Polymerization”, **Macromolecules**, v. 28, n. 5, pp. 1721-1713, 1995.

SCHWAAB, M., SILVA, F.M., QUEIPO, C.A., BARRETO JR, A.G., NELE M,  
PINTO, J.C., “A New Approach for Sequential Experimental Design for Model  
Discrimination”, **Chemical Engineering Science**, 61, pp. 5791-5806, 2006.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C., “Optimum Reference Temperature for  
Reparameterization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One  
Kinetic Constant”, **Chemical Engineering Science**, 62, 10, pp. 2750-2764, 2007.

- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, Rio de Janeiro, E-Papers, 2007.
- SCIANNAMEA, V., JÉRÔME, R., DETREMBLEUR, C., “In-Situ Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) Processes: Their Understanding and Optimization”, **Chemical Reviews**, v. 108, pp. 1104-1126, 2008.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compound*. 7<sup>o</sup> ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- SMIDA, J., BEYLENB, M. V., HOGEN-ESCH, T. E., “Perspectives on the Contributions of Michael Szwarc to Living Polymerization”, **Progress in Polymer Science**, v. 31, pp. 1041-1067, 2006.
- SOARES, M., *Manual de Operação do Controlador TRCS*, Rio de Janeiro, 2003.
- SOARES, M., PINTO, J. C., MELO, P. A., *Investigação da Fluidodinâmica de um Reator Tubular de Polimerização com Reciclo*, Relatório Parcial de Bolsa de Iniciação Científica, Rio de Janeiro, 2007.
- SOLOMON, D. H., RIZZARDO, E., CACIOLI, P., *Polymerization process and polymers produced thereby*, United State Patent US4581429. 4 de Agosto de 1986.
- SZWARC, M., “Living Polymers”, **Nature**, v. 178, pp. 1168–1169, 1956.
- TANG, W., “MATYJASZEWSKI, K., ”Effects of Initiator Structure on Activation Rate Constants in ATRP”, **Macromolecules**, v. 40, n. 6, pp. 1858-1863, 2007.
- THOMSON, M., NESS, J.S., SCHMIDT, S.C., CUNNINGHAM, M.F., “High Solids Nitroxide-Mediated Microemulsion Polymerization of MMA with a Small

- Amount of Styrene and Synthesis of (MMA-co-St)-block-(BMA-co-St) Polymers”, **Macromolecules** , v.44, pp.1460–1470, 2011.
- TOBITA, H., “Molecular Weight Distribution of Living Radical Polymers”, **Theory Simulation**, v. 15, pp. 12–22, 2006.
- TOBITA, H., “Molecular Weight Distribution of Living Radical Polymers”, **Theory Simulation**, v. 15, pp. 23-31, 2006.
- TONELLI, A. E., *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. New York, VCH, 1989.
- VEGA, M.P., *Controle de Reator Tubular de Polimerização*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1997
- VEGA, M.P., LIMA, E.L., PINTO, J.C., “Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors”, **Comp. Chem. Eng.**, v. 21, supl., pp. S1049-S1054, 1997,.
- VIANNA JR., A.S., *Reatores Tubulares de Polimerização: Caracterização da Fluidodinâmica, Modelagem e Simulação*, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003
- VIANNA JR., A.S., BISCAIA JR., E.C., PINTO, J.C., “Flutuações Estocásticas para a Distribuição de Tempos de Residência em um Reator Tubular de Polimerização”, **Polímero: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, pp. 19-25, 2006.
- VIANNA JR., A.S., BISCAIA JR., E.C., PINTO, J.C., “A Stochastic Flow Model for a Tubular Solution Polymerization Reactor”, **Polymer Engineering Science**, v.47, n. 11, pp. 1839-1846, 2007.
- VLIET, E. V., DERKSEN, J. J., VAN DEN AKKERA, H. E. A., FOX, R. O., “Numerical Study on the Turbulent Reacting Flow in the Vicinity of the Injector



- of an LDPE Tubular Reactor”, **Chemical Engineering Science**, v. 62, pp. 2435-2444, 2007.
- YAGCI, Y., TASDELEN, M. A., “Mechanistic Transformations Involving Living and Controlled Living Polymerization Methods”, **Progress in Polymer Science**, v. 31, pp. 1133-1170, 2006.
- YU, H., QIU, X., NUNES, S. P., PEINEMANN, K.-V., “Biomimetic particles with gated nanopores by block copolymer self-assembly Selective Separation of Similarly Sized Proteins with Tunable”, **Nature Communication**, 2014.
- WANG, S., COUTINHO, F. M. B., GALLI, G., CHIellini, E., “Copolímeros em Bloco Termotrópicos Poliestireno Poli(Metil-1,4-Dioxifenileno-4,4’-Dicarbonil-1,10-Dibenzoil-Oxi-Decano): Síntese e Caracterização”, **Ciência e Tecnologia**, 1996.
- WANG, Y., KWAK, Y., BUBACK, J., BUBACK, M., MATYJASZEWSKI, K., “Determination of ATRP Equilibrium Constants Under Polymerization Conditions”, **ACS Macro Letter**, v. 12, n. 1, pp. 1367-1370, 2012.
- WANG, Y., SOERENSEN, N., ZHONG, M., SCHROEDER, H., BUBACK, M., MATYJASZEWSKI, K., “Improving “Livingness” of ATRP by Reducing Cu Catalyst Concentration”, **Macromolecules**, v. 46, n. 3, pp. 683-691, 2013.
- WANG, Y., ZHONG, M., ZHANG, Y., MAGENAU, A. J. D., MATYJASZEWSKI, K., “Halogen Conservation in Atom Transfer Radical Polymerization”, **Macromolecules**, v. 45, n. 21, pp. 8929-8932, 2012.
- ZHANG, M., RAY, W., H., “Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. II. Tubular Reactors”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, pp. 1047-1056, 2002.

ZHANG, M., RAY, W., H., “Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors”, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, pp. 1630-1662, 2002.

ZHANG, M., RAY, W., H., “The value of fundamental modeling in the design and operation of controlled free radical polymerization processes”, **Macromolecular Symposia**, v. 182, pp. 169-180, 2002.

ZHENG, C., HUANG, H., HE, T., “Gradiente Structure-Induced Temperature Responsiveness in Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Micelles”, **Macromolecular Rapid Communications**, v. 35, pp. 309-316, 2014.

ZHU, S., “ Reaction Engineering and Industrial Aspects of Controlled/Living Radical Polymerization”, **Macromolecular Reaction Engineering** ,v.4, pp.163–164, 2010.