



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAMON VICTOR DE CASTRO ALVARELLI DA SILVA

**MODELAGEM DA SÍNTESE DE POLI(D-LIMONENO) VIA POLIMERIZAÇÃO
RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO ORGANOCATALISADA**

CAMPINAS

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RAMON VICTOR DE CASTRO ALVARELLI DA SILVA

**MODELAGEM DA SÍNTESE DE POLI(D-LIMONENO) VIA POLIMERIZAÇÃO
RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO ORGANOCATALISADA**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roniérik Pioli Vieira

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO RAMON VICTOR
DE CASTRO ALVARELLI DA SILVA E
ORIENTADA PELO PROF. DR. RONIERIK
PIOLI VIEIRA

CAMPINAS

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

Si38m Silva, Ramon Victor de Castro Alvarelli, 1993-
Modelagem da síntese de poli(d-limoneno) via polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada / Ramon Victor de Castro Alvarelli da Silva. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Roniérik Pioli Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Terpenos. 2. Polimerização. 3. Fotocatálise. I. Vieira, Roniérik Pioli, 1989-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling of poly(d-limonene) synthesis organocatalized atom-transfer radical polymerization

Palavras-chave em inglês:

Terpenes

Polymerization

Photocatalysis

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roniérik Pioli Vieira [Orientador]

Renata Lima Moretto

Rejane Barbosa Santos

Data de defesa: 14-05-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5418-9660>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2766775190267610>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Ramon Victor Castro Alvarelli Silva, em 14 de maio de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores.

Prof. Dr. Roniérík Pioli Vieira - Presidente e Orientador

FEQ / Unicamp

Videoconferência

Dra. Rejane Barbosa Santos

IFSULDEMINAS - Campus Pouso Alegre

Videoconferência

Dra. Renata Lima Moretto

Faculdade de Engenharia Civil Arquitetura e Urbanismo

Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*“Só fazemos melhor aquilo que
repetidamente insistimos em melhorar.
A busca da excelência não deve ser
um objetivo, e sim um hábito”*

(Aristóteles)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, meu refúgio e minha fortaleza, que me mantém firme nos meus objetivos e me faz forte para realizá-los.

Aos meus colegas de turma que tive o prazer de compartilhar inúmeros aprendizados, dentre obstáculos e vitórias diárias, fazendo parte de grandes momentos e de uma fase que ficará com muito carinho guardada na memória.

A todos meus amigos que direta ou indiretamente me ajudaram a percorrer estes últimos anos, colaborando para que os grandes desafios fossem vencidos.

Ao meu estimado orientador Roniérik, que com sua sabedoria e irrefutável conhecimento pode esclarecer e me conduzir para concluir esta pesquisa, e a quem devo meus agradecimentos de uma forma singular por sempre me inspirar, me incentivando, de forma que me sinto lisonjeado em contar com seu apoio em todos os momentos neste mestrado.

A todos os professores desta universidade que de certa forma puderam contribuir para meu amadurecimento, auxiliando no meu crescimento profissional e me impulsionando a seguir meus sonhos e pela compreensão em todos os momentos difíceis vividos neste ano.

E, principalmente, agradeço à minha família, meus pais e meu irmão, que estiveram sempre ao meu lado me auxiliando nessa trajetória bem como em toda minha vida. De modo especial a minha mãe, que não mediu esforços para que eu continuasse seguindo meu sonho, lutou por mim e sempre acreditou em meu potencial.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

O recente desenvolvimento da polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP) representa um avanço significativo no campo das polimerizações radicalares controladas. Com o uso de catalisadores orgânicos para mediar o processo, o produto final não necessita de purificação por não haver contaminação por catalisadores metálicos, deixando este método mais econômico e menos nocivo ao meio ambiente. Este trabalho utiliza uma modelagem cinética para analisar a polimerização do D-Limoneno via O-ATRP, um monômero renovável encontrado abundantemente no território brasileiro, que possui um grande potencial para substituir alguns derivados de petróleo. Esta modelagem matemática foi desenvolvida utilizando balanços materiais para prever perfis de concentração de todas as espécies químicas do processo em reator batelada, e o método dos momentos para prever as massas molares, dispersidade e efeito de parâmetros reacionais. A modelagem foi resolvida numericamente em um programa de computador desenvolvido no Mathcad e validado por meio de dados experimentais da literatura (polimerização de metacrilato de metila) usando gráficos de dispersão. Em seguida, polimerizações do D-limoneno foram realizadas e o modelo matemático proposto foi ajustado ao processo, por meio da determinação de seus parâmetros cinéticos. Os ajustes forneceram respostas satisfatórias em suas propriedades médias, com um erro médio de aproximadamente 19%. Com a análise de sensibilidade paramétrica, demonstrou-se que o aumento na proporção de iniciador e no catalisador, fornece aumentos significativos na conversão de limoneno, indicando que pode ser o parâmetro chave para maximizar a taxa de polimerização sem redução drástica da massa molar.

Palavras-chave: O-ATRP; D-Limoneno; Fotocatalisadores; ATRP; Polimerização.

ABSTRACT

The recent development of Organocatalyzed Atom Transfer Radical polymerization (O-ATRP) represents a significant advance in the field of controlled radical polymerizations. With the use of organic catalysts to mediate the process, the final product does not need purification because there is no contamination of the metallic catalysts, making this method more economical and less harmful to the environment. This work uses kinetic modeling to analyze the polymerization of D-Limonene obtained by O-ATRP, a renewable monomer found in great abundance in Brazilian territory, which has great potential to replace some petroleum products. This mathematical modeling was developed using material balances to predict concentration profiles of all chemical species in the batch reactor process, and the moment method to predict molar masses, dispersity and the effect of reaction parameters on the formed polymers. The models were solved numerically in a computer program developed in Mathcad and validated through data from the literature, from the polymerization of methyl methacrylate, using scatter plots. Then, polymerizations of D-limonene were carried out and the proposed mathematical model was adjusted to the process, by determining its kinetic parameters. The adjustments provided satisfactory responses in their average properties with an error of approximately 19%. With the parametric sensitivity analysis, it was demonstrated that the increase in the proportion of initiator and in the catalyst, provides significant increases in the conversion of limonene, indicating that it can be the key parameter to maximize the rate of polymerization without drastic reduction in molar mass.

Keywords: O-ATRP; D-Limonene; Photocatalysts; ATRP; Polymerization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Estrutura do metacrilato de metila.....	19
Figura 2.2- Estrutura do D-limoneno e L-limoneno.....	20
Figura 2.3- Mecanismo da polimerização mediada por nitóxidos(NMP)	22
Figura 2.4- Estrutura Molecular do agente 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi(TEMPO)	23
Figura 2.5- Estruturas Moleculares dos agentes Ditióésteres e Xantatos	24
Figura 2.6- Mecanismo da polimerização via adição-fragmentação reversível (RAFT)	24
Figura 2.7- Mecanismo da polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP)	25
Figura 2.8- Comparação entre MNP, ATRP e RAFT.....	26
Figura 2.9- Número total de citações dos métodos ATRP, RAFT e NMP feito através do site Web of Science.....	26
Figura 2.10- Mecanismo da polimerização via ativadores regenerados por transferência de elétron (ARGET-ATRP)	27
Figura 2.11- Mecanismo da polimerização radicalar por transferência de átomo fotoinduzida	28
Figura 2.12- Mecanismo da polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada oxidativa.....	29
Figura 2.13- Mecanismo da polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada redutiva	32
Figura 3.1- Descrição das etapas da metodologia	33
Figura 3.2- Fluxograma de polimerização via O-TRP	44
Figura 4.1- Comparação entre dados experimentais (Triângulo) e os resultado da simulação (linha) utilizando metacrilato de metila, (A) Conversão com o decorrer do tempo; (B) Desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) Dispersidade em função da conversão.	48
Figura 4.2- Comparação entre dados experimentais (Triângulo) e as variâncias das constantes cinéticas dos valores da simulação (linhas contínuas) da	

Simulação 1, 2 e a original; (A) Conversão com o decorrer do tempo; (B) Desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) Dispersidade em função da conversão 53

Figura 4.3- Comparação entre dados experimentais (triângulos) e os resultados da simulação (linhas contínuas) utilizando D-limoneno, (A) Conversão com o decorrer do tempo; (B) Desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) Dispersidade em função da conversão 57

Figura 4.4- Análise do efeito da proporção de iniciador nos resultados da simulação, sendo (A) Conversão com o decorrer do tempo; (B) Desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) Dispersidade em função da conversão 61

Figura 4.5- Análise do efeito da proporção de catalisador nos resultados da simulação, sendo (A) Conversão com o decorrer do tempo; (B) Desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) Dispersidade em função da conversão 64

Figura 4.6- Análise do efeito da proporção de catalisador nos resultados da simulação com aumento do tempo para polimerização, sendo (A) Conversão com o decorrer do tempo; (B) Desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) Dispersidade em função da conversão 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Principais Produções Mundiais de Laranjas.....	20
Tabela 2.2- Catalisadores orgânicos utilizados no método de O-ATRP oxidativo	30
Tabela 2.3- Catalisadores orgânicos utilizados no método de O-ATRP redutivo	31
Tabela 3.1- Significado físico dos momentos de ordem “zero” e “um”	39
Tabela 3.2- EDO’s dos momentos de ordem “zero”	40
Tabela 3.3- EDO’s dos momentos de ordem “um”	40
Tabela 3.4- EDO’s dos momentos de ordem “dois”	41
Tabela 3.5- EDO’s dos momentos para moléculas pequenas	41
Tabela 4.1- Valores dos coeficientes cinéticos do mecanismo O-ATRP para a polimerização de metacrilato de metila	46
Tabela 4.2- Porcentagens de variação das propriedades médias em relação aos valores originais.....	50
Tabela 4.3- Planejamento Experimental (2^3) das variações das constantes cinéticas	51
Tabela 4.4- Cálculo dos erros de Simulação x Experimentais	52
Tabela 4.5- Coeficientes cinéticos modificados da simulação 1 da análise paramétrica	54
Tabela 4.6- Valores dos coeficientes cinéticos ajustados para a polimerização de limoneno.....	55

LISTA DE SIGLAS

ARGET- Activators Regenerated by Electron Transfer (Ativadores regenerados por transferência de elétron).

ATRP- Atom Transfer Radical Polymerization (Polimerização radicalar via transferência de átomo).

CRP- Controlled Radical Polymerization (Polimerização radicalar controlada).

FRP- Free Radical Polymerization (Polimerização via radicais livres)

LRP- Living Radical Polymerization (Polimerização via radicais vivos).

NMP- Nitroxide Mediated Polymerization (Polimerização mediada por nitróxidos).

O-ATRP- Organocatalyzed Atom-transfer Radical Polymerization (Polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada).

PHOTO-ATRP- Photoinduced Atom-transfer Radical Polymerization (Polimerização radicalar por transferência de átomo fotoinduzida).

RAFT- Reversible Addition-fragmentation Transfer (Polimerização via adição-fragmentação reversível).

RP- Radical Polymerization (Polimerização radicalar).

TEMPO- N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina

NUMECLATURA

k_a	Constante cinética de ativação das cadeias poliméricas em propagação.
k_r	Constante cinética de ativação por fotoexcitação do catalisador.
k_{rl}	Constante cinética de geração de radicais fotoquímicos.
k_{da}	Constante cinética de desativação das cadeias poliméricas em propagação.
k_{in}	Constante cinética de iniciação.
k_p	Constante cinética de propagação das cadeias poliméricas vivas.
k_{tr}	Constante cinética de transferência de cadeia.
k_t	Constante cinética de terminação.
k_{tc}	Constante cinética de terminação via combinação.
k_{td}	Constante cinética de terminação via desproporcionamento.
k_{dc}	Constante cinética de decaimento do catalisador.
\bar{D}	Dispersidade.
I	Iniciador.
X	Halogênio.
MW_M	Massa molar do monômero.
\overline{Mn}	Massa molar média numérica.
\overline{Mw}	Massa molar média ponderal.
P_nX	Polímero dormente.
P_n^\bullet	Radical polimérico em propagação.
Cat	Catalisador.
μ_0	Momento de ordem “zero” para polímero vivo.
μ_1	Momento de ordem “um” para polímero vivo.
μ_2	Momento de ordem “dois” para polímero vivo.
λ_0	Momento de ordem “zero” para polímero dormente.
λ_1	Momento de ordem “um” para polímero dormente.
λ_2	Momento de ordem “dois” para polímero dormente.
τ_0	Momento de ordem “zero” para polímero dormente.
τ_1	Momento de ordem “um” para polímero dormente.
τ_2	Momento de ordem “dois” para polímero dormente.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1. Objetivo Geral.....	17
1.2. Objetivos Específicos	17
2. Referencial Teórico.....	19
2.1. Metacrilato de Metila	19
2.2. Limoneno.....	19
2.3. Polímeros	20
2.4. Métodos de Polimerização	21
2.5. Polimerização Radicalar Controlada	21
2.5.1. Polimerização mediada por nitróxidos (NMP)	22
2.5.2. Polimerização via adição-fragmentação reversível (RAFT)	23
2.5.3. Polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP)	24
3. Metodologia	33
3.1. Equações fundamentais da O-ATRP.....	34
3.2. Balanço de Massa	35
3.3. Métodos dos Momentos	37
3.3.1. Sistema de EDOs.....	40
3.4. Obtenção das propriedades médias.....	42
3.5. Validação do Modelo	43
3.6. Parte Experimental	44
3.6.1. Procedimento do processo de polimerização O-ATRP	44
3.7. Ajuste do modelo à polimerização de D-limoneno.....	45
3.8. Simulações.....	45
4. Resultados e discussão	46
4.1. Validação do modelo utilizando a síntese de poli(metil metacrilato), com resultados disponíveis na literatura	46
4.2. Análise de sensibilidade paramétrica	49
4.3. Ajuste do modelo da O-ATRP para a síntese de poli(limoneno)	54
4.4. Efeito da proporção de reagentes sobre a conversão, massa molar e dispersidade do poli(limoneno) sintetizado via O-ATRP	60
6. Sugestões para trabalhos futuros	71
7. Referências.....	72
APÊNDICE	79

1. Introdução

Com o desenvolvimento das indústrias petrolíferas, os materiais baseados em recursos renováveis não têm sido prioridade para a sociedade (GANDINI, 2008). No entanto, com o declínio dos recursos fósseis e as preocupações com o meio ambiente, a necessidade de soluções mais versáteis de materiais levou a um maior interesse em polímeros de matérias-primas renováveis e não tóxicas (DUBÉ; SALEHPOUR, 2014). O uso de monômeros renováveis na maioria das vezes tem vantagem por apresentarem uma grande abundância e geralmente um baixo custo.

Gandini (2008) classificou os terpenos como monômeros renováveis; eles apresentam um grande potencial para substituir os compostos químicos provenientes de recursos fósseis, devido à sua baixa toxicidade, uma produção abundante e contribuição significativamente baixa para o ciclo do carbono (KERTON; MARRIOTT, 2013; WOO KIM *et al.*, 2013). Os terpenos são constituintes de óleos essenciais em muitas plantas, possuem odor agradável, motivando a sua aplicação direta como agentes flavorizantes nas indústrias alimentícia, cosmética e médica. O limoneno é um dos membros da família dos terpenos presente no óleo essencial da casca de laranja, com uma composição maior de que 95% em sua forma isômerica D-limoneno.

De acordo com Kerton e Marriott (2013), a capacidade do limoneno ser extraído em uma forma quase pura, com baixa toxicidade e uma produção maior que 70 mil toneladas por ano, faz com que o limoneno seja uma alternativa ideal para substituir compostos tóxicos derivados dos recursos fósseis, podendo assim reduzir as emissões de gases nocivos para o meio ambiente.

Várias publicações estão disponíveis descrevendo a síntese de poli(D-limoneno); a primeira tentativa foi realizada por Roberts e Day (1950), usando uma solução de ácidos de Lewis e catalisadores de Ziegler-Natta, obtendo uma massa molar de 1000 g mol^{-1} . Vários outros estudos tentaram sintetizar o poli(D-limoneno), porém a utilização das técnicas comuns de polimerização não demonstram evidências de síntese de poli(D-limoneno) com alta massa molar e conversão de monômero (ROBERTS; DAY, 1950; SINGH; KAMAL, 2012;

BENTO BRUM; LAUX; FORTE, 2013; REN; TREVINO; DUBÉ, 2015). Os autores discutem que este fato ocorre pela concorrência entre a propagação e a reação de transferência de cadeia decorrente de sua estrutura.

As técnicas realizadas nos estudos descritos são de polimerização robusta e amplamente utilizada industrialmente, que não apresentam “controle” em sua polimerização. No entanto, as técnicas de polimerização radicalares controladas (CRPs) possuem a capacidade de controle sobre o crescimento da cadeia (propagação) e se caracterizam por minimizar as reações de transferência de cadeia, podendo assim evitar que ocorra o problema descrito.

Nas últimas duas décadas esse método se tornou uma ferramenta essencial para a síntese de materiais com arquiteturas macromoleculares específicas (XUE; HE; XIE, 2014), tendo um rápido desenvolvimento e compreensão de novos métodos de CRP.

Dentre as técnicas CRPs, a que mais tem se destacado é a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), desenvolvida por Wang e Matyjaszewski (1995). É um método de grande relevância pela sua capacidade de sintetizar polímeros funcionalizados utilizando-se iniciadores específicos. Em outras palavras, a utilização de iniciadores com grupamentos funcionais resulta em polímeros com funcionalidades terminais. O inconveniente desta técnica é a necessidade de utilização de catalisadores metálicos, sendo necessárias operações de remoção do catalisador do polímero resultante. Os catalisadores a base de Cu e Ru foram os primeiros relatados na literatura e, em virtude do excelente controle do processo, esses ainda são amplamente utilizados (KATO *et al.*, 1995; WANG; MATYJASZEWSKI, 1995).

Recentemente, foi divulgada uma variação da ATRP tradicional, na qual não há necessidade de utilização de catalisadores metálicos: a polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP) (TREAT *et al.*, 2014). Os autores demonstraram que é possível substituir os catalisadores metálicos por catalisadores de compostos orgânicos (PCs), utilizando a luz visível para a ativação desses catalisadores. Essa técnica apresenta a mesma precisão da ATRP tradicional, além de que os (PCs) reduzem as preocupações de toxicidade e interferência com sistemas eletrônicos.

A polimerização convencional do D-limoneno não é viável, por existir uma alta incidência de reações de transferência de cadeia, gerando polímeros com baixas massas molares. No entanto, existe a hipótese de que a técnica de polimerização O-ATRP, por se caracterizar pela minimização das reações de terminação e transferências de cadeia, poderia ser a alternativa ainda inexplorada na síntese de poli(limoneno) de alta massa molar. Um estudo de simulação poderia confirmar esta hipótese e fornecer direcionamento para otimização do processo. Porém, não existe nenhum modelo adequado para esta pesquisa e também não existem dados experimentais do poli(D-limoneno) para a validação do modelo.

Este trabalho propõe um estudo cinético em nível computacional do processo O-ATRP. Foram desenvolvidos balanços de massa, análise cinética e a aplicação do método dos momentos (para prever as massas molares, dispersidades e a conversão de monômero), com o objetivo de analisar a síntese de poli(D-Limoneno) através de simulações, utilizando o programa MATHCAD. Primeiramente, uma modelagem matemática genérica foi desenvolvida e validada utilizando dados experimentais da polimerização de metacrilato de metila (disponível na literatura). Em seguida, ela foi adaptada à síntese de poli(D-limoneno) utilizando ajuste de curva, uma vez que ainda não se encontravam parâmetros cinéticos da referida polimerização.

1.1. Objetivo Geral

Desenvolver uma modelagem cinética e analisar a síntese de poli(D-limoneno) via polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada.

1.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver uma modelagem genérica para simular a polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada;
- Utilizar resultados experimentais da síntese de poli(metil metacrilato), disponíveis na literatura, para validar a modelagem desenvolvida;

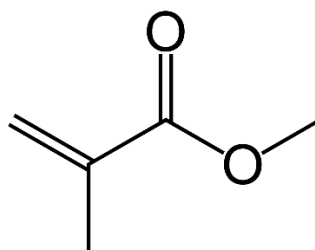
- Obter dados experimentais da polimerização do D-limoneno para ajuste da modelagem;
- Ajustar o modelo cinético aos dados experimentais da síntese de poli(D-limoneno) via O-ATRP;
- Compreender a cinética do processo e como o controle da polimerização é influenciado pelas condições reacionais;
- Verificar, por meio de simulações computacionais, o efeito das condições reacionais sobre as propriedades de poli(D-limoneno) (massa molar e dispersidade).

2. Referencial Teórico

2.1. Metacrilato de Metila

O Metacrilato de metila ($C_5H_8O_2$) pertence ao grupo dos ésteres, é um monômero que se polimeriza pela ação da luz e do calor, transformando-se em um material resistente e durável, conhecida como acrílico. Este material geralmente é utilizado como aditivo químico, fabricação de tintas acrílicas, também podem ser utilizadas na área da biotecnologia e biomedicina (SERAFIM, 2016).

Figura 2.1: Estrutura do Metacrilato de metila, MMA.



2.2. Limoneno

O Limoneno ($C_{10}H_{16}$) é um monoterpeno muito comum da natureza, com potencial de utilização como monômero em reações poliméricas, e possui a capacidade de aplicações em diversas áreas. É extraído principalmente das cascas da laranja como um subproduto de produção de suco; alternativamente, o limoneno também pode ser obtido através de síntese orgânica ou produzido biotecnologicamente a partir de microorganismos. Os principais componentes das cascas de laranja de resíduos úmidos são a água (80% em massa), açúcares solúveis, celulose, hemicelulose, pectina e D-limoneno.(LIN *et al.*, 2013).

O Brasil é o maior produtor de laranja, segundo estudos realizados pelo departamento de agricultura dos Estados Unidos em 2018/2019, chegando a produzir aproximadamente um terço da produção mundial de laranjas (Tabela 2.1).

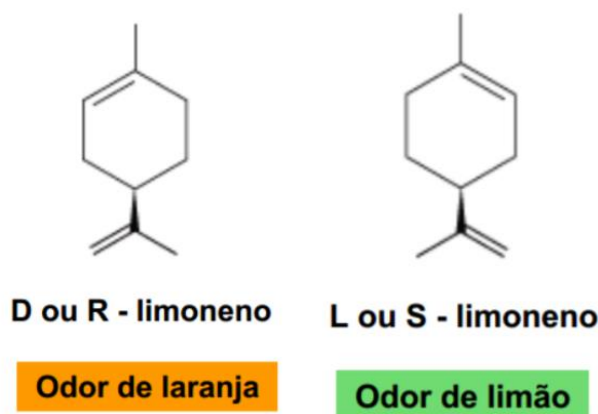
Tabela 2.1 – Principais Produções Mundiais de Laranjas (Milhões Ton).

Produtores	Fev. 2018/2019
Brasil	17,750
China	7,200
União Europeia	6,512
Estados Unidos	5,022
México	4,630
Egito	3,420
Outros	7,238

Fonte: Departamento de Agricultura dos Estados Unidos.

O limoneno não apresenta nenhum perigo para os seres humanos (SUN, 2007), podendo ser encontrado em alguns alimentos tais como suco de fruta, refrigerante e sorvetes. Esse terpeno, com a nomenclatura oficial IUPAC 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno, possui dois enantiômeros, o (D/R)-Limoneno, que caracteriza o odor da laranja e o (S/L)-Limoneno, que caracteriza o odor do limão, conforme ilustrada Figura 2.1 (REN, 2017).

Figura 2.2: Estrutura do D-limoneno e L-limoneno.



Por ser um material de fonte renovável que possui uma grande abundância e um grande potencial para substituição de derivados do petróleo, se utilizados adequadamente na síntese de polímeros, podem reduzir os poluentes nocivos emitidos pela atmosfera.

2.3. Polímeros

Polímeros são geralmente caracterizados como moléculas orgânicas que possuem uma massa molar alta (acima de 10.000 g/mol), se constituindo de

substâncias naturais ou sintéticas formados por diversas moléculas pequenas denominadas monômeros, ligadas covalentemente a uma série de cadeias. Apresentam diversas propriedades únicas, dependendo de sua construção (AUGUSTYN *et al.*, 2019).

2.4. Métodos de Polimerização

Os polímeros podem ser divididos em duas classes amplas, chamadas polímeros de adição e polímeros de condensação.

Os polímeros de condensação resultam de reações de condensação de monômeros que contêm dois ou mais grupos funcionais, tais como um álcool e um ácido carboxílico ou uma amina e um ácido carboxílico. Estes grupos funcionais reagem em reações de condensação para eliminar uma molécula pequena como a água (OUELLETTE *et al.*, 2015).

Já os polímeros de adição resultam das reações de adição sucessivas de um alceno ou uma mistura de alcenos por mecanismos radicalares, catiônicos ou aniônicos. As polimerizações radicalares são as mais utilizadas industrialmente, porém, por meio delas, é impossível controlar a massa molar do material produzido. Em geral, esses materiais apresentam altas dispersidades. Alternativamente, técnicas de polimerização radicalar controlada podem ser utilizadas para definir precisamente a estrutura do material formado.

2.5. Polimerização Radicalar Controlada

A polimerização por crescimento em cadeia foi realizada com sucesso por muitas décadas através da polimerização convencional de radicais livres, ânions ou cátions. Estas técnicas de polimerização geram muitos polímeros importantes, com uma ampla gama de distribuição de massas molares, originando uma das importantes propriedades físicas.

A polimerização via radicais livres (FRP) é a mais utilizada mundialmente. Nesta rota, as etapas de iniciação, propagação e terminação ocorrem de maneira muito rápida, dificultando a obtenção de uma massa molar média desejada, bem como baixas dispersidades (BRASLAU, 2003).

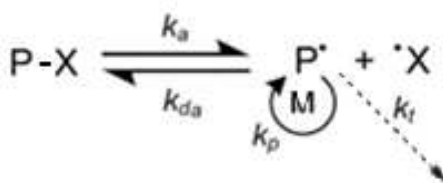
Segundo Szwarc (1956), a polimerização iônica (polimerização viva ou LP) é um processo em que o crescimento da cadeia não sofre qualquer reação de interrupção, apresentando algumas vantagens em relação à polimerização via radicais livres convencionais, como o controle da arquitetura do polímero, composição e, além disso, a massa molar aumenta linearmente com a conversão até que todo o monômero seja consumido ou a reação intencionalmente finalizada, permitindo o seu controle. Apesar desses benefícios, a polimerização viva apresenta algumas desvantagens, como a alta sensibilidade à impurezas, dificultando a sua condução em escala industrial.

Na década de 90 foram desenvolvidos novos métodos que permitiram uma adaptação da polimerização iônica à polimerização radicalar viva (LRP), também conhecida como polimerização radicalar controlada (CRP) (SHIPP, 2011). Esta técnica apresenta uma combinação das vantagens do FRP e LP, minimizando as reações de terminação e transferências de cadeia, não sendo tão restritiva quanto a LP em termos de seleção de monômero e presença de impurezas, permitindo a produção de copolímeros com baixa dispersidade assim como materiais com as mais diversas morfologias. Esta técnica pode ser dividida em três grupos principais: Polimerização Mediada por Nitróxidos (NMP), Polimerização via Adição-Fragmentação Reversível (RAFT) e a Polimerização Radicalar via Transferência de Átomo (ATRP).

2.5.1. Polimerização mediada por nitróxidos (NMP)

No método de Polimerização Mediada por Nitróxido, envolve uma adição de radicais de nitróxido, ou, também conhecido como alcóxiimina, no início ou durante a etapa de iniciação (THONGNUANCHAN, 2011). São utilizados como agentes de terminação reversíveis para o controle do processo de polimerização, descritos no mecanismo da Figura 2.2.

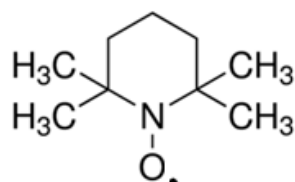
Figura 2.3: Mecanismo do NMP, X é seu radical nitróxido estável (adaptado de BRAUNECKER, 2007).



Os radicais nitróxidos podem ser adicionados à cadeia através de dois processos, monomolecular ou bi-molecular. No primeiro caso, na etapa de iniciação, um iniciador químico é adicionado ao monômero juntamente com o radical de nitróxido estável, transformando as espécies ativas em espécie dormentes, assim diminuindo a incidência de reações de terminação, passando a controlar seu crescimento, conseguindo gerar uma cadeia com comprimento uniforme. No processo bi-molecular, ocorre uma decomposição em radicais nitróxidos e em centros de radicais iniciais, resultando em uma etapa de iniciação (BONILLA *et al.*, 2002).

O radical mais utilizado é o 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) ilustrado na Figura 2.3. Este radical possui baixo custo, porém necessita de altas temperaturas (acima de 120 °C), caso esse requisito não for alcançado, ele irá atuar como um inibidor do processo ou pode acontecer à formação de oligômeros (BARNER-KOWOLLIK; VANA; DAVIS, 2002; BEVINGTON; HUNT; WARBURTON, 2003).

Figura 2.4: 2,2,6,6-tetrametil-1- piperidiniloxi (TEMPO).



2.5.2. Polimerização via adição-fragmentação reversível (RAFT)

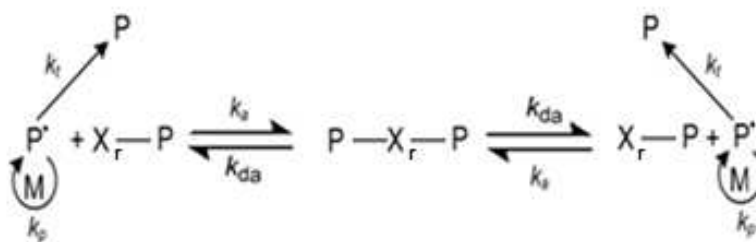
Na técnica de polimerização controlada RAFT (Figura 2.5), o agente controlador pertence à classe dos xantatos e os ditioésteres (Figura 2.4) (MOAD *et al.*, 2003).

Figura 2.5- Agentes Ditioésteres e Xantatos.



O agente deve apresentar uma dupla ligação, que pode ser atacada reversivelmente por um radical livre formando um intermediário. Este intermediário possui uma estrutura simétrica, porém instável, podendo liberar um radical de uma ou outra extremidade permitindo a continuação da propagação dos monômeros (ZHANG; RAY, 2002).

Figura 2.6: Mecanismo do RAFT, X_r sendo o agente RAFT (adaptado) (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2008).



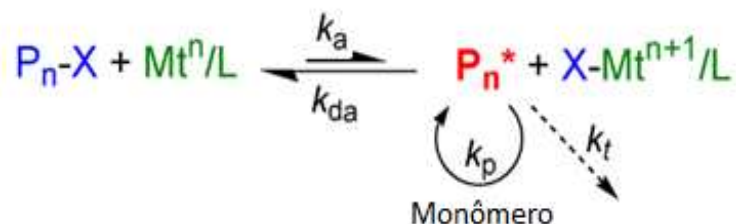
Uma desvantagem desse método está em sua sensibilidade ao oxigênio e o fato de que o polímero formado apresenta o grupo controlador como uma funcionalidade terminal, gerando muitas vezes coloração e odor ao produto (WILLCOCK; K. O'REILLY, 2010).

2.5.3. Polimerização radicalar via transferência de átomo (ATRP)

A polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) está entre os métodos mais amplamente utilizados na polimerização radicalar controlada (CRP).

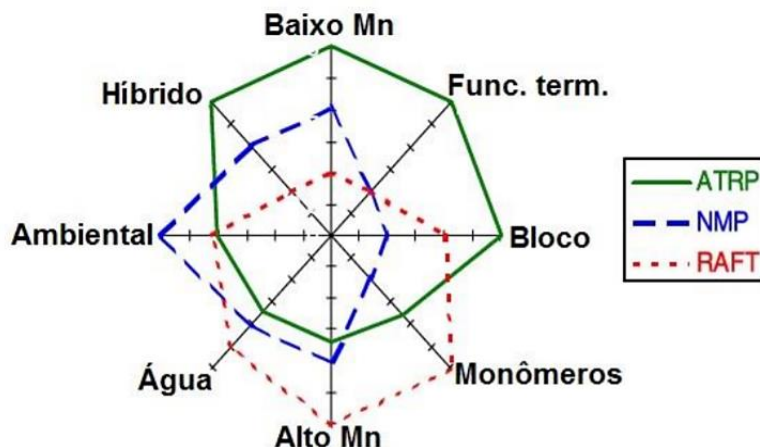
A ATRP foi desenvolvida por Wang e Matyjaszewski (1995). O processo consiste na reação reversível entre um sal de metal de transição complexado (Mt^m/L), por exemplo, Cu e Br e a utilização de um iniciador geralmente um haleto orgânico (P_nX) (BRAUNECKER, 2007). O sal de metal de transição é responsável pela clivagem homolítica do derivado halogenado, causando um aumento do número de oxidação do metal para o estado ($X-Mt^{m+1}/L$). Esses íons metálicos atuam como ativadores e o átomo de halogênio é transferido para as cadeias ativas, transformando-as em espécies dormentes, conforme ilustrado na Figura 2.6 (VIERA, 2015).

Figura 2.7: Mecanismo do ATRP (adaptado de MATYJASZEWSKI, 2012).



Cada uma das técnicas supracitadas apresenta vantagens e desvantagem com relação ao tipo de material produzido e a sua aplicação específica. A Figura 2.7 demonstra a comparação entre essas técnicas.

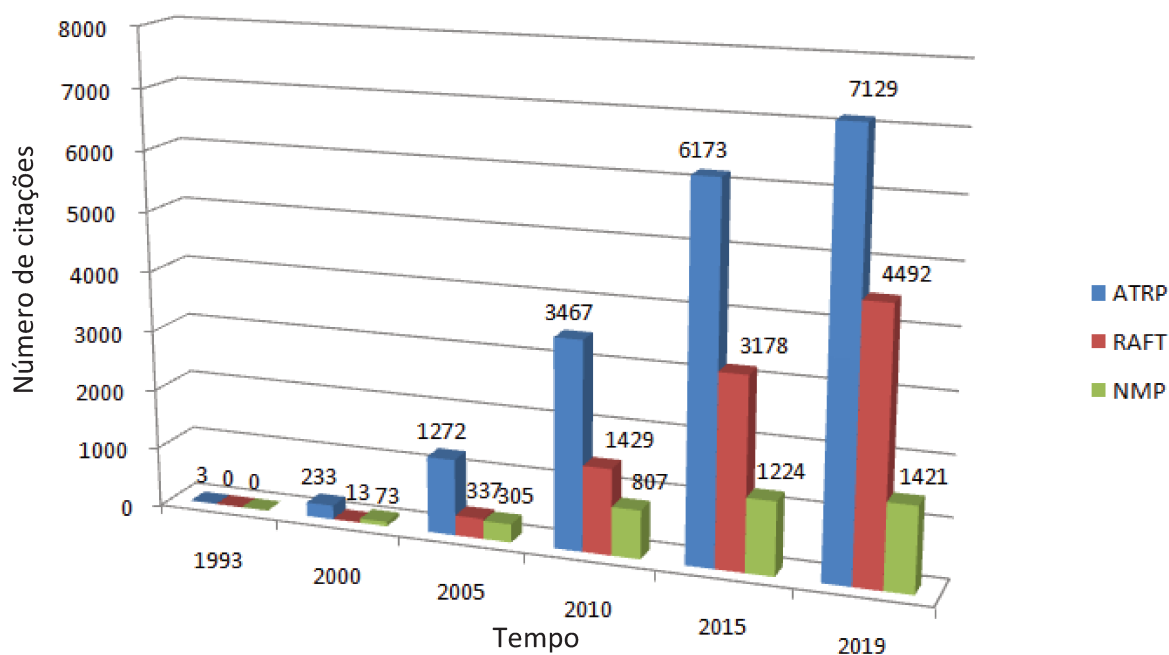
Figura 2.8: Comparação entre MNP, ATRP e RAFT feita por (BRAUNECKER, 2007).



Nas últimas duas décadas esses métodos tornaram-se uma ferramenta onipresente para a síntese de uma ampla gama de materiais com arquiteturas macromoleculares específicas. A Figura 2.8 demonstra a quantidade de trabalhos publicados nos últimos anos.

Através da Figura 2.8, verifica-se que a quantidade de trabalhos publicados sobre a ATRP é bastante superior às demais. Isto se deve à facilidade de execução em nível experimental e à variedade de materiais que podem ser sintetizados por esta técnica. Ao longo dos anos, diversas variações da técnica ATRP original foram desenvolvidas. A seguir são citadas algumas delas.

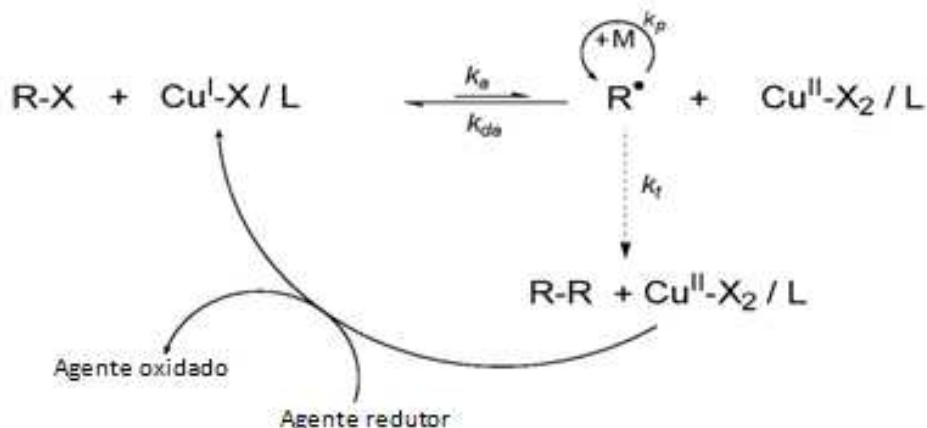
Figura 2.9: Número total de citações dos métodos ATRP, RAFT e NMP obtidas dos trabalhos indexados no site Web of Science.



2.5.3.1. ARGET ATRP

Este método provê uma polimerização contínua e controlada com uma redução significativa da quantidade de catalisador a base de cobre devido à regeneração constante das espécies ativadoras de Cu (I) por agentes redutores ambientalmente aceitáveis, que compensam qualquer perda de Cu (I) por terminação. Na Figura 2.9 está ilustrado o mecanismo desse método (JAKUBOWSKI; MIN; MATYJASZEWSKI, 2006).

Figura 2.10: Mecanismo do ARGET-ATRP (adaptado) (AKERROYD; KLUMPERMAN, 2011).



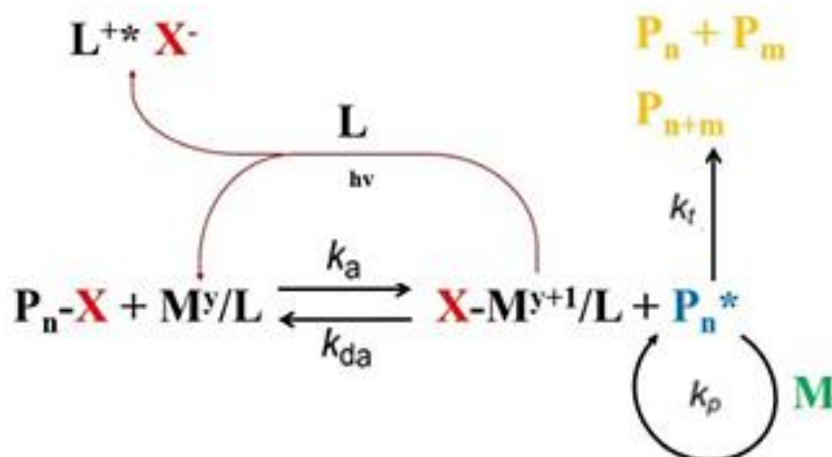
2.5.3.2. Foto-ATRP

Recentemente, muita atenção tem sido dada à ATRP induzida por luz (UV, Luz visível e LED), por produzir polímeros bem definidos que podem ser sintetizados de forma rápida, eficiente e ambientalmente amigável sobre condições brandas (WANG; LU; ZHOU, 2018).

A taxa de polimerização neste processo depende da taxa de geração de radicais, ou seja, a taxa de redução de Cu^{II} , que pode ser ajustada pelo controle da intensidade da luz, comprimento de onda da irradiação e a razão entre metal e ligante. Numerosos trabalhos estão sendo relatados sobre a foto-ATRP com diferentes fotocatalisadores como: Fe, Ru, Cu, Ni e Au (FANG *et al.*, 2013; CAO *et al.*, 2015; GODDARD *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2015a).

O sistema catalisado por ferro tem sido favorecido devido à sua robustez, custo relativamente baixo, baixa toxicidade e a demanda recente por respeito ao meio ambiente. Recentemente, a ATRP mediada por $FeBr_3$ sem ligante foi relatada por Mukumoto *et al.* (2012). Estudos mais recentes demonstraram um sistema catalítico à base de Fe na ausência de ligantes adicionais, agentes redutores e iniciadores de radicais (PAN *et al.*, 2015). Na Figura 2.12 está ilustrado o mecanismo reacional da foto-ATRP.

Figura 2.11: Mecanismo do Foto-ATRP (adaptado) (RODRIGUES; VIEIRA, 2019).



2.4.3.3. O-ATRP

A polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada (O-ATRP), também conhecida como ATRP livre de metal, foi relatada pela primeira vez por Hawker *et al.* (2014), na qual empregaram 10-fenilfenotiazina (PTZ) (um composto orgânico) como fotocatalisador.

Esta técnica contorna uma das desvantagens que a ATRP tradicional demonstrava, em relação com seus catalisadores metálicos. O O-ATRP realiza a polimerização utilizando catalisadores orgânicos, evitando a necessidade de purificação do produto no final do processo.

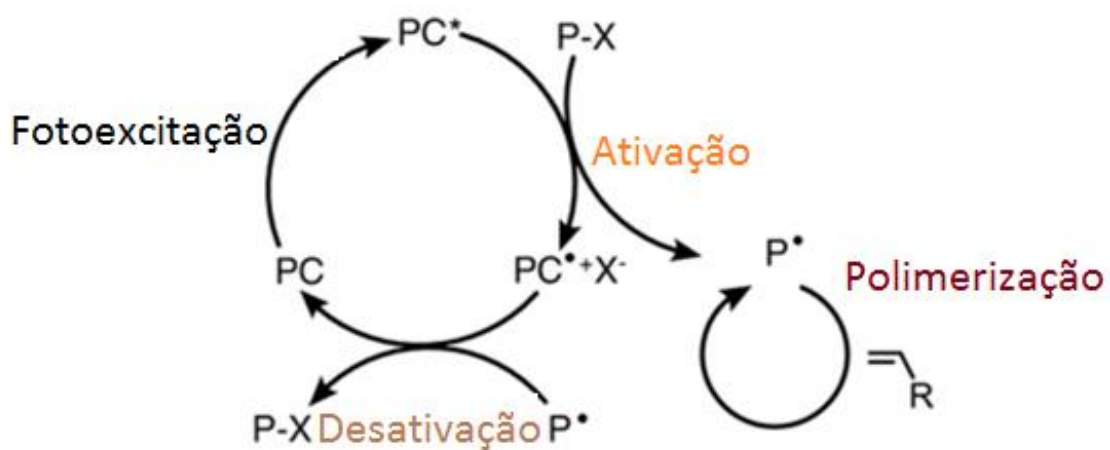
Esta nova variação da ATRP pode ser conduzida utilizando dois mecanismos distintos de ativação do catalisador: uma via oxidativa e a outra redutiva, na qual é necessária uma espécie química doadora de elétrons.

2.4.3.3.1. Mecanismo oxidativo

O ciclo deste método (Figura 2.13), inicia-se quando o fotocatalisador (PC) sofre excitação do estado fundamental para estado excitado (PC^*) através da absorção de luz UV ou visível. Logo após a ativação, o catalisador no estado excitado pode reagir por cruzamento de intersistema (ISC) para formar um estado excitado triplo ($3PC^*$), o catalisador pode se ligar com o haleto de aquila,

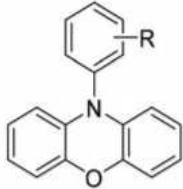
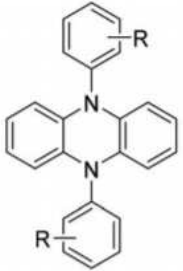
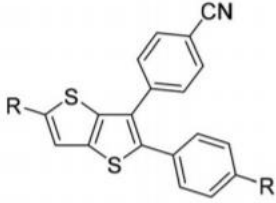
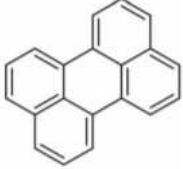
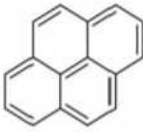
deixando o radical central livre para se propagar. Para concluir o ciclo a cadeia polimérica retorna a um estado dormente e o catalisador a um estado fundamental (THERIOT *et al.*, 2017b).

Figura 2.12: Mecanismo do O-ATRP via oxidativa (adaptado) (THERIOT *et al.*, 2017b).



Alguns dos catalisadores orgânicos mais utilizados pelo mecanismo oxidativo, estão ilustrados na Tabela 2.2.

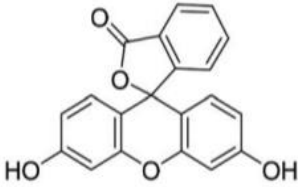
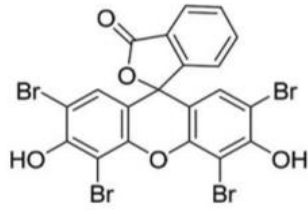
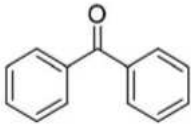
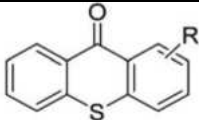
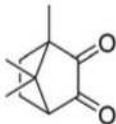
Tabela 2.2 - Catalisadores orgânicos utilizados na rota oxidativa.

Catalisadores Orgânicos	Estrutura	Fonte de Excitação	Referência
Fenoxazina		UV ou LED visível	(PEARSON <i>et al.</i> , 2016)
Di-hidrofenzina		Luz solar ou LED branco	(LIM <i>et al.</i> , 2017)
Tiofenos		UV	(KUTAHYA <i>et al.</i> , 2017)
Perileno		Luz solar ou LED branco	(NICHOLSON; CZARNECKA, 2016)
Pireno		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2016)

2.4.3.3.2. Mecanismo redutivo

Estudos recentes mostraram que corantes e fotoiniciadores de polimerização radicalares podem ser utilizados em O-ATRP, também conhecidos como catalisadores do tipo II (Tabela 2.3) (ALLUSHI *et al.*, 2016; NICHOLSON; CZARNECKA, 2016). No entanto, esses catalisadores necessitam de uma espécie química doadora de elétrons (em geral, utilizam-se aminas) para mediar o processo.

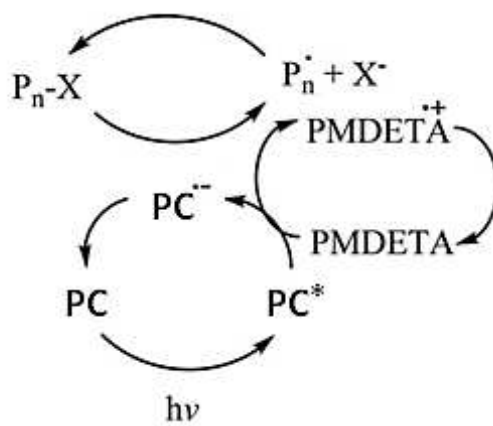
Tabela 2.3 - Catalisadores orgânicos do tipo II.

Catalisadores Orgânicos	Estrutura	Fonte de Excitação	Referencia
Fluoresceína		Várias cores de LED	(LIU <i>et al.</i> , 2015b)
Eosina Y		Várias cores de LED	(LIU <i>et al.</i> , 2015b)
Bezofenona		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2017)
Tioxantonas		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2017)
Canforquinona		UV	(ALLUSHI <i>et al.</i> , 2017)

Para o controle de processo, esses catalisadores requerem compostos doadores de elétrons como as aminas. O ciclo inicia-se com o fotocatalisador (PC) sofrendo excitação, saindo do estado fundamental para um estado de excitação (PC^*) em virtude da absorção de luz. Posteriormente, ocorre uma transferência de elétrons da amina para o catalisador, transformando-o em uma forma aniônica (PC^-).

Para iniciar a ativação do polímero, a ligação haleto de alquila da cadeia polimérica sofre uma redução induzida pelo catalisador, possibilitando a propagação de seu radical livre. Sua desativação retorna a cadeia polimérica a um estado dormente e o PC para o estado fundamental (YILMAZ; YAGCI, 2018). Este mecanismo está ilustrado de forma simplificada na Figura 2.13.

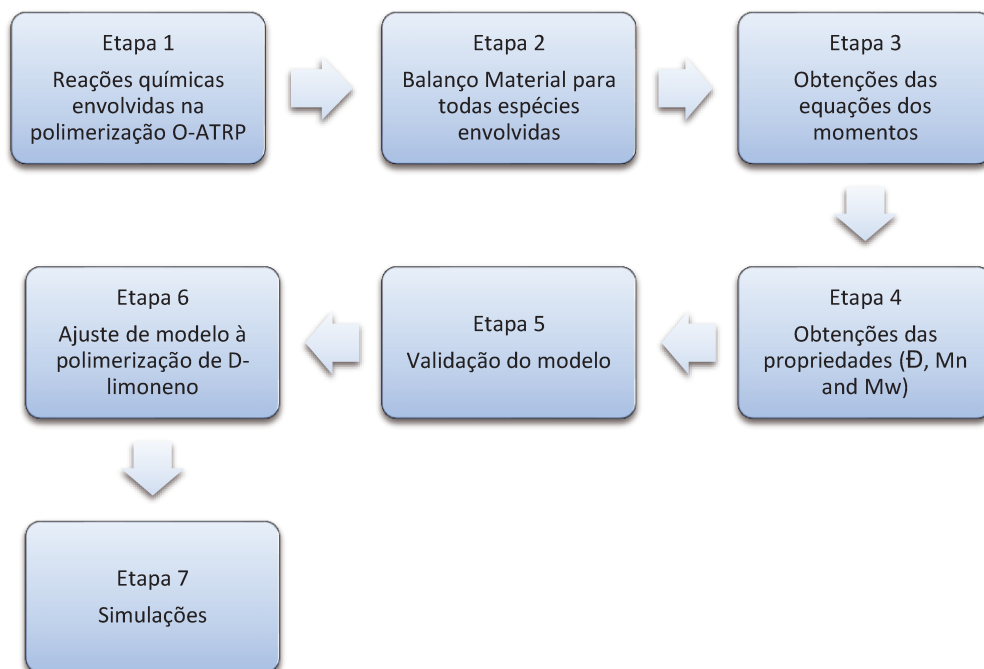
Figura 2.13: Mecanismo do O-ATRP pela via redutiva (adaptado) (YILMAZ; YAGCI, 2018).



3. Metodologia

A Figura 3.1 demonstra resumidamente cada etapa deste trabalho.

Figura 3.1 – Descrição das etapas realizadas na Metodologia.



Cada uma das etapas da Figura 3.1 refere-se a um item deste capítulo. A Etapa 1 trata de um estudo do mecanismo reacional do processo O-ATRP, com a definição das equações fundamentais do processo. A etapa 2 constituiu no desenvolvimento das equações de balanço de massa para cada espécie química envolvida no processo, levando em consideração as reações químicas descritas na etapa anterior.

Na etapa 3, foi utilizado o método dos momentos no intuito de estimar momentos populacionais, levando em conta as equações obtidas no balanço de massa da etapa 2. A partir das equações dos momentos foi possível determinar as propriedades médias (massas molares e dispersidade) e a conversão descrita pela etapa 4.

A etapa 5 constituiu na validação do modelo desenvolvido por meio da comparação dos dados experimentais, obtidos na literatura. Na etapa 6, o modelo foi devidamente ajustado (parâmetros estimados) para polimerização de

D-limoneno; simulações computacionais foram conduzidas de modo a compreender melhor o processo.

3.1. Equações fundamentais da O-ATRP

A etapa 1 foi constituída em uma descrição das reações características da polimerização O-ATRP. As Equações 3.1 à 3.14 foram utilizadas como base para desenvolvimento da modelagem cinética desta dissertação (GUO; LUO, 2018a).

- Fotoexcitação do catalisador



- Formação de radicais



- Iniciação



- Propagação



- Transferência de Cadeia



- Terminação





- Decaimento do Catalisador



Nas Equações 3.1 à 3.14, encontram-se as reações químicas elementares consideradas para representar o processo O-ATRP: a reação de fotoexcitação (k_r) (Equação 3.1), a reação de radicais de radicais fotoquímicos ($k_{r,l}$) (Equação 3.2), a reação de ativação das cadeias poliméricas em propagação (k_a) (Equações 3.3 e 3.5), a reação de desativação das cadeias poliméricas em propagação (k_{da}) (Equações 3.4 e 3.6), a reação de iniciação do processo (k_{in}) (Equação 3.7), a reação de propagação das cadeias poliméricas (k_p) (Equação 3.8), transferência de cadeia para o monômero (k_{trM}) (Equação 3.9), a reação de terminação (k_t) (Equações 3.10 e 3.11), terminação por combinação (k_{tc}) (Equação 3.12), terminação por desproporcionamento (k_{rd}) (Equação 3.13) e a reação de decaimento do reator (k_{dc}) (Equação 3.14).

3.2. Balanço de Massa

A modelagem foi desenvolvida baseada nas equações de balanço de massa para cada espécie química participante do processo, posteriormente foi utilizado o método dos momentos para se obter os perfis de momentos populacionais que são essenciais no cálculo das massas molares e dispersidade.

A etapa 2 é análise cinética do mecanismo reacional proposto nas Equações 3.1 a 3.14, que permite a determinação da taxa de geração e/ou consumo de qualquer espécie química durante o processo da polimerização por O-ATRP.

As Equações 3.15 a 3.23 fornecem os balanços de massa de todas as espécies envolvidas no mecanismo descrito anteriormente, considerando um reator em batelada como sistema sem variação volumétrica.

- Cadeias de polímeros “vivos”

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n^\bullet]}{dt} = & k_p [P_{n-1}^\bullet][M] + k_a [P_n X][Cat^*] - k_{da} [P_n^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] \\ & - k_p [P_n^\bullet][M] - k_{trM} [P_n^\bullet][M] - k_{t1} [P_0^\bullet][P_n^\bullet] - k_{tc} [P_n^\bullet][P_j^\bullet] - k_{td} [P_n^\bullet][P_j^\bullet] \end{aligned} \quad (3.15)$$

- Cadeias de polímeros “dormentes”

$$\frac{d[P_i X]}{dt} = -k_a [P_n X][Cat^*] + k_{da} [P_n^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] \quad (3.16)$$

- Cadeias de polímeros “mortos”

$$\begin{aligned} \frac{d[P_i]}{dt} = & k_{trM} [P_n^\bullet][M] + k_{td} [P_n^\bullet][P_j^\bullet] + k_{t1} [P_0^\bullet][P_n^\bullet] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^i k_{tc} [P_j^\bullet][P_{n-j}^\bullet] \end{aligned} \quad (3.17)$$

- Monômero

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{in} [P_0^\bullet][M] - k_p [P_n^\bullet][M] - k_{trM} [P_n^\bullet][M] \quad (3.18)$$

- Iniciador

$$\frac{d[P_0 X]}{dt} = -k_{r,l} [P_0 X] - k_{a0} [P_0 X][Cat^*] + k_{da0} [P_0^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] \quad (3.19)$$

- Radical Primário

$$\begin{aligned} \frac{d[P_0^\bullet]}{dt} = & 2k_{r,l} [P_0 X] + k_{a0} [P_0 X][Cat^*] - k_{da0} [P_0^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] - k_{in} [P_0^\bullet][M] \\ & - 2k_{t0} [P_0^\bullet][P_0^\bullet] - k_{t1} [P_0^\bullet][P_n^\bullet] \end{aligned} \quad (3.20)$$

- Catalisador

$$\frac{d[Cat]}{dt} = -k_r[Cat] + k_{da0}[P_0^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] + k_{da}[P_n^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] + k_{dc}[Cat^*] \quad (3.21)$$

- Catalisador em estado excitado

$$\frac{d[Cat^*]}{dt} = k_r[Cat] - k_{a0}[P_0X][Cat^*] - k_a[P_nX][Cat^*] - k_{dc}[Cat^*] \quad (3.22)$$

- Haleto

$$\frac{d[X^-]}{dt} = k_{a0}[P_0X][Cat^*] - k_{da0}[P_0^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] + k_a[P_nX][Cat^*] - k_{da}[P_n^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] \quad (3.23)$$

Nas Equações 3.15 à 3.23, $[P_n^\bullet]$ refere-se à concentração de cadeias de polímeros vivos com comprimento igual a i ; $[P_nX]$ é a concentração de polímeros dormentes; $[P_n]$ é a concentração de polímeros mortos; $[M]$ é a concentração de monômero; $[P_0X]$ é a concentração de indicador; $[P_0^\bullet]$ é a concentração de radicais primários; $[Cat]$ é a concentração do catalisador; $[Cat^*]$ é a concentração do catalisador no estado excitado; e a $[X^-]$ é a concentração do haleto.

3.3. Métodos dos Momentos

Na etapa 3 as equações dos momentos populacionais foram obtidas a partir do “método dos momentos” que permite obter as propriedades médias (massas molares e dispersidade) do polímero sintetizado. Esse método estatístico foi criado por Bamford e Tompa (1953), e tem por finalidade prever os perfis cinéticos das propriedades médias.

A modelagem deste trabalho está baseada em uma polimerização via radicais livres, na qual as espécies poliméricas presentes são: polímeros vivos

(P_n^\bullet) ; polímeros dormentes (P_nX) e polímeros mortos (P_n), que são definidos da seguinte maneira (RAY, 1972):

- Polímero “vivo”:

$$\mu^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_n^\bullet] = [P_1^\bullet] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_n^\bullet] \quad (3.24)$$

- Polímero “dormente”:

$$\lambda^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_nX] = [P_1X] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_nX] \quad (3.25)$$

- Polímero “morto”

$$\tau^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_n] = [P_1] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_n] \quad (3.26)$$

Nas Equações 3.24 a 3.26, μ_i refere-se aos polímeros vivos; λ_i aos polímeros dormentes; τ_i aos polímeros mortos. A ordem (i) no processo de polimerização utiliza somente as de ordem (zero), (um) e (dois) para prever as propriedades médias (VIEIRA *et al.*, 2014). Estes momentos possuem significados físicos descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Significado físico dos momentos de ordem “zero” e “um” (RAY, 1972).

Momento	Significado Físico
μ^0	Número total de radicais em propagação dos polímeros vivos.
μ^1	Número total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de radicais livres.
τ^0	Número total de moléculas de polímero mortos.
τ^1	Número total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de polímeros.

O momento de ordem 2 não foi considerado na Tabela 3.2, porque não há nenhum significado físico, apenas estatístico.

Para a obtenção do sistema de EDO's necessário à obtenção das propriedades, deve-se substituir a equação de balanço, por exemplo, a do polímero dormente Equação 3.16 na Equação 3.25, considerando o comprimento de cadeia igual a 1.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda^0}{dt} = & -k_a[P_1X][Cat^*] + k_{da}[P_1^\bullet][X^-][Cat^{\bullet+}] - k_a[Cat^*] \sum_{n=2}^{\infty} [P_nX] \\ & + k_{da}[X^-][Cat^{\bullet+}] \sum_{n=2}^{\infty} [P_n^\bullet] \end{aligned} \quad (3.27)$$

Rearranjando a Equação (3.27), chega-se à Equação (3.28):

$$\frac{d\lambda^0}{dt} = -k_a[Cat^*]([P_1X] + \sum_{n=2}^{\infty} [P_nX]) + k_{da}[X^-][Cat^{\bullet+}] ([P_1^\bullet] + \sum_{n=2}^{\infty} [P_n^\bullet]) \quad (3.28)$$

Para simplificar a Equação 3.28, necessita-se de algumas considerações:

$$1^\circ) \quad \mu^0 = [P_1^\bullet] + \sum_{n=2}^{\infty} P_n^\bullet$$

$$2^\circ) \quad \lambda^0 = [P_1X] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_nX]$$

Seguindo as considerações supracitadas, temos que:

$$\frac{d[\lambda^0]}{dt} = -k_a[\lambda^0][Cat^*] + k_{da}[\mu^0][Cat^{\bullet+}][X^-] \quad (3.29)$$

Este método foi utilizado para a determinação das equações dos momentos para os polímeros “vivos”, “mortos” e “dormentes”, Equações 3.15 a 3.23, que fornecem as seguintes equações diferenciais descritas nas Tabelas 3.2 a 3.5.

3.3.1. Sistema de EDOs

Tabela 3.2 - Momento de ordem “zero”.

Cadeias de Polímeros “vivos”	$\begin{aligned} \frac{d[\mu^0]}{dt} &= k_{in}[P_0^{\bullet}][M] + k_a[\lambda^0][Cat^*] \\ &- k_{da}[\mu^0][Cat^{\bullet+}][X^-] \\ &- k_{t1}[P_0^{\bullet}][\mu^0] - (k_{tc} + k_{td})[\mu^0][\mu^0] \end{aligned}$	(3.30)
Cadeias de Polímeros “dormentes”	$\frac{d[\lambda^0]}{dt} = -k_a[\lambda^0][Cat^*] + k_{da}[\mu^0][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(3.29)
Cadeias de Polímeros “mortos”	$\begin{aligned} \frac{d[\tau^0]}{dt} &= k_{t1}[P_0^{\bullet}][\mu^0] + (k_{td} + 1/2 k_{tc})[\mu^0][\mu^0] \\ &+ k_{trM}[M][\mu^0] \end{aligned}$	(3.31)

Tabela 3.3 - Momento de 1ª ordem.

Cadeias de Polímeros “vivos”	$\begin{aligned} \frac{d[\mu^1]}{dt} &= k_{in}[P_0^{\bullet}][M] + k_p[M][\mu^0] + k_a[\lambda^1][Cat^*] \\ &- k_{da}[\mu^1][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{t1}[P_0^{\bullet}][\mu^1] - (k_{tc} + k_{td})[\mu^1][\mu^0] \end{aligned}$	(3.32)
Cadeias de Polímeros “dormentes”	$\frac{d[\lambda^1]}{dt} = -k_a[\lambda^1][Cat^*] + k_{da}[\mu^1][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(3.33)
Cadeias de Polímeros “mortos”	$\frac{d[\tau^1]}{dt} = k_{t1}[P_0^{\bullet}][\mu^1] + (k_{td} + k_{tc})[\mu^0][\mu^1] + k_{trM}[M][\mu^1]$	(3.34)

Tabela 3.4 - Momento de 2ª ordem

Cadeias de Polímeros "vivos"	$\frac{d[\mu^2]}{dt} = k_{in}[P_0^\bullet][M] + k_p[M]([\mu^0] + 2[\mu^1]) + k_a[\lambda^2][Cat^*] - k_{da}[\mu^2][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^2] - (k_{tc} + k_{td})[\mu^2][\mu^0]$	(3.35)
Cadeias de Polímeros "dormentes"	$\frac{d[\lambda^2]}{dt} = -k_a[\lambda^2][Cat^*] + k_{da}[\mu^2][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(3.36)

Tabela 3.5 – Balanços materiais para moléculas pequenas.

Monômeros	$\frac{d[M]}{dt} = -k_{in}[P_0^\bullet][M] - k_p[\mu^0][M] - k_{trM}[\mu^0][M]$	(3.38)
Iniciador	$\frac{d[P_0X]}{dt} = -k_{a0}[P_0X][Cat^*] + k_{da0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_{rl}[P_0X]$	(3.39)
Radical primário	$\frac{d[P_0^\bullet]}{dt} = -k_{in}[P_0^\bullet][M] + k_{a0}[P_0X][Cat^*] - k_{da0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] - 2k_{t0}[P_0^\bullet][P_0^\bullet] - k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^0] + 2k_{rl}[P_0X]$	(3.40)
Catalisador	$\frac{d[Cat]}{dt} = -k_r[Cat] + k_c[Cat^*] + k_{da0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_{da}[Cat^{\bullet+}][X^-][P_i^\bullet]$	(3.41)
Catalisador estado excitado	$\frac{d[Cat^*]}{dt} = k_r[Cat] + k_{a0}[P_0X][Cat^*] + k_a[P_iX][Cat^*] - k_{dc}[Cat^*]$	(3.42)
Haleto	$\frac{d[X^-]}{dt} = k_{a0}[P_0X][Cat^*] - k_{da0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_a[P_iX][Cat^*] + k_{da}[Cat^{\bullet+}][X^-][P_i^\bullet]$	(3.43)

3.4. Obtenção das propriedades médias

Na etapa 4, para se calcular as propriedades médias, utilizaram-se as Equações 3.43 a 3.46.

Para o cálculo da massa molar média numérica utiliza-se a Equação 3.43, que consideram os momentos de ordem “zero” e “um” de cada espécie envolvida.

$$\overline{Mn} = \frac{MWn(\mu^1 + \lambda^1 + \tau^1)}{(\mu^0 + \lambda^0 + \tau^0)} \quad (3.43)$$

Na qual \overline{Mn} é a massa molar média numérica, MWn é a massa molar do monômero, μ polímeros vivos no momento “zero” e “um”, λ polímeros dormentes no momento “zero” e “um” e τ polímeros mortos no momento “zero” e “um”.

Para o cálculo da massa molar média ponderal Equação 3.45 consideraram-se os momentos de ordem “um” e “dois” de cada espécie envolvida.

$$\overline{Mw} = \frac{MWn(\mu^1 + \lambda^1 + \tau^1)}{(\mu^2 + \lambda^2 + \tau^2)} \quad (3.44)$$

Na qual \overline{Mw} é a massa molar média ponderal, MWn é a massa molar do monômero, μ polímeros vivos no momento “um” e “dois”, λ polímeros dormentes no momento “um” e “dois” e τ polímeros mortos no momento “um” e “dois”.

Após obter as duas médias descritas nas Equações 3.43 e 3.44, a dispersidade foi obtida através da divisão das duas médias, conforme Equação 3.45.

$$D = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} \quad (3.45)$$

Para o cálculo da conversão foi utilizado a Equação 3.46.

$$X_{conversão} = 1 - \frac{[M]}{[M_0]} \quad (3.46)$$

Na qual, $X_{conversão}$ representa a conversão, $[M]$ concentração do monômero em função do tempo e $[M_0]$ concentração inicial do monômero.

3.5. Validação do Modelo

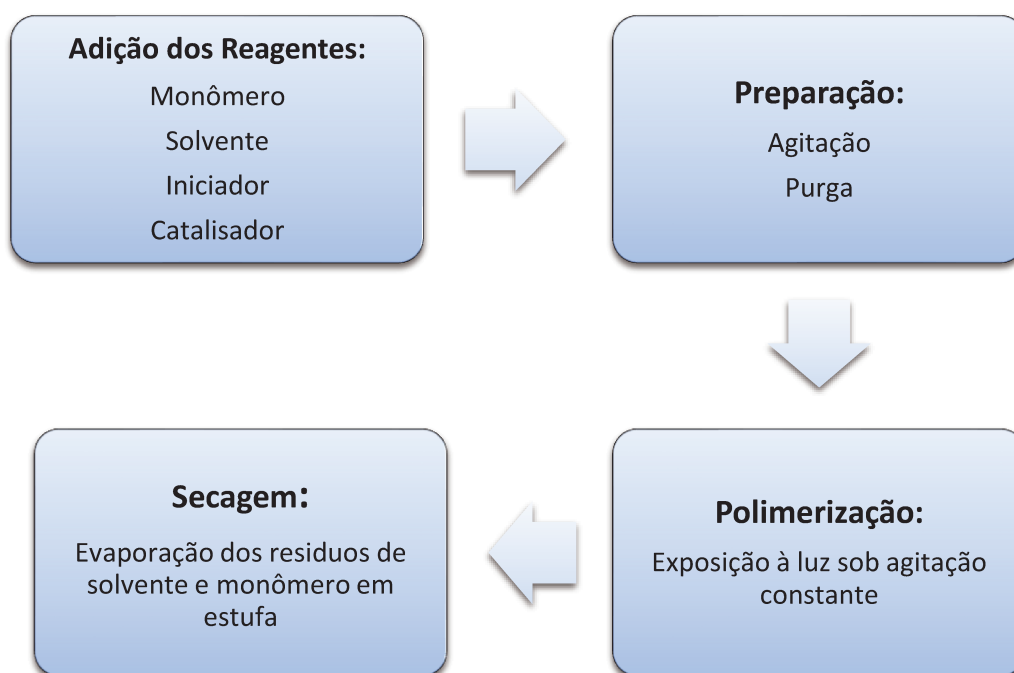
Para solução das EDO's, Equações 3.29 a 3.43, na etapa 4 foi desenvolvido um programa computacional utilizando o software comercial MathCad PRIME 3.0. Os dados de entrada para a resolução foram as concentrações de monômero, catalisador e iniciador, além das constantes cinéticas características desta polimerização. A validação da modelagem consistiu em uma análise visual do perfil simulado em comparação aos dados experimentais da polimerização O-ATRP de metacrilato de metila, utilizando o iniciador α -bromofenilacetato de etila (EBPA) e o catalisador orgânico 10-fenilfenotiazina (Ph-PTZ) (PAN *et al.*, 2016).

As proporções de monômero, catalisador e iniciador utilizados foram 100:1:0.1, respectivamente. Os momentos foram atribuídos valores iguais a zero para o início do processo. A solução das EDO's forneceu as propriedades médias, tais como massa molar média numérica (\overline{M}_n), massa molar média ponderal (\overline{M}_w), dispersidade (\mathcal{D}) e sua conversão em todo processo de polimerização.

3.6. Parte Experimental

O procedimento geral para síntese do poli(limoneno) via O-ATRP foi dividido em 4 etapas (Adição dos reagentes, Preparo, Polimerização e Secagem), descritas pelo fluxograma 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma de polimerização via O-ATRP.



As reações de polimerização foram realizadas em solução de N,N-dimetil acetamida (DMA), utilizando pireno como catalisador e 2,2,2-tribromoetanol (TBE) como iniciador. A proporção molar de monômero, iniciador e catalisador utilizada foi de 100:1:1, com uma proporção de solvente e monômero de 50%:50% em volume.

As polimerizações foram conduzidas em *vials* transparentes de 20 mL, vedados com septos de teflon / borracha. Após a adição dos reagentes, o oxigênio presente no *vial* foi retirado através de purga, utilizando argônio por um período 10 minutos sob agitação constante em agitador magnético. A purga foi realizada com auxílio de duas agulhas para seringa, criando assim uma entrada para o argônio e a outra uma saída para o gás. Subsequentemente, os *vials* foram colocados sob uma cuba luminosa composta de 4 lâmpadas UV com comprimento de onda de 250 nm e irradiação de 3800 a 4000 lux. O *vials* foram

revestidas por uma camada de papel alumínio, a fim de evitar interferências luminosas de outras fontes.

Após reação em um período de 6 horas, isotermicamente a 40 °C, os polímeros formados foram transferidos para placas de Petri e submetidos a volatilização parcial de solvente e monômero em temperatura ambiente, seguidos de evaporação total e remoção dos resíduos voláteis da solução, expondo-os em estufa de secagem à 45 °C por 48 horas. Ao final do processo, os polímeros sintetizados e secos tiveram a massa molar e dispersidade determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). A conversão de monômero foi determinada por gravimetria.

3.7. Ajuste do modelo à polimerização de D-limoneno

Os dados experimentais de conversão de monômero, massa molar e dispersidade para a síntese de poli(D-limoneno) em função do tempo, obtidos no procedimento descrito no item 3.6, foram usados para ajustes do modelo deste trabalho. Alguns parâmetros cinéticos da polimerização de limoneno foram obtidos da literatura. Os demais parâmetros desconhecidos estão associados às reações paralelas do processo O-ATRP (inédito na síntese de poli(limoneno)), sendo, portanto, de simples ajuste por análise de sensibilidade paramétrica. Este método está descrito no Apêndice, demonstrando passo a passo de como foi criado.

3.8. Simulações

Dispondo-se do modelo válido e ajustado aos resultados da polimerização de D-limoneno, simulações distintas foram conduzidas com o intuito de avaliar a cinética e propriedades do material. Avariaram-se o efeito das proporções de iniciador e catalisador sobre a conversão de limoneno, massa molar e dispersidade do material. Finalmente, foram conduzidas simulações de longos tempos de polimerização, alterando-se a proporção de catalisador. Esta análise permitiu compreender melhor o comportamento do processo e identificar limiares para o controle da polimerização.

4. Resultados e discussão

4.1. Validação do modelo utilizando a síntese de poli(metil metacrilato), com resultados disponíveis na literatura

Os primeiros resultados das simulações estão apresentados neste item. A simulação do modelo proposto nesta dissertação levou em consideração a síntese de poli(metil metacrilato), da qual há disponibilidade de dados experimentais para comparação. A Tabela 4.1 apresenta os valores de todas as constantes cinéticas necessárias à simulação.

Tabela 4.1 – Valores dos coeficientes cinéticos do mecanismo O-ATRP para a polimerização de metacrilato de metila.

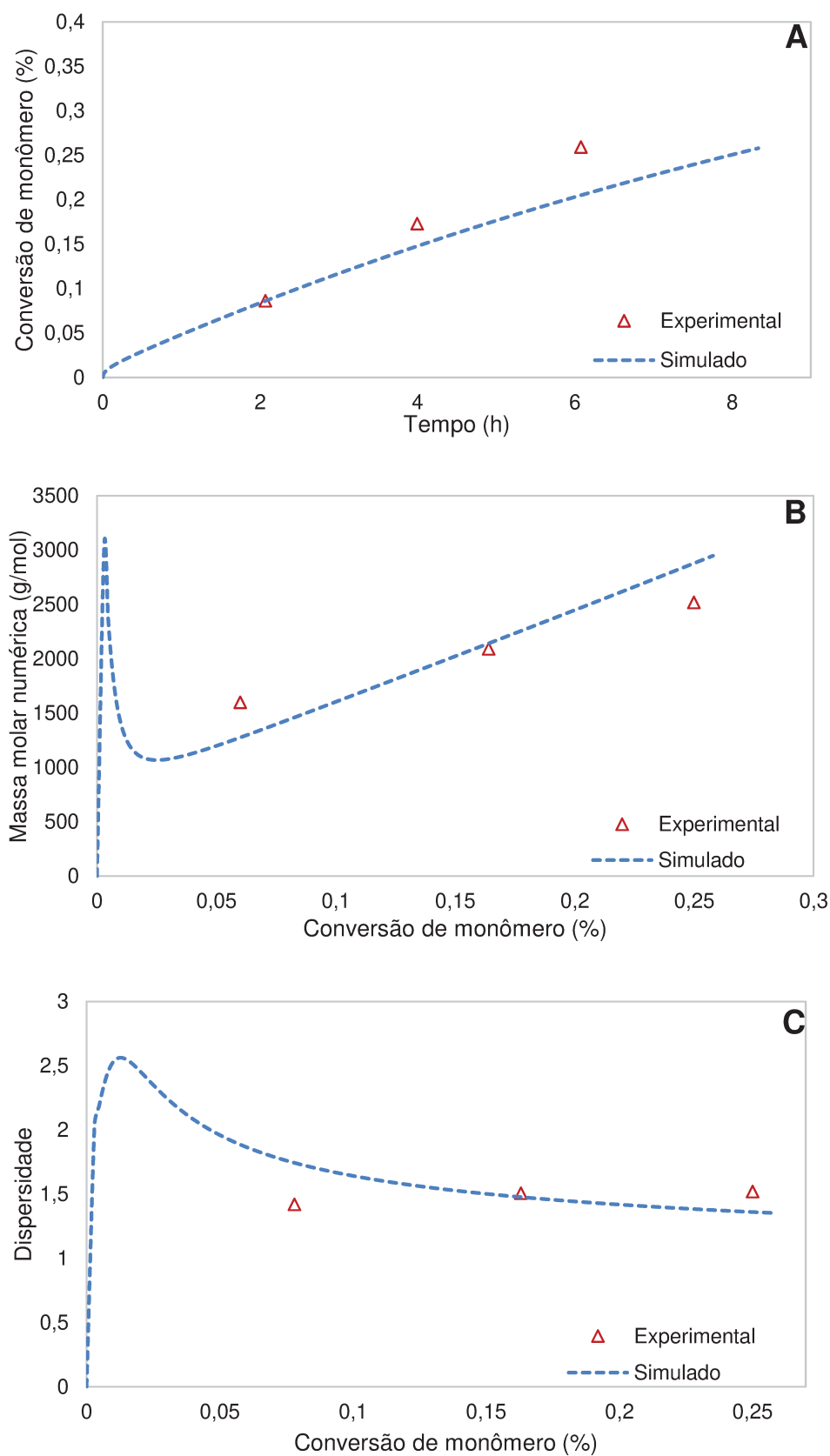
Coeficientes	Valor	Referência
k_r	4.0×10^{-1}	(GUO; LUO, 2018b)
$k_{r,l}$	3.9×10^{-6}	(GUO; LUO, 2018b)
k_{a0}	5.7×10^9	(PAN <i>et al.</i> , 2016)
k_{da0}	3.4×10^{-8}	(GUO; LUO, 2018b)
k_a	2.0×10^{10}	(GUO; LUO, 2018b)
k_{da}	1.7×10^8	(GUO; LUO, 2018b)
k_{in}	1.6×10^2	(GUO; LUO, 2018b)
k_p	3.2×10^2	(BEUERMANN <i>et al.</i> , 2007)
k_{trM}	1.7×10^{-2}	(KUKULJ; DAVIS; GILBERT, 1998)
k_{t0}	1.0×10^9	(JOHNSTON-HALL; MONTEIRO, 2008)
k_{t1}	1.0×10^9	(JOHNSTON-HALL; MONTEIRO, 2008)
k_{tc}	1.0×10^7	(ZHOU; LUO, 2014)
k_{td}	4.7×10^7	(ZHOU; LUO, 2014)
k_{dc}	2.2×10^8	(PAN <i>et al.</i> , 2016)

As unidades dos coeficientes são $M^{-1}s^{-1}$, exceto k_{da} , k_{da0} são expressos em $M^{-2}s^{-1}$ e k_r , $k_{r,l}$ e k_{dc} são expressos por s^{-1} .

As constantes cinéticas utilizadas nas equações químicas elementares da O-ATRP são: k_r é a constante cinética de ativação por fotoexcitação do catalisador; $k_{r,l}$ é a constante cinética de geração de radicais fotoquímicos; k_a é a constante cinética de ativação das cadeias poliméricas em propagação; k_{da} é a constante cinética de desativação das cadeias poliméricas em propagação; k_{in} é a constante cinética de iniciação; k_p é a constante cinética de propagação das cadeias poliméricas vivas; k_{trM} é a constante cinética de transferência de cadeia para o monômero; k_t é a constante cinética de terminação; k_{tc} é a constante cinética de terminação via combinação; k_{td} é a constante cinética de terminação via desproporcionamento e a k_{dc} é a constante cinética de decaimento do catalisador.

A Figura 4.1 fornece uma comparação entre os resultados da simulação (linha contínua) e resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016). A Figura 4.1 (a) ilustra a evolução da conversão em função do tempo para as primeiras simulações. Verifica-se que os resultados experimentais são melhores representados em menores conversões do monômero. O último ponto experimental sofreu um desvio maior. Apesar disto, verifica-se uma tendência condizente com o esperado para este tipo de polimerização.

Figura 4.1- Comparação entre dados experimentais (triângulos) e os resultados da simulação (linhas contínuas), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão.



A Figura 4.1 (B) e (C) apresenta a comparação das propriedades dos polímeros experimentais e obtidas a partir da simulação. Verifica-se uma boa reprodução dos dados experimentais pelo modelo em ambos os casos. A massa molar aumenta linearmente com a conversão de monômero, o que caracteriza uma polimerização controlada. Junto a isto, verificam-se valores de dispersidade em torno de 1,5 para a faixa de conversão de monômero considerada, ratificando a conclusão de que se trata de uma polimerização controlada. É importante salientar, também, que a simulação da dispersidade em baixas conversões tende a apresentar valores maiores do que 2, o que é esperado para polimerizações radiculares no início do processo. Conforme o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes vai se estabelecendo, a dispersidade tende a diminuir, atingindo valores inferiores a 1,5 (polimerização controlada). Vale ressaltar que, para valores acima de 2, caracterizam-se as polimerizações convencionais. Uma polimerização bem controlada possui valores de dispersidade próximos a 1.

A modelagem implementada neste trabalho, para a polimerização de metacrilato de metila, de maneira geral, pode ser comparável aos dados experimentais do processo em questão. Por isto, ela pode ser considerada válida para simular o processo.

4.2. Análise de sensibilidade paramétrica

Uma vez que a polimerização O-ATRP é bastante recente, uma análise de sensibilidade dos seus parâmetros cinéticos fundamentais é de suma importância para melhor compreensão do processo. Neste item, uma análise foi previamente conduzida para a síntese de poli(metacrilato de metila).

Foi realizado um estudo de 3 (três) constantes cinéticas (k_p , k_{in} e k_{trM}), com variação ($\pm 15\%$ e $\pm 20\%$) em relação aos valores reportados na literatura (Tabela 4.1). As mudanças obtidas a partir de seus perfis originais de propriedades médias (massa molar, conversão e dispersidade) foram quantificadas em porcentagem para conhecer o efeito que a mudança de cada parâmetro oferece.

Tabela 4.2 – Porcentagens de variação das propriedades médias em relação aos valores originais.

k_{in}	+15%	-15%	+20%	-20%
X	1,446%	-1,835%	1,871%	-2,556%
\bar{D}	-0,553%	0,386%	-0,532%	0,738%
Mn	-0,417%	0,987%	-0,706%	1,201%
<hr/>				
k_p	+15%	-15%	+20%	-20%
X	12,089%	-12,663%	16,003%	-17,010%
\bar{D}	0,079%	-0,329%	0,297%	-0,240%
Mn	12,656%	-12,835%	16,556%	-17,396%
<hr/>				
k_{trM}	+15%	-15%	+20%	-20%
X	0,001%	-0,001%	0,001%	-0,001%
\bar{D}	0,021%	-0,021%	0,028%	-0,028%
Mn	-0,022%	0,022%	-0,029%	0,029%

De acordo com os resultados da tabela 3.6, nota-se que a conversão sofre influência das constantes cinéticas testadas. A variação na constante cinética de propagação foi a que obteve os resultados mais significativos, pois aumentando a constante k_p acarretará em um aumento da velocidade de transformação de monômero em polímero, conseqüentemente, aumento na conversão de monômero. A mudança da constante de transferência de cadeia para o monômero (k_{trM}) apresentou muito pouca influência, juntamente com a constante de iniciação (k_{in}) que apresentaram um aumento de aproximadamente 0,001% e 2% respectivamente.

Na dispersidade (\bar{D}) nenhuma constante cinética teve uma influência significativa, sendo o resultado mais significativo o aumento de no máximo 0,738% com a diminuição do k_{in} .

A Massa Molar (Mn) obteve valores significativos de variação, tanto com o aumento ou diminuição da constante cinética de propagação (k_p), tendo um resultado de 16% de aumento e -17% de diminuição, respectivamente.

Após a avaliação das mudanças das constantes cinéticas supracitadas, foi proposto uma análise multivariada das 3 (três) constantes, visando encontrar uma relação entre elas, que pudesse diminuir o erro entre os valores Experimental *versus* Simulado. Para esse procedimento foi realizado um planejamento 2^3 com 8 simulações, ilustrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Planejamento Experimental (2^3) das variações das constantes cinéticas, onde “+” representando o nível superior e “-” o nível inferior.

Simulação/Coefficientes	k_{in}	k_p	k_{trM}
Simulação 1	+	+	+
Simulação 2	+	+	-
Simulação 3	+	-	+
Simulação 4	+	-	-
Simulação 5	-	+	+
Simulação 6	-	+	-
Simulação 7	-	-	+
Simulação 8	-	-	-

Foram realizadas ao todo 16 simulações alterando-se as constantes cinéticas $\pm 15\%$ e $\pm 20\%$ em relação aos valores reportados na literatura, a fim de observar as mudanças nas propriedades médias. Após a obtenção dos valores das propriedades medias das simulações, necessita-se saber em qual simulação obteve o perfil mais próximo aos dados experimentais, podendo utilizar a equação do cálculo do Erro para essa finalidade.

$$E(\%) = \sum_{i=1}^m \frac{|x_i^{sim} - x_i^{exp}| \times 100}{x_i^{exp}} \times \frac{1}{m} \quad (3.47)$$

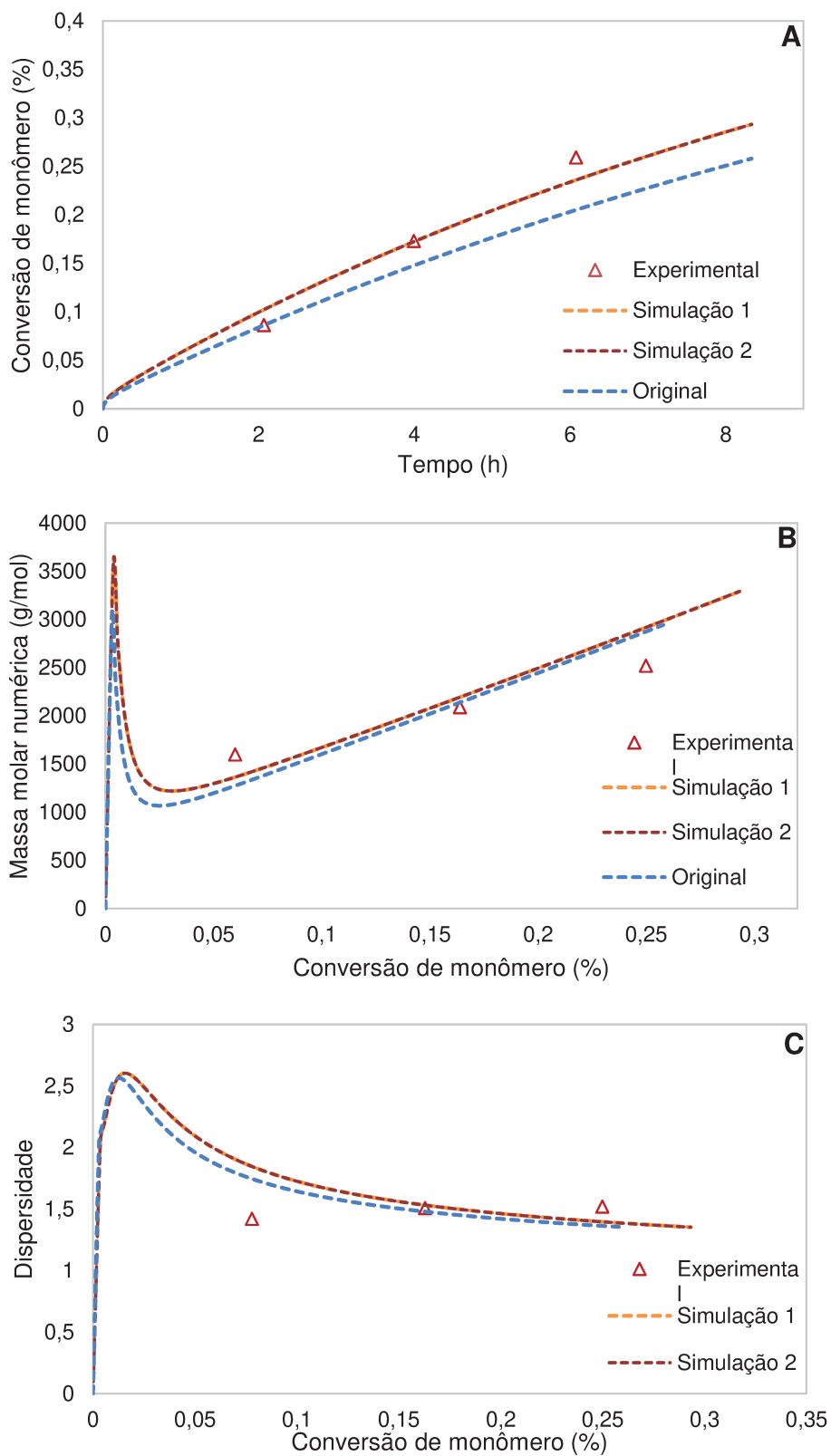
Na equação 3.47, x_i^{sim} são os resultados das simulações obtidas; x_i^{exp} são os valores dos dados experimentais; m quantidade de pontos utilizados para comparação; E(%) é o erro absoluto em porcentagem. Utilizando a equação 3.47, obteve-se os resultados demonstrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Cálculo dos erros de Simulação x Experimentais (Simulações de 1-8 refere-se aos valores de ($\pm 15\%$) e de 9-16 de ($\pm 20\%$)).

Simulação/Erros	Conversão	Dispersidade	Massa Molar	Total
Simulação 1	9,32%	13,13%	11,82%	11,42%
Simulação 2	9,32%	13,19%	11,84%	11,45%
Simulação 3	20,62%	11,90%	10,49%	14,34%
Simulação 4	20,62%	11,92%	10,49%	14,34%
Simulação 5	9,31%	11,00%	14,29%	11,52%
Simulação 6	9,31%	11,01%	14,92%	11,75%
Simulação 7	26,65%	10,05%	8,95%	15,39%
Simulação 8	26,65%	10,06%	8,96%	15,40%
Simulação 9	11,37%	14,16%	12,28%	12,60%
Simulação 10	11,37%	14,15%	12,31%	12,61%
Simulação 11	23,87%	11,85%	13,92%	16,55%
Simulação 12	23,87%	11,87%	13,88%	16,54%
Simulação 13	8,52%	10,98%	15,80%	11,76%
Simulação 14	8,52%	10,98%	15,82%	11,77%
Simulação 15	31,57%	10,14%	10,11%	17,27%
Simulação 16	31,57%	10,16%	10,07%	17,27%

Com base nos resultados da Tabela 4.4, as simulações que obtiveram os menores erros fora as simulações 1 e 2. Em ambos os casos, houve aumento de 15% em 2 constantes analisadas: k_{in} e k_p . O que as difere foi variação do k_{trM} , porém não apresentou uma diferença significativa, mudando apenas em 0,027% seu erro. Abaixo estão ilustrados os perfis de Simulação x Experimentais das Simulações 1 e 2 respectivamente.

Figura 4.2 – Comparação entre dados experimentais (triângulos) e as variâncias das constantes cinéticas dos valores da simulação (linhas contínuas) da Simulação 1, 2 e a original; (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão;



O melhor perfil obtido na análise de sensibilidade paramétrica foi a simulação 1, onde foram acrescentados 15% no valor original das constantes cinéticas estudadas, descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Coeficientes modificados da simulação 1.

Coeficientes	Valor	Referência
k_{in}	1.84×10^2	Neste trabalho
k_p	3.68×10^2	Neste trabalho
k_{trM}	1.95×10^{-2}	Neste trabalho

As unidades dos coeficientes são $M^{-1}s^{-1}$.

A partir destes coeficientes foi obtido perfis das propriedades medias mais próximos dos pontos experimentais obtendo um erro de 11,42%, em comparação com a literatura que demonstrou um erro de 13,56%, tendo uma diferença de 2,14% do erro. Vale destacar a modificação da conversão, podendo notar na figura 4.1 (A) o perfil simulado se afasta do experimental em durações maiores de polimerização, com as modificações feitas nos parâmetros nota-se que mesmo nas longas durações ele se aproxima do ponto experimental.

4.3. Ajuste do modelo da O-ATRP para a síntese de poli(limoneno)

A polimerização de limoneno está pouco explorada na literatura em nível de simulação, mesmo para a polimerização radicalar convencional. Neste sentido, uma das etapas fundamentais deste trabalho foi o ajuste de parâmetros cinéticos para a O-ATRP do referido monômero. Em virtude do alto grau de rigidez numérica associado às equações matemáticas, a implementação de um método de ajuste de curvas não se mostrou tão eficiente, pois o sistema de otimização apresenta inúmeros mínimos locais.

Portanto, neste trabalho, alguns parâmetros foram obtidos da literatura e os demais foram ajustados manualmente por meio de uma análise multivariada. A ideia desta análise seria obter parâmetros que fossem utilizados como atribuições iniciais (chutes) no programa comercial de otimização (LabFit®). Ainda assim, após implementação, o programa retornou a valores de constantes cinéticas similares aos valores descritos na Tabela 4.2. Este resultado

demonstra que a estratégia de análise multivariada (semelhante à Tabela 4.4) pode ser uma boa ferramenta para direcionamento na estimativa dos parâmetros.

Tabela 4.6 – Valores dos coeficientes cinéticos ajustados para a polimerização de limoneno.

Coeficientes	Valor	Referência
k_r	4.6×10^{-1}	Neste trabalho
$k_{r,l}$	1.0×10^{-7}	Neste trabalho
k_{a0}	1.9×10^8	Neste trabalho
k_{da0}	2.5×10^9	Neste trabalho
k_a	2.9×10^8	Neste trabalho
k_{da}	3.8×10^8	Neste trabalho
k_{in}	4.5×10^1	Neste trabalho
k_p	4.5×10^1	Neste trabalho
k_{trM}	6.44×10^{-1}	Neste trabalho
k_{t1}	1.79×10^8	(REN; VIVALDO-LIMA; DUBÉ, 2015)
k_{tc}	1.79×10^8	(REN; VIVALDO-LIMA; DUBÉ, 2015)
k_{td}	1.99×10^7	(REN; VIVALDO-LIMA; DUBÉ, 2015)
k_{dc}	1.2×10^8	Neste trabalho

As unidades dos coeficientes são $M^{-1} s^{-1}$, exceto k_{da} , k_{da0} que são expressos em $M^{-2} s^{-1}$ e k_r , $k_{r,l}$ e k_{dc} são expressos em s^{-1} .

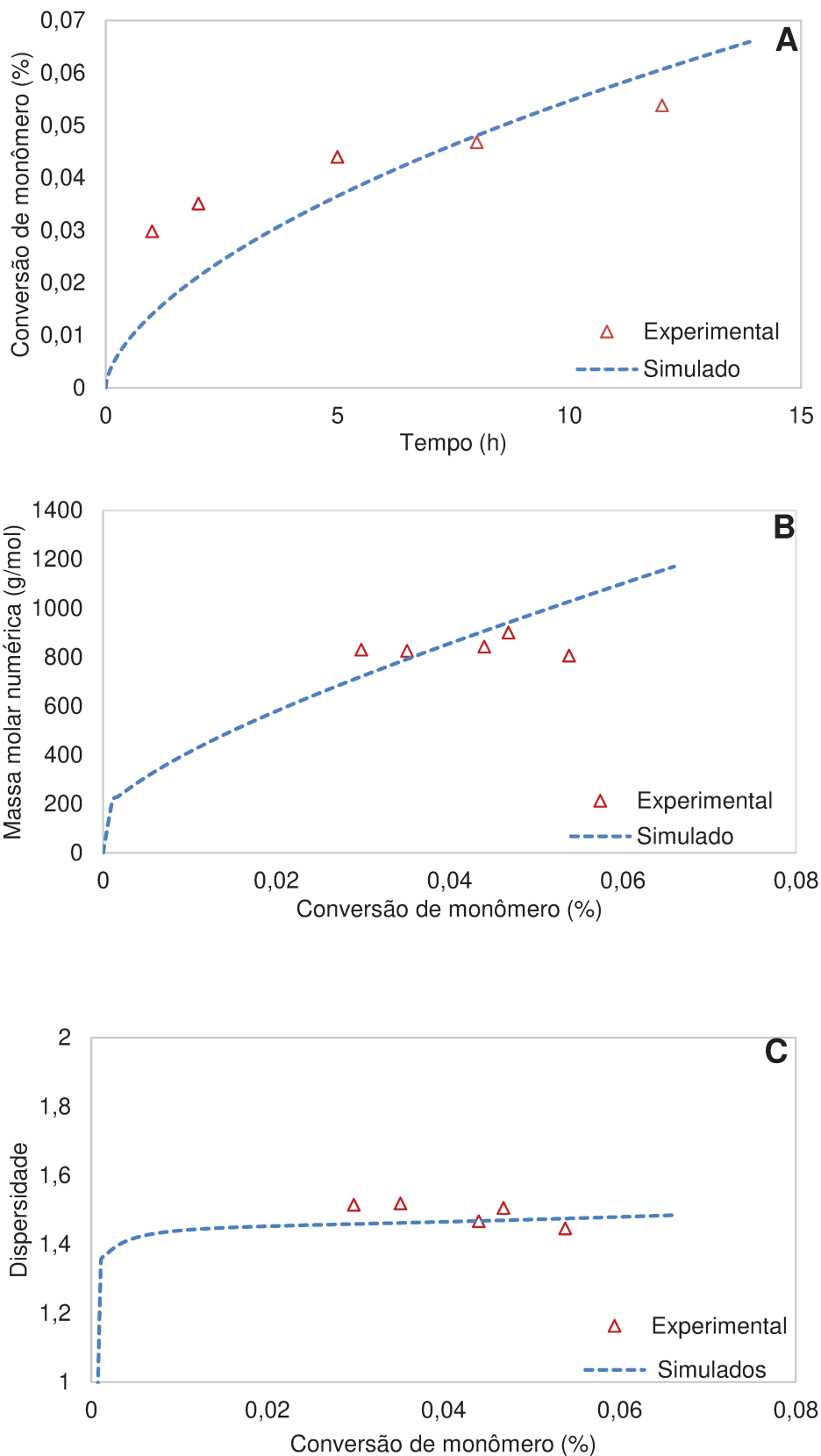
Considerando os parâmetros da Tabela 4.2, há algumas observações que devem ser destacadas. Para fotoativação e decaimento do catalisador (pireno), $k_r = 0,46 s^{-1}$ e $k_{dc} = 1,2 \times 10^8 s^{-1}$, respectivamente, os valores relatados para o catalisador fenilfenotiazina foram de $0,4 s^{-1}$ e $2,2 \times 10^8 s^{-1}$ (GUO; LUO, 2018a), que estão na faixa dos parâmetros obtidos neste trabalho. No entanto, para o equilíbrio ATRP do pireno, o valor de k_a determinado foi 70 vezes menor que o relatado para o catalisador fenilfenotiazina, enquanto a constante de desativação de ambos os catalisadores permaneceu na mesma magnitude.

Este resultado indica que o uso de pireno pode reduzir significativamente a taxa de polimerização, mas esse catalisador pode fornecer um melhor controle do processo, uma vez que sua constante de equilíbrio é consideravelmente baixa. Por exemplo, a O-ATRP de metacrilato de metila usando pireno como catalisador fotoativado proporcionou baixa dispersidade ($<1,4$) e também conversão de monômero muito baixa ($<10\%$) (ALLUSHI *et al.*, 2016), em 2 h de polimerização. O uso de condições de reação semelhantes, porém utilizando fenil fenotiazina como catalisador, com concentração 10 vezes menor, proporcionou uma conversão de monômero igual a 16% e $\bar{D} = 1,5$ (PAN *et al.*, 2016).

Outro parâmetro importante que deve ser observado é a constante cinética de propagação para a polimerização limoneno. Observou-se na literatura que $k_p = 13 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a copolimerização radicalar iniciada termicamente do limoneno e acrilato de 2-etilhexil (em $80 \text{ }^\circ\text{C}$) (ZHANG; DUBÉ; VIVALDO-LIMA, 2016), que é 3,5 vezes menor do que o respectivo parâmetro determinado no presente trabalho a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($k_p = 45 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Esse é um resultado importante, pois, embora ambos os valores estejam em uma faixa próxima para o parâmetro em questão, a tendência é bastante divergente, indicando que a fotopolimerização possui vantagens em termos de aceleração da taxa de polimerização.

De fato, sabe-se que as constantes da taxa de propagação podem ser consideravelmente diferentes nas polimerizações radicalares foto e termicamente iniciadas. Por exemplo, em uma reação fotoquímica, o k_p para estireno determinado por espectroscopia de ressonância de rotação eletrônica foi mais do que o dobro do que o iniciado termicamente (KAMACHI; KAJIWARA, 1997), e a diferença nos valores de k_p foi devido à excitação fotoinduzida dos radicais em propagação.

Figura 4.3 - Comparação entre dados experimentais (triângulos) e os resultados da simulação (linhas contínuas), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão.



Após análise multivariada e obtenção dos parâmetros ajustados na Tabela 4.2, procedeu-se à análise comparativa entre os perfis simulados versus dados experimentais da síntese de poli(limoneno) via O-ATRP. A Figura 4.3 fornece esta comparação visual para a evolução da conversão de monômero em função do tempo, massa molar em função da conversão e dispersidade em função da conversão. Os resultados dos experimentos estão representados pelos pontos e as simulações pelas linhas contínuas. Lembrando que a polimerização de D-limoneno foi conduzida utilizando pireno como catalisador orgânico e 2,2,2-tribromoetanol como iniciador na proporção molar de 100:1:1, respectivamente, em solução de DMA e sob irradiação de luz UV.

A Figura 4.3 (A) apresenta a comparação entre a conversão de monômero experimental e a conversão simulada utilizando os parâmetros da Tabela 4.3. Nota-se que os resultados experimentais destoam da simulação principalmente no início do processo. Este resultado assemelha-se à uma foto polimerização convencional, na qual há alta taxa de ativação das espécies radicalares no início do processo. Por mais que a O-ATRP seja também ativada por luz, esta taxa tende a ser bem reduzida em detrimento da desativação reversível do sistema catalítico.

Em geral, a polimerização controlada tende a ser mais lenta do que a polimerização convencional. Apesar deste notável desvio, verifica-se que o perfil simulado apresenta uma tendência compatível com a evolução da conversão experimental, o que permite inferir que o ajuste pode ser considerado adequado para esta variável. Além disto, nota-se, também, que a polimerização de limoneno é bastante lenta, sendo necessário mais de 10 horas para alcançar uma conversão de aproximadamente 6 %, sugerindo que o seu comportamento não sofreu melhorias em relação ao que vem sendo reportado na literatura.

A Figura 4.3 (B) ilustra a evolução da massa molar em função da conversão de monômero. Sem dúvidas, este é o resultado mais distante da idealidade. Em uma polimerização controlada, o perfil de massa molar aumenta linearmente com a conversão, conforme linhas contínuas. Em contraste, em uma polimerização convencional a massa molar média aumenta bastante no início do processo e vai diminuindo conforme a conversão de monômero aumenta. O resultado experimental deste trabalho indica um comportamento intermediário.

Praticamente não há variação na massa molar experimental em função da conversão de monômero, o que indica perda parcial de controle da polimerização. As simulações, portanto, não representam muito bem o comportamento da massa molar, apesar de indicar valores aproximados em virtude da baixa inclinação da curva. Para que este resultado fosse melhor representado, seria necessária a exclusão de algumas reações características da O-ATRP, o que desconfiguraria totalmente o propósito desta polimerização.

Em paralelo a isto, a Figura 4.3 (C) fornece a comparação entre a dispersidade experimental e simulada, que enfatizam a hipótese de perda de controle na polimerização. Os valores de dispersidade para uma polimerização ser considerada controlada devem ser inferiores a 1,5. Em geral, sínteses de polímeros muito bem controladas apresentam dispersidades em torno de 1,0 e 1,2. Os resultados experimentais obtidos neste trabalho encontram-se no limiar estabelecido, ou seja, entre 1,4 e 1,6, indicando perda parcial do controle da polimerização. Vale ressaltar que polimerizações convencionais apresentam dispersidade maiores do que 2,0 para baixas conversões de monômeros, podendo chegar a valores bem superiores. Este resultado reforça o comportamento da evolução da massa molar em função da conversão de monômero. Finalmente, comparando-se o perfil de dispersidade experimental e simulado, verifica-se uma boa reprodução dos dados por meio da modelagem e parâmetros ajustados neste trabalho.

Sendo assim, os parâmetros identificados nesta etapa serão considerados válidos para simular o processo, uma vez que a principal ideia é identificar condições operacionais que poderiam melhorar valores de conversão e massa molar, reduzindo a dispersidade. Porém, as simulações posteriores serão avaliadas de forma bastante cautelosa, visto que a massa molar não apresentou um resultado satisfatório.

4.4. Efeito da proporção de reagentes sobre a conversão, massa molar e dispersidade do poli(limoneno) sintetizado via O-ATRP

Considerando que o modelo pode ser considerado válido para reproduzir a síntese de poli(limoneno) por O-ATRP, neste item, foram realizadas simulações de polimerização variando as proporções de catalisador e iniciador, com o intuito de identificar o seu efeito sobre a conversão, massa molar e dispersidade, que são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5. As proporções originais utilizadas na estimativa dos parâmetros foram $[M]_0:[I]_0:[C]_0 = 100:1:1$. A partir desta proporção, reduziram-se as concentrações de iniciador e monômero em 50 % e aumentaram-se as proporções desses mesmos reagentes em 100 %.

4.4.1. Efeito do iniciador

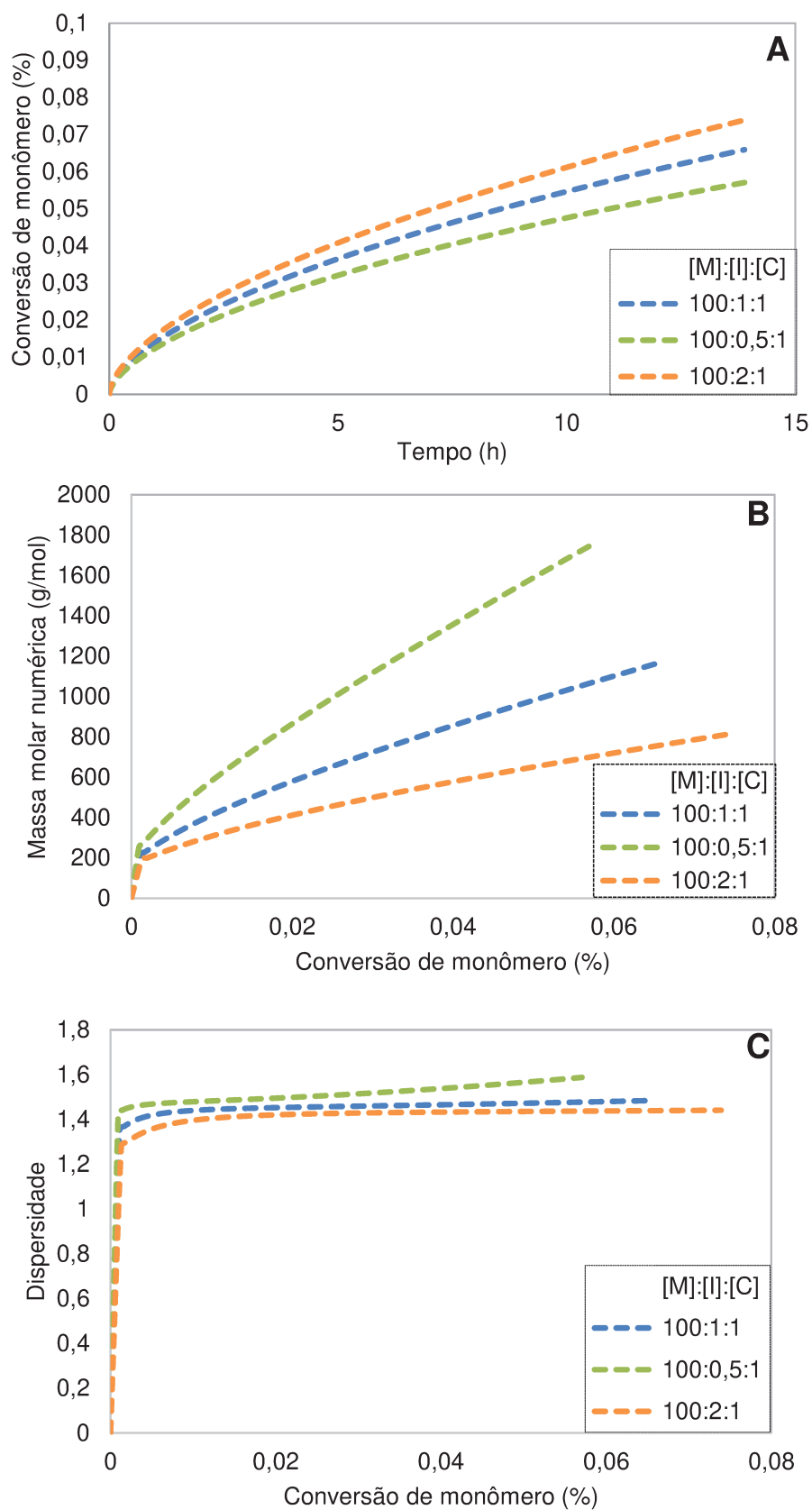
O iniciador da O-ATRP está envolvido com a geração de radicais livres na polimerização, além de influenciar na geração de radicais a partir do sistema catalítico. A principal característica de um sistema de polimerização controlada (polimerização “viva”) é diretamente determinada pela proporção de radicais produzidos durante o processo (GUO; LUO, 2018b). Assim, a avaliação do efeito da carga inicial de iniciador é de suma importância para prever a massa molar resultante do polímero.

Os perfis de conversão de monômero simulados em função do tempo de polimerização para 3 proporções distintas de iniciador (mantendo catalisador e monômero constantes) está ilustrada na Figura 4.4. Conforme esperado, a taxa de polimerização é influenciada pela variação neste reagente, seguindo a tendência da ATRP tradicional (VIEIRA *et al.*, 2013). Porém, o seu efeito é muito pequeno e, mesmo aumentando a proporção de monômero em 100 % do seu valor original, dificilmente se conseguirá obter polímeros com conversões maiores do que 10 % em 14 horas de polimerização. Por mais que a concentração de radicais livres seja consideravelmente aumentada na polimerização controlada de limoneno, a sua taxa de polimerização se mantém baixa, bem semelhante à sua polimerização radicalar convencional (SINGH; KAMAL, 2012).

Além disso, as propriedades médias (massa molar e dispersidade) do poli(limoneno) também seguem o comportamento de uma ATRP tradicional. Um menor perfil de massa molar (menor inclinação) em função conversão é indicado na Figura 4,4 (B) para a maior proporção de iniciador (que proporciona maior taxa de polimerização). Em contraste, reduzindo-se a proporção de iniciador, a massa molar de polímero tende a aumentar. As simulações indicam que a massa molar de poli(limoneno) atingiria valores (ideais) de 2000 g/mol na menor proporção de monômero para uma conversão de 10 %. Na prática, acredita-se que alcançar este valor seja pouco provável, visto que o comportamento desta polimerização tende a características de polimerização convencional, conforme discutido anteriormente.

Por outro lado, o aumento da concentração do iniciador resulta em uma ligeira redução do controle da polimerização, conforme ilustrado na Figura 4.4 (C). É importante salientar que os polímeros obtidos com altas proporções de iniciadores preserva a funcionalidade terminal, porque o número total de cadeias poliméricas aumenta enquanto as reações de terminação se mantêm aproximadamente iguais (GUO; LUO, 2018b). Neste processo de polimerização, o iniciador participa da ativação do sistema, gerando uma espécie catalítica oxidada (Cat⁺⁺). Conseqüentemente, uma menor proporção de iniciador e, portanto, menor taxa de polimerização facilita o estabelecimento da circulação dos tipos de catalisadores, melhorando o controle da polimerização (RAMAKERS *et al.*, 2017; THERIOT *et al.*, 2017a). No caso do poli(limoneno), verifica-se que este efeito ocorre, porém, as mudanças em valores absolutos são quase que imperceptíveis.

Figura 4.4- Análise do efeito da proporção de iniciador nos resultados da simulação para (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão.



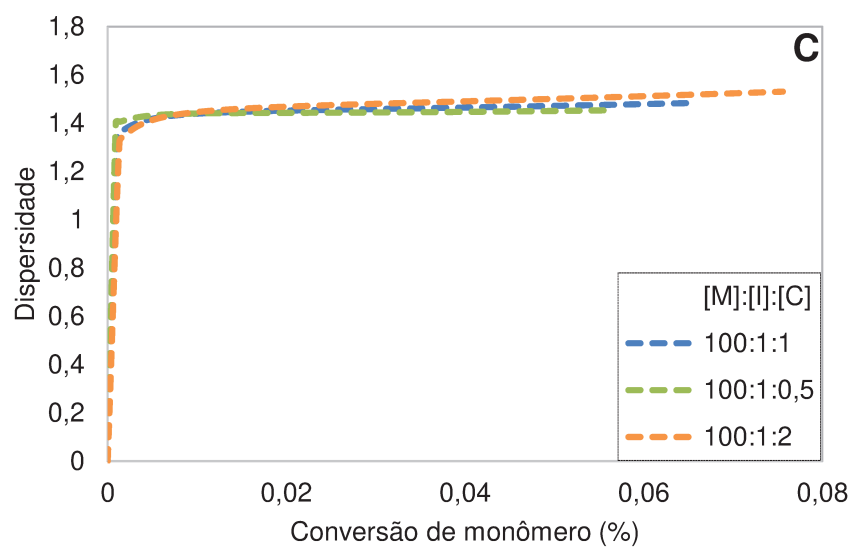
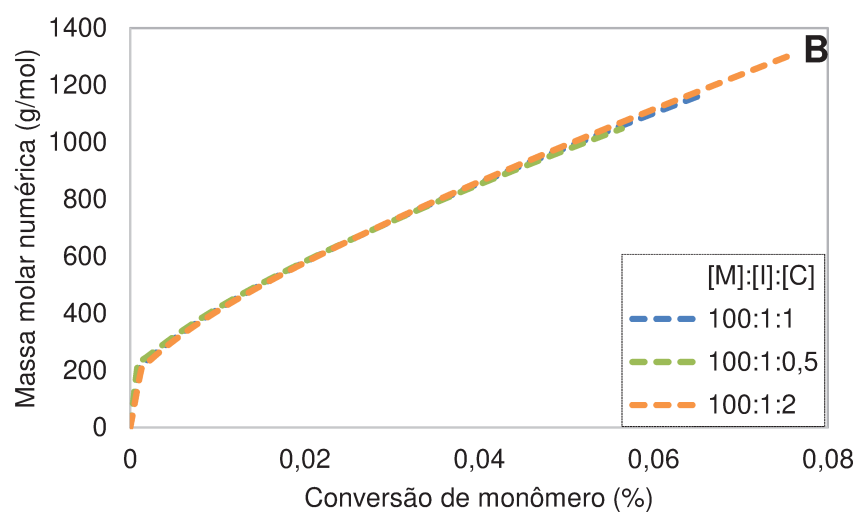
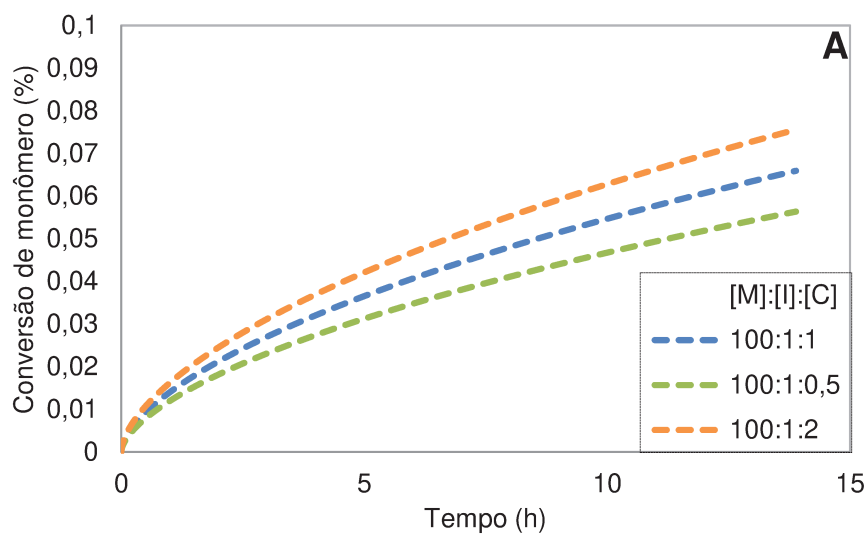
4.4.2. Efeito do catalisador

Nos sistemas ATRP tradicionais, o catalisador desempenha um papel crucial na regulação do equilíbrio de ativação/desativação. Neste caso, a espécie catalítica pode assumir duas formas distintas e o processo já é bem compreendido (VIEIRA; LONA, 2016). Já na O-ATRP, três formas de catalisador estão em equilíbrio dinâmico durante a polimerização. A circulação das formas dos catalisadores (mudança de uma forma para outra) é complicada e ainda não está perfeitamente compreendida, por isso, o modelo cinético é de grande ajuda para entender esse mecanismo.

A Figura 4.5 ilustra o efeito da proporção de catalisador no comportamento da O-ATRP. Avaliaram-se 3 diferentes proporções molares, sempre mantendo as proporções de monômero e iniciador constantes. Por meio da Figura 4.5 (A), verifica-se que o catalisador também apresenta influência na conversão de monômero, porém, não tão pronunciada quando comparada com uma ATRP tradicional. Espera-se que com maiores proporções iniciais de catalisador, as quantidades de ativadores que podem ser reduzidos são maiores, implicando em uma maior taxa de polimerização.

A evolução da massa molar em função da conversão de monômero, por sua vez, é pouco influenciada pela variação na proporção de catalisador (Figura 4.5 (B)). Em paralelo, o aumento da proporção de catalisador contribui para um melhor controle sobre polimerização, conforme ilustrado na Figura 4.5 (C). Quando uma proporção máxima de catalisador é utilizada, por exemplo, verifica-se que a dispersidade tende a ultrapassar o valor limite considerado para uma polimerização controlada ($\bar{D} > 1,5$). Assim, uma proporção mínima de catalisador (100:1 em relação ao monômero) é necessária para polimerização de limoneno se manter controlada. Este comportamento pode estar ocorrendo pois o aumento na proporção de catalisador contribui para a geração de catalisadores de estado excitado (Cat^*) e no estado oxidado (Cat^{**}), levando a taxas de ativação e desativação maiores, conforme reportado em experimentos disponíveis na literatura (THERIOT *et al.*, 2016, 2017a; BIAN *et al.*, 2019). Dessa maneira, o estabelecimento do equilíbrio da O-ATRP é acelerado e, conseqüentemente, o controle do processo é melhorado.

Figura 4.5- Análise do efeito da proporção de catalisador nos resultados da simulação para (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão.



4.4.3. Efeito da retirada de reagentes do processo

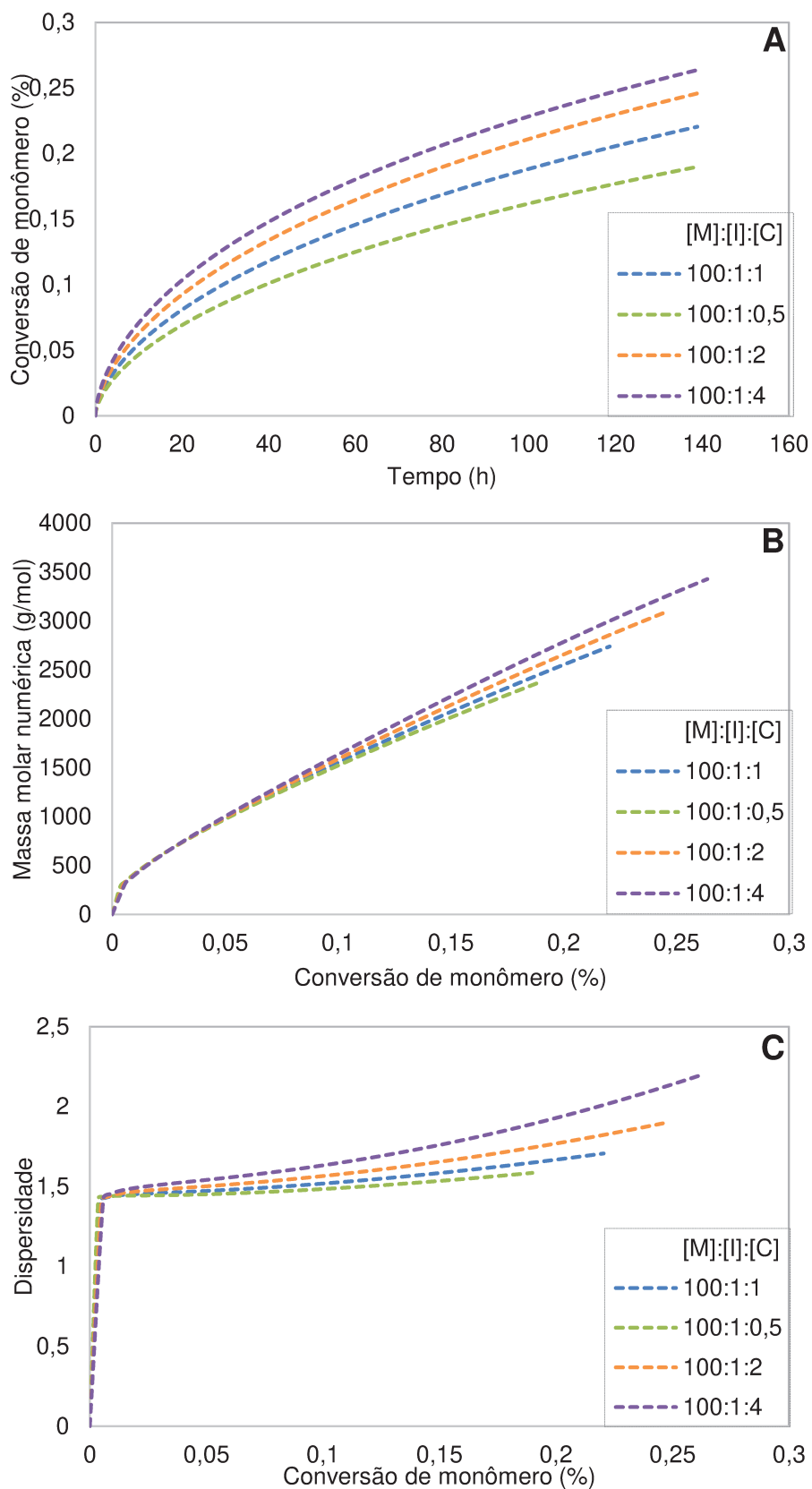
Foi realizada uma simulação com a retirada do iniciador do processo. No entanto, a ausência deste reagente gerou valores de propriedades médias nulos, isto porque não acontecerá a iniciação da polimerização.

A outra análise foi com a retirada de catalisador do processo, comparado a análise anterior, seus dados não foram nulos indicando que ocorreu a polimerização, porém atingiram valores muito baixos. Sendo assim, verifica-se que ambos os reagentes são fundamentais para a ocorrência da O-ATRP. O iniciador, quando utilizado sozinho, não é capaz de atingir um valor significativo de ativação de cadeias poliméricas.

4.4.4. Análise com longa duração de polimerização

Verifica-se na Figura 4.6 (A) que a conversão aumenta conforme o tempo disponível para polimerização, atingindo valores superiores 15 % em todas as proporções. No entanto, para alcançar esse valor necessita-se de um tempo de 136 horas, o que se torna impensável na prática, sendo esses dados apenas para compreensão do comportamento da polimerização em um longo período de tempo. A fim de comparação, a polimerização de MMA por O-ATRP atinge a mesma conversão de monômero em aproximadamente 4 h de processo (Figura 4.1 (A)).

Figura 4.6- Análise do efeito da proporção de catalisador nos resultados da simulação com aumento do tempo para polimerização, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento do M_n com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão.



A Figura 4.6 (B) demonstrou um aumento da massa molar quando se aumenta a proporção de catalisador. Porém, a diferença considerável na massa molar só começa a ocorrer em um tempo superior a 100 horas, o que também se torna inviável na prática. Assim, considerando que, na prática, as reações ocorrerão em um tempo inferior a 24 h, pode-se afirmar, com esses resultados, que proporção de catalisador não terá influência significativa na variável em questão. Este resultado é de suma importância quando objetiva-se alcançar um grau de polimerização específico, por exemplo, caso desejem-se valores de massa molar mais altos. Apesar da variação, percebe-se que não é tão pronunciado quanto observado quando a proporção de iniciador é alterada. Assim, os resultados apresentados para conversões de monômeros entre 15 e 20% permitirão, teoricamente, obter massas molares em torno de 2000 g mol^{-1} , caracterizando o poli(limoneno) como oligômero.

A Figura 4.6 (C) indica que os valores de dispersidade (exceto para a razão 100:1:0,5) são maiores que 1,5 para conversões de monômeros maiores que 7%. Este resultado indica que, para maiores proporções de catalisador, houve uma perda inesperada do controle da polimerização. Portanto, há um limite para o aumento da razão de catalisador para conversões mais altas de monômeros.

Esse comportamento provavelmente pode estar acontecendo porque a circulação de três formas de catalisadores no mecanismo O-ATRP o torna diferente de outras abordagens de ATRP. O catalisador fotoexcitado extremamente ativo (Cat^*) pode reduzir o halogênio ou decair para o catalisador do estado fundamental (Cat), conforme descrito pela modelagem matemática. A literatura indica que apenas uma pequena porção do catalisador excitado (menos de 5%) é capaz de reagir com cadeias adormecidas devido ao baixo rendimento quântico e à rápida taxa de decaimento (GUO; LUO, 2018a), e a principal consequência ao usar uma baixa razão de catalisador é que a concentração do desativador é baixa durante a polimerização; e o efeito de desativação é ineficiente, levando a um fraco controle da polimerização.

Embora o catalisador no estado fundamental (Cat) exista inicialmente, ele é um oxidante fraco sem efeito de desativação. Com o acúmulo de catalisador de oxidado (Cat^{++}), a taxa de desativação aumenta e a polimerização torna-se

controlada gradualmente. O aumento exagerado na razão de catalisador pode ser prejudicial para a polimerização do limoneno por um motivo semelhante. Como pode ser analisado no modelo matemático, quanto maior a concentração de Cat, mais rápida é a taxa de geração da espécie intermediária Cat*, que por sua vez tende a sofrer uma rápida diminuição ao longo do processo, impedindo o estabelecimento do equilíbrio.

Comparando estes resultados com a síntese de PMMA via O-ATRP, catalisada por pireno, observou-se que razões de catalisadores muito baixas em relação ao monômero ($[M]_0:[Cat]_0 = 100:0,1$) geraram polímeros com dispersidades muito altas ($\mathcal{D} > 2$) (ALLUSHI *et al.*, 2016). Quando a proporção de catalisador foi aumentada para 100:1, foram obtidas dispersidades em torno de 1,45, sem grandes variações, sugerindo que o limiar de concentração de pireno pode estar nessa faixa. Voltando ao caso da polimerização de limoneno, de maneira semelhante, pode-se inferir novamente que o limiar para a razão de catalisador é de cerca de 100:1. Essas análises mostram que o rápido estabelecimento do equilíbrio dinâmico do catalisador é essencial para a desativação suficiente e a bom controle do processo.

5. Conclusões

O objetivo desta pesquisa foi fornecer uma ferramenta computacional e uma análise da influência dos principais parâmetros na síntese de poli(limoneno) usando uma nova e promissora rota de polimerização controlada: a Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo Organocatalisada.

Com a condução desta pesquisa foi possível obter e implementar uma modelagem genérica, utilizando a técnica O-ATRP pela rota oxidativa, em um software simples e robusto (MathCad). Para a validação da modelagem, utilizaram-se resultados experimentais da polimerização de metacrilato de metila, disponíveis na literatura, devido à falta de dados iniciais para a polimerização de D-limoneno. A modelagem teve uma boa reprodução dos dados experimentais, apresentado um erro médio de 13,56%. Assim, o resultado da simulação pode ser comparável aos dados experimentais do processo em questão, por isto, ela foi considerada válida.

Pela observação dos resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros cinéticos, conduzida para a síntese de poli(metacrilato de metila), estes apresentaram valores satisfatórios em relação aos dados experimentais. A constante de propagação (k_p) foi a que causou maior variação nas propriedades médias, sendo que seu aumento influencia positivamente na velocidade de transformação de monômero em polímero e, conseqüentemente, aumenta a conversão de monômero. Com este estudo, foi possível identificar parâmetros cinéticos que representam o processo melhor do que utilizando as constantes disponíveis na literatura.

Para atingir todos os objetivos específicos, os parâmetros cinéticos desconhecidos para a O-ATRP de D-limoneno foram estimados de forma manual, pois a implementação de um método matemático adequado no MathCad não se mostrou eficiente. Por meio de uma análise paramétrica multivariada, verificou-se que o modelo derivado do mecanismo reacional se ajustou bem aos dados experimentais na polimerização do limoneno (exceto para massa molar), permitindo uma melhor compreensão do processo quando seus principais parâmetros são variados.

Em suma, concluiu-se que o iniciador exerce forte influência na massa molar do limoneno, mantendo a dispersidade em valores em torno de 1,5. Por outro lado, o catalisador não tem influência significativa na massa molar, mas afeta consideravelmente a dispersidade do poli(limoneno). Em longos tempos de polimerização, por exemplo, proporções muito altas de catalisador mostraram ser prejudiciais para essa variável. Em todos os casos, o aumento na proporção de iniciador e no catalisador fornece aumentos significativos na conversão de limoneno, indicando que este último pode ser o parâmetro chave para maximizar a taxa de polimerização sem redução drástica da massa molar.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar o efeito da temperatura na O-ATRP de limoneno: determinação das equações de Arrhenius;
- Avaliar outros tipos de catalisadores e/ou iniciadores no processo;
- Utilizar os parâmetros para a O-ATRP de limoneno determinados manualmente, como atribuições iniciais (chutes) para encontrar o mínimo global por meio de um método de otimização de processos, com o Levenberg-Marquardt, para verificar se existem parâmetros que melhor se ajustam ao modelo proposto;
- Reproduzir no laboratório experimentos utilizando a proporção que gerou os melhores resultados nas propriedades médias das simulações.

7. Referências

A. SHIPP, D. Reversible-Deactivation Radical Polymerizations, **Polymer Reviews**, 52:2, p. 99-103, 2011.

AKERROYD, N.; KLUMPERMAN, B. The combination of living radical polymerization and click chemistry for the synthesis of advanced macromolecular architectures. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 6, p. 1207–1231, 2011.

ALLUSHI, A. et al. Photoinitiated Metal-Free Controlled/Living Radical Polymerization Using Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. **Macromolecules**, v. 49, n. 20, p. 7785–7792, 25 out. 2016.

ALLUSHI, A. et al. **Conventional Type II Photoinitiators as Activators for Photoinduced Metal Free Atom Transfer Radical Polymerization**. v. 8.

BAMFORD, C. H.; TOMPA, H. On the calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes. **Journal of Polymer Science**, v. 10, n. 3, p. 345–350, 1 mar. 1953.

BARNER-KOWOLLIK, C.; VANA, P.; DAVIS, T. P. **The Kinetics of Free-Radical Polymerization Handbook of Radical Polymerization**: Wiley Online Books., 26 jul. 2002.

BENTO BRUM, F.; LAUX, F.; FORTE, M. M. Synthesis of hydrocarbon polymers by cationic polymerization and their thermal properties, *Designed Monomers and Polymers*, v. 16, p. 291-301, 2013.

BEUERMANN, S. et al. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization Part 6: Propagation rate coefficient of methacrylic acid in aqueous solution, **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, p. 1463-1469, 2007.

BEVINGTON, J. C.; HUNT, B. J.; WARBURTON, J. Effects of stabilized radicals upon polymerizations initiated by benzoyl peroxide. **Polymer**, v. 44, n. 12, p. 3469–3475, 2003.

BIAN, C. et al. Experimental and computational investigation of oxidative quenching governed aqueous organocatalyzed atom transfer radical

polymerization. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 721–730, abr. 2019.

BONILLA, J. et al. DETAILED MODELING, SIMULATION, AND PARAMETER ESTIMATION OF NITROXIDE MEDIATED LIVING FREE RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE *. **Polymer Reaction Engineering**, v. 10, n. 4, p. 227–263, 12 jan. 2002.

BRASLAU, R. Handbook of Radical Polymerization Edited by Krzysztof Matyjaszewski (Carnegie Mellon University) and Thomas P. Davis (University of New South Wales). John Wiley & Sons,. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 11, p. 3399–3400, 1 mar. 2003.

BRAUNECKER, W. A. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 1, p. 93–146, 1 jan. 2007.

CAO, Y. et al. Well-controlled atom transfer radical polymerizations of acrylates using recyclable niobium complex nanoparticle as photocatalyst under visible light irradiation. **Polymer**, v. 61, p. 198–203, 2015.

DUBÉ, M. A.; SALEHPOUR, S. Applying the Principles of Green Chemistry to Polymer Production Technology. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 1, p. 7–28, 1 jan. 2014.

FANG, Z. et al. Soluble Reduced Graphene Oxide Sheets Grafted with Polypyridylruthenium-Derivatized Polystyrene Brushes as Light Harvesting Antenna for Photovoltaic Applications. **ACS Nano**, v. 7, n. 9, p. 7992–8002, 24 set. 2013.

GANDINI, A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. **Macromolecules**, v. 41, n. 24, p. 9491–9504, 23 dez. 2008.

GODDARD, J.-P. et al. A Dinuclear Gold(I) Complex as a Novel Photoredox Catalyst for Light-Induced Atom Transfer Radical Polymerization, **Polymer Chemistry**, v. 6, 2015.

GUO, J. K.; LUO, Z. H. How the catalyst circulates and works in organocatalyzed atom transfer radical polymerization. **AIChE Journal**, v. 64, n. 7, p. 2581–2591, jul. 2018a.

GUO, J.; LUO, Z. How the catalyst circulates and works in organocatalyzed atom transfer radical polymerization. **AIChE Journal**, v. 64, n. 7, p. 2581–2591, 2018b.

JAKUBOWSKI, W.; MIN, K.; MATYJASZEWSKI, K. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. **Macromolecules**, v. 39, n. 1, p. 39–45, 1 jan. 2006.

JOHNSTON-HALL, G.; MONTEIRO, M. J. Bimolecular radical termination: New perspectives and insights. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 46, n. 10, p. 3155–3173, 15 maio 2008.

KAMACHI, M.; KAJIWARA, A. Difference in propagation rate constants between photo-and thermal-initiated polymerization of styrene - Effects of light irradiation. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 198, n. 3, p. 787–795, 1997.

KATO, M. et al. 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, p. 1721–1723, 1 fev. 1995.

KERTON, F. M.; MARRIOTT, R. *Alternative Solvents for Green Chemistry*, 2nd ed., 2013.

KUKULJ, D.; DAVIS, T. P.; GILBERT, R. G. Chain Transfer to Monomer in the Free-Radical Polymerizations of Methyl Methacrylate, Styrene, and α -Methylstyrene. **Macromolecules**, v. 31, n. 4, p. 994–999, 1 fev. 1998.

KUTAHYA, C. et al. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization Using Highly Conjugated Thienothiophene Derivatives. **Macromolecules**, v. 50, n. 17, p. 6903–6910, 12 set. 2017.

LIM, C.-H. et al. Intramolecular Charge Transfer and Ion Pairing in N,N-Diaryl Dihydrophenazine Photoredox Catalysts for Efficient Organocatalyzed Atom

Transfer Radical Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 1, p. 348–355, 11 jan. 2017.

LIN, C. et al. Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 6, p. 426–464, 23 jan. 2013.

LIU, L. et al. Photo-Induced atom transfer radical polymerization with nanosized α -Fe₂O₃ as photoinitiator. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 32, 20 ago. 2015a.

LIU, X.-D. et al. Metal-Free Photoinduced Electron Transfer - Atom Transfer Radical Polymerization (PET-ATRP) via a Visible Light Organic Photocatalyst, **Polymer Chemistry**, v. 7 , p. 689-700, 2016.

MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization: From Mechanisms to Applications. **Israel Journal of Chemistry**, v. 52, n. 3 - 4, p. 206–220, 1 abr. 2012.

MOAD, G. et al. Synthesis of novel architectures by radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). **Macromolecular Symposia**, v. 192, n. 1, p. 1–12, 1 mar. 2003.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis, **Polymer**, v. 49 , p. 1079-1131, 2008.

MUKUMOTO, K.; WANG, Y.; MATYJASZEWSKI, K. Iron-Based ICAR ATRP of Styrene with ppm Amounts of FeIII Br₃ and 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitrile). **ACS Macro Letters**, v. 1, n. 5, p. 599–602, 15 maio 2012.

NICHOLSON, J.; CZARNECKA, B. Composite resins. In: [s.l.: s.n.]p. 37–67.

OUELLETTE, R. J. et al. Synthetic Polymers. **Principles of Organic Chemistry**, p. 397–419, 1 jan. 2015.

PAN, X. et al. Photoinduced Fe-Based Atom Transfer Radical Polymerization in the Absence of Additional Ligands, Reducing Agents, and Radical Initiators.

Macromolecules, v. 48, n. 19, p. 6948–6954, 13 out. 2015.

PAN, X. et al. Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 7, p. 2411–2425, 24 fev. 2016.

PEARSON, R. M. et al. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using N-Aryl Phenoxazines as Photoredox Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 35, p. 11399–11407, 7 set. 2016.

RAMAKERS, G. et al. Organocatalyzed Photo-Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylic Acid in Continuous Flow and Surface Grafting. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, n. 21, 2017.

RAY, W. H. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, v. 8, n. 1, p. 1–56, 1 jan. 1972.

REN, S. **d-Limonene, a Renewable Component for Polymer Synthesis** Université d'Ottawa/University of Ottawa, , 2017.

REN, S.; TREVINO, E.; DUBÉ, M. A. Copolymerization of Limonene with n-Butyl Acrylate. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 9, n. 4, p. 339–349, 1 ago. 2015.

REN, S.; VIVALDO-LIMA, E.; DUBÉ, M. Modeling of the Copolymerization Kinetics of n-Butyl Acrylate and d-Limonene Using PREDICI®. **Processes**, v. 4, p. 1, 23 dez. 2015.

ROBERTS, W. J.; DAY, A. R. A Study of the Polymerization of α - and β -Pinene with Friedel—Crafts Type Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 3, p. 1226–1230, 1 mar. 1950.

RODRIGUES, P. R.; VIEIRA, R. P. Advances in atom-transfer radical polymerization for drug delivery applications. **European Polymer Journal**, v. 115, p. 45–58, 2019.

SERAFIM, B. MICROESTRUTURAS POROSAS DE POLI (METIL METACRILATO) DEPOSITADAS/FUNCIONALIZADAS POR ELETROFIAÇÃO.

2016.

SINGH, A.; KAMAL, M. Synthesis and characterization of polylimonene: Polymer of an optically active terpene, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125

SUN, J. D-limonene: Safety and clinical applications, alternative medicine review : a journal of clinical therapeutic, v. 12, p. 259-264, 2007.

SZWARC, M. 'Living' Polymers. **Nature**, v. 178, n. 4543, p. 1168–1169, 1956.

THERIOT, J. C. et al. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light. **Science**, p. 1–11, 2016.

THERIOT, J. C. et al. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Perspectives on Catalyst Design and Performance. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, n. 13, p. 1700040, 2017a.

THERIOT, J. C. et al. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Perspectives on Catalyst Design and Performance. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 38, n. 13, p. 1700040, 1 jul. 2017b.

THONGNUANCHAN, B. A Low Temperature Alkoxyamine Designed for Use in Nitroxide-Mediated Miniemulsion Polymerization. 2011.

TREAT, N. J. et al. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 45, p. 16096–16101, 12 nov. 2014.

VIEIRA, R. et al. **SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO EFEITO DA PROPORÇÃO DE REAGENTES NA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO**, 2014.

VIEIRA, R. P. et al. Simulation of the Equilibrium Constant Effect on the Kinetics and Average Properties of Polystyrene Obtained by ATRP. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 12, p. 2008–2014, 2013.

VIEIRA, R. P.; LONA, L. M. F. Optimization of reaction conditions in functionalized polystyrene synthesis via ATRP by simulations and factorial design. **Polymer Bulletin**, v. 73, p. 1795–1810, nov. 2016.

WANG, G.-X.; LU, M.; ZHOU, M.-J. Photo-induced metal-free ATRP of MMA with 2,7-bi-(N-penothiazinyl)fluorenone as photocatalyst. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, v. 55, n. 1, p. 85–89, 2 jan. 2018.

WANG, J.-S.; MATYJASZEWSKI, K. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 20, p. 5614–5615, 1 maio 1995.

WILLCOCK, H.; O'REILLY, R. End group removal and modification of RAFT polymers, **Polymer Chemical**, v. 1, p. 149-157, 2010.

WOO KIM, Y. et al. Safety Evaluation And Risk Assessment Of d-Limonene, **Jounal Toxicology and Environmental Health**,v. 16,p. 17-38, 2013.

XUE, Z.; HE, D.; XIE, X. Iron-catalyzed atom transfer radical polymerization, **Polymer Chemistry**, v. 6, p. 1660-1687, 2015.

YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 14, p. 1757–1762, 2018.

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, n. 7, p. 1630–1662, 14 nov. 2002.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; VIVALDO-LIMA, E. Modelling Degradative Chain Transfer in d -Limonene/2-Ethylhexyl Acrylate. **Macromolecular Symposia**, v. 360, p. 185–191, 2016.

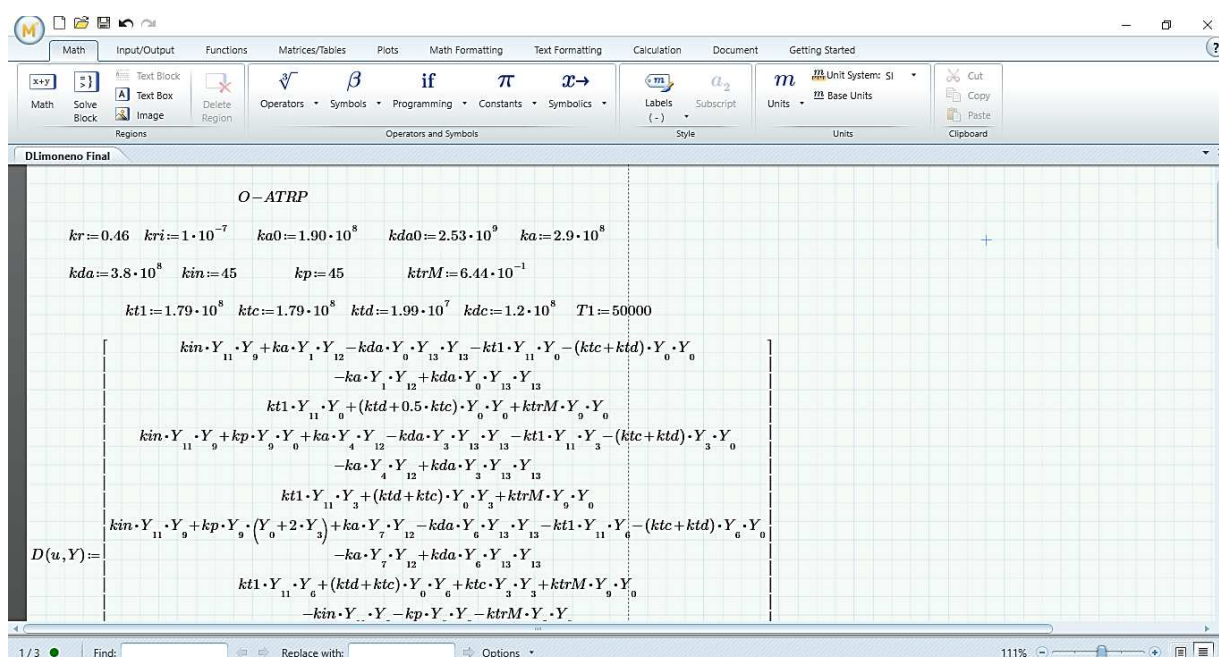
ZHOU, Y.-N.; LUO, Z.-H. Copper(0)-Mediated Reversible-Deactivation Radical Polymerization: Kinetics Insight and Experimental Study. **Macromolecules**, v. 47, n. 18, p. 6218–6229, 23 set. 2014.

APÊNDICE

Detalhamento do Programa

O programa computacional foi desenvolvido utilizando MATHCAD Prime 3.0. A Figura 1A fornece a interface e os dados gerais do programa desenvolvido.

Figura 1A- Interface do MATHCAD Prime 3.0 com dados gerais do programa desenvolvido.



Para o passo inicial, é necessário definir os parâmetros cinéticos e o tempo de polimerização para o sistema, demonstrado na Figura 2A.

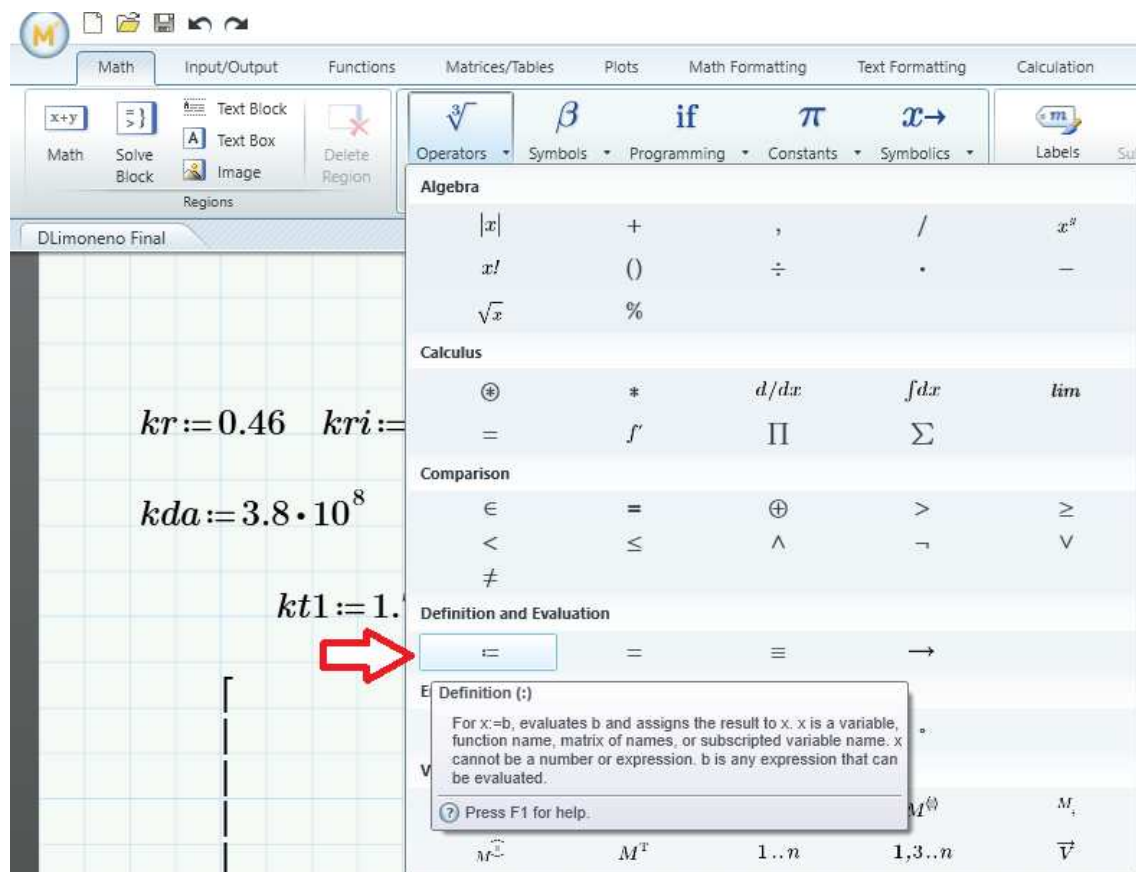
Figura 2A- Definições dos parâmetros cinéticos e tempo de polimerização

$$\begin{array}{l}
 \text{O-ATRP} \\
 kr := 0.46 \quad kri := 1 \cdot 10^{-7} \quad ka0 := 1.90 \cdot 10^8 \quad kda0 := 2.53 \cdot 10^9 \quad ka := 2.9 \cdot 10^8 \\
 kda := 3.8 \cdot 10^8 \quad kin := 45 \quad kp := 45 \quad ktrM := 6.44 \cdot 10^{-1} \\
 kt1 := 1.79 \cdot 10^8 \quad ktc := 1.79 \cdot 10^8 \quad ktd := 1.99 \cdot 10^7 \quad kdc := 1.2 \cdot 10^8 \quad T1 := 50000
 \end{array}$$

Quando uma variável é inserida, seu valor no programa deve-se utilizar “:=” que simboliza definição de uma variável, para utilização desse sinal é necessário

ir em *Math* na barra de tarefas, escolha “*Operators*” e estará em *Definition and Evaluation*, demonstrado na Figura 3A.

Figura 3A- Localização do símbolo de definição



Após a definição dos parâmetros cinéticos, foi utilizado o método matricial para a resolução das EDO's, para inserir *matrix* no programa, deve-se ir à aba *Matrices/Tables* e escolher a opção *Insert Matrix*, permitindo assim inserir as equações de EDO's na *matrix*, demonstrados na Figura 4A e 5A.

Figura 4A- Localização para inserir a *matrix*

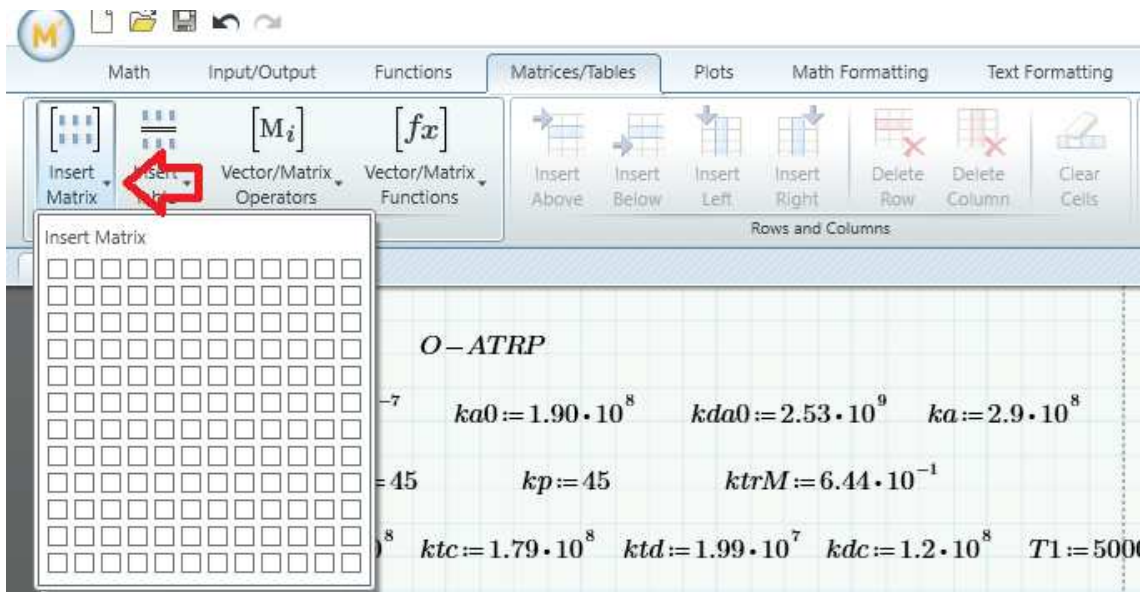
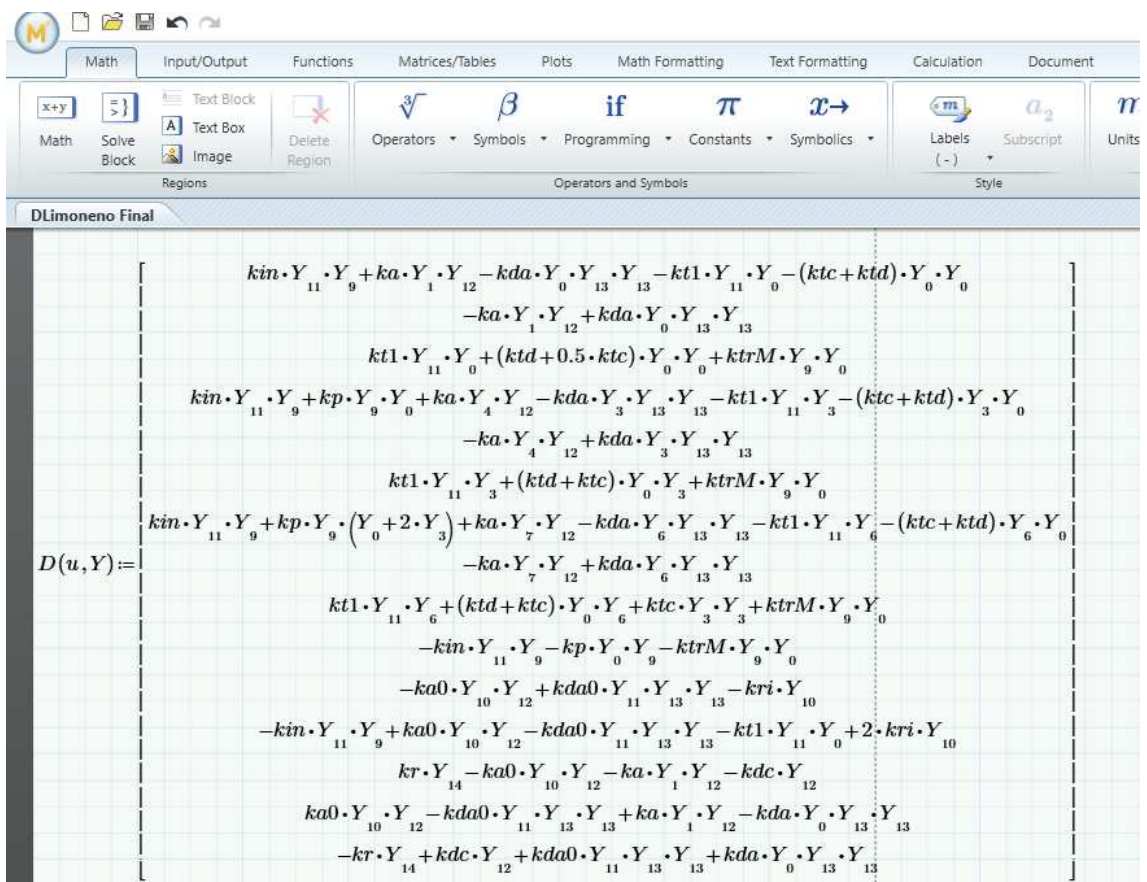


Figura 5A - Matriz contendo as EDOs do programa



Após o uso da *matrix* foi preciso definir o tempo inicial, número de pontos no intervalo e a *matrix* resposta no tempo inicial. Na Figura 6A, o tempo inicial destacado em azul foi definido em zero, os números de pontos no intervalo destacado em vermelho para cem e a *matrix* resposta contendo apenas monômero, iniciador e catalisador diferentes de zero.

Figura 6A- Matriz resposta no tempo inicial

The screenshot shows a software interface with a grid background. At the top, there is a toolbar with various icons and tabs: Math, Input/Output, Functions, Matrices/Tables, Plots, and Math. Below the toolbar, there are several buttons and symbols, including $x+y$, $=$, $>$, $<$, $\sqrt[3]{}$, β , and if . The main area of the interface displays the following text:

$z0 := 0$ (highlighted in a blue box)

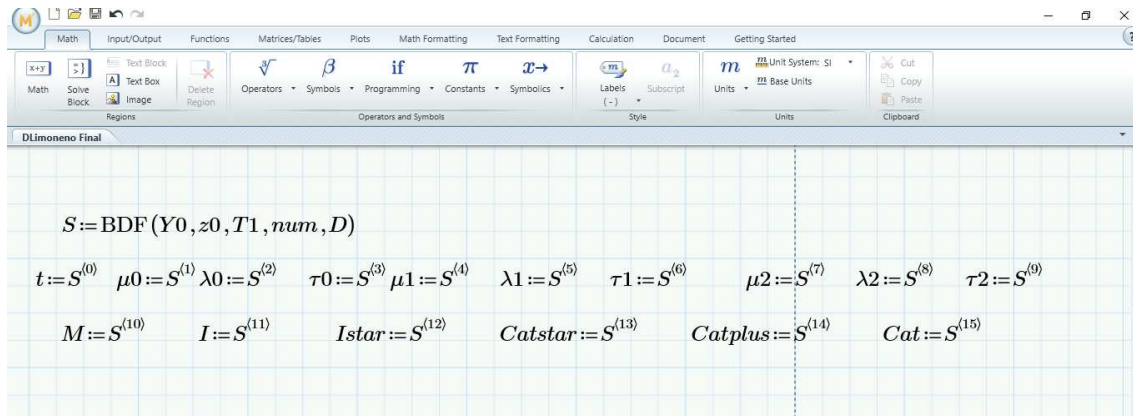
$num := 1 \cdot 10^3$ (highlighted in a red box)

$Y0 :=$

[0]
 [0]
 [0]
 [0]
 [0]
 [0]
 [0]
 [0]
 [5]
 [0.05]
 [0]
 [0]
 [0]
 [0.05]

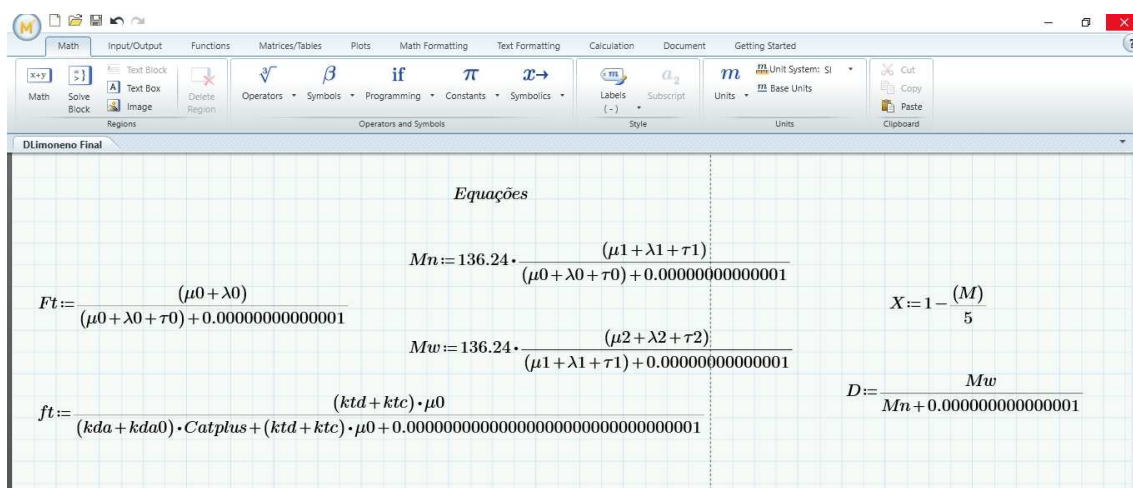
A próxima etapa é indicar o método que será utilizado no programa, para este caso foi utilizado o “BDF” por apresentar equações rígidas. Como demonstrado na Figura 7A.

Figura 7A- Método BDF descrito no programa MATCAD



Para última etapa, é necessário indicar os cálculos das propriedades médias podendo escrever diretamente as equações no programa. Vale ressaltar que nos cálculos foram necessários adicionar uma soma no divisor, com um valor extremamente baixo, apenas para evitar que o resultado seja igual a 1.

Figura 8A- Equações para o cálculo das propriedades médias



O programa permite linkar os resultados com o excel, permitindo assim a criação de uma planilha sem nenhuma complicação. Para aplicar esse método clique na aba “Input/Output”, em “data Import/Export” terá uma opção chamada

“Excel Component”, ao clicá-la selecione a primeira opção, como pode observar na seta da figura 9A.

No corpo do programa abra uma tabela escrita Inputs e Outputs, na parte de Inputs se identificados os valores de interesse do programa (Propriedades médias e tempo de polimerização). Para a identificação precisa em cada variável escreva a palavra excel e em subscrito o número da Coluna e Linha “Ex.: (excel_{A2})”e para finalizar igualar com a variável, como está demonstrado na figura 9 A.

Figura 9A- Inserção da tabela do Excel.

The screenshot shows the Mathcad software interface. The 'Excel Component' menu is open, with a red arrow pointing to the 'Insert Excel Component' option. The worksheet contains the following input and output tables:

Inputs:

$$\begin{aligned} excel_{A2} &:= Mn & excel_{B2} &:= X & excel_{C2} &:= (t) & excel_{I2} &:= Catplus \\ & & excel_{E2} &:= D & & & excel_{F2} &:= \tau 0 \\ & & excel_{G2} &:= \lambda 0 & & & & \end{aligned}$$

Outputs:

	t						
	0	0	0	0	0	0	
	215,8300193	0,001099	50	0,001857	1,353366	0,000974	0,002496
	228,5375213	0,001651	100	0,002245	1,368561	0,001192	0,00373
	239,8703031	0,002099	150	0,002524	1,379537	0,001354	0,004606
	249,8917038	0,00249	200	0,002749	1,387707	0,001487	0,0053