



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANA GABRIELA BELMONTE ASSALIN

**MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR VIA
TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO ORGANOCATALISADA DE METIL
METACRILATO**

CAMPINAS

2021



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANA GABRIELA BELMONTE ASSALIN

**MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO RADICALAR VIA
TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO ORGANOCATALISADA DE METIL
METACRILATO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP), como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roniérrik Pioli Vieira

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA ANA
GABRIELA BELMONTE ASSALIN, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. RONIÉRIK
PIOLI VIEIRA.

CAMPINAS

2021

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

Assalin, Ana Gabriela Belmonte, 1995-
As71m Modelagem da polimerização radicalar via transferência de átomo organocatalisada de metil metacrilato / Ana Gabriela Belmonte Assalin. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

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

1. ATRP. 2. Polímeros. 3. Polimerização. 4. Modelagem. 5. Simulação. I. Vieira, Roniérík Pioli, 1989-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling of organocatalized atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate

Palavras-chave em inglês:

ATRP

Polymers

Polymerization

Modeling

Simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Roniérík Pioli Vieira [Orientador]

Rejane Barbosa Santos

João Lameu da Silva Júnior

Data de defesa: 01-03-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-8500-1392>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/5299821110743031>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado da aluna Ana Gabriela Belmonte Assalin, RA: 261187 e aprovada em 01 de março de 2021 pela comissão examinadora da defesa constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Roniérík Pioli Vieira - Presidente e Orientador

FEQ / UNICAMP – Campinas - SP

Prof. Dr. João Lameu da Silva Júnior

Universidade Federal do ABC/Santo André - SP

Profa. Dra. Rejane Barbosa Santos

IFSULDEMINAS - Campus Pouso Alegre/Pouso Alegre - MG

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

“Nada é impossível para aquele que persiste.”

(Alexandre, o Grande)

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pelo dom da vida e por ter me dado força, coragem e capacidade para concluir esta dissertação.

À minha mãe e irmã, Ana Lúcia e Ana Carolina, que não mediram esforços para me auxiliar e apoiar durante estes dois anos. A elas devo toda minha gratidão. Agradeço também a meu pai, Airton (*in memoriam*), que não esteve presente fisicamente neste momento tão importante, mas que com certeza me admira de onde está.

Ao meu orientador, Roniérrik, por todo comprometimento, dedicação, paciência e confiança. A você minha eterna gratidão por acreditar em mim quando eu mesma não acreditava mais. Muito obrigada por me instruir no decorrer do desenvolvimento deste projeto.

A todos os docentes da FEQ, agradeço imensamente por todo conhecimento adquirido.

À Rosangela e Rose por todo carinho, carisma e amizade durante este período, vocês são anjos em minha vida.

Aos meus amigos Amanda, Bruna, Larissa, Elaine e Igor por toda paciência, apoio, companheirismo e momentos de descontração.

Aos meus amigos de laboratório (LERP), Ramon, Edison, Plínio e Sayeny por todo auxílio com o projeto e também pela amizade que levarei por toda a vida.

Agradeço aos professores membros da banca pelas correções e sugestões propostas a fim de aprimorar este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – Processo (2019) / (02468-6), pelo financiamento do projeto de pesquisa, tornando possível a produção desta tese.

RESUMO

A Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo (ATRP) é conhecida como a mais poderosa técnica de polimerização controlada. Esta técnica fornece a capacidade de sintetizar polímeros funcionais bem definidos com ampla gama de monômeros, em temperaturas brandas e, também, com um processo resistente a impurezas. Porém, os catalisadores de metais de transição, que são necessários ao processo, levam à contaminação dos polímeros produzidos. O alto custo de purificação faz com que a ATRP acabe perdendo competitividade em termos de aplicação industrial. Felizmente, a recente descoberta da Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo Organocatalisada (O-ATRP) surgiu como potencial alternativa para resolver este problema. A metodologia baseada em modelos é uma estratégia muito eficaz nos estudos de cinética de polimerização, pois permite uma análise de baixo custo, rápida e versátil, incluindo o estudo do mecanismo, a simulação do processo e previsão de resultados de propriedades, como massas molares e dispersidade. Assim, o principal objetivo deste trabalho foi compreender este novo processo, utilizando uma modelagem matemática para avaliar a cinética da O-ATRP e propriedades do poli(metacrilato de metila). Para a modelagem matemática, balanços de massa foram desenvolvidos para cada espécie, em um reator batelada. A partir destes balanços, o método dos momentos foi empregado para obter a conversão de monômero, massa molar e dispersidade. Os modelos foram resolvidos em um programa computacional desenvolvido no Mathcad e a validação da modelagem consistiu em uma análise do perfil simulado e dados da literatura, utilizando gráficos de dispersão. Foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica com o objetivo de estudar o efeito das constantes cinéticas utilizadas no processo. Com isso, os resultados mostraram que a constante de propagação apresenta uma maior influência no sistema, logo, maiores valores desta constante apresentaram maior efeito em relação à conversão, sem afetar diretamente a massa molar e a dispersidade. As constantes de transferência de cadeia e terminação entre radicais primários foram negligenciadas do processo. Por fim, com a análise do efeito da proporção de reagentes, infere-se que quanto maior a concentração de iniciador e catalisador há uma maior conversão de monômero sem perda do controle da polimerização. Além disso, a funcionalidade terminal permanece alta, indicando condições reacionais adequadas e uma alta taxa de polimerização.

Palavras-chave: O-ATRP. Polímeros. Polimerização. Modelagem. Simulação.

ABSTRACT

Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) is known as the most powerful controlled polymerization technique. This technology provides a synthesizing ability of well-defined functional polymers with a wide range of monomers at low temperatures and also with an impurities-resistant process. However, transition metal catalysts, which are necessary in the process, lead to the polymer's contamination. The high cost of purification makes the ATRP end up losing competitiveness in terms of industrial applications. Fortunately, a recent discovery of Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (O-ATRP) has emerged as a potential alternative to solve this problem. The model-based approach is a very effective strategy in studies of polymerization kinetics, as it allows a low cost, fast and versatile analysis, including the mechanism study, a process simulation and the prediction of properties results, such as molar masses and dispersity. Thus, the main objective of this work was to understand this new process, using mathematical modeling to evaluate the kinetics of O-ATRP and properties of poly(methyl methacrylate). For mathematical modeling, mass balances were developed for each species in a batch reactor. From these balances the method of moments was used to obtain the conversion of monomer, molar mass and dispersity. The models were solved in a computer program developed in Mathcad and the modeling validation consisted of a simulated profile analysis and data from the literature, using scatter plots. A parametric sensitivity analysis was carried out in order to study the effect of the kinetic constants used in the process. With this, the results showed that the propagation constant has greater influence on the system, therefore, higher values of this constant showed greater effect in relation to conversion, without directly affecting molar mass and dispersity. The chain transfer and termination constants between primary radicals were neglected in the process. Finally, with the analysis of the effect of the proportion of reagents, it was inferred that the higher the concentration of initiator and catalyst there was a greater conversion of monomer without loss of control of the polymerization. In addition, terminal functionality remains high, indicating adequate reaction conditions and a high rate of polymerization.

Keywords: O-ATRP. Polymers. Polymerization. Modeling. Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Mecanismo reacional genérico de um processo ATRP tradicional.	19
Figura 3.1 – Polimerização do MMA.	23
Figura 3.2 – ATRP reversa.	35
Figura 3.3 – Reagentes adicionados à reação AGET ATRP.	36
Figura 3.4 – Esquema do mecanismo eATRP.	38
Figura 3.5 – ATRP fotoinduzida.	39
Figura 3.6 – Mecanismo reacional genérico de um processo O-ATRP.	41
Figura 3.7 – Estruturas gerais dos fotocatalisadores que operam no modo de ativação oxidante.	42
Figura 3.8 – Síntese de polímeros hiper-ramificados.	45
Figura 3.9 – Síntese de poli(metacrilato de metila) e polilactona por meio de polimerizações controladas sob a luz solar.	46
Figura 3.10 – Síntese de copolímeros em blocos utilizando PET-RAFT e O-ATRP catalisada por PhenN-CF ₃	46
Figura 3.11 – Representação da síntese de polímero hiper-ramificado utilizando O-ATRP. ..	47
Figura 4.1 – Fluxograma simplificado da metodologia proposta neste trabalho.	51
Figura 5.1 – Comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	68
Figura 5.2 – Comparação do efeito da constante de fotoexcitação do catalisador (k_r), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	70

Figura 5.3 – Comparação do efeito da constante de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,i}$), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	73
Figura 5.4 – Comparação do efeito da constante de iniciação (k_{in}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	75
Figura 5.5 – Comparação do efeito da constante de propagação (k_p), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	77
Figura 5.6 – Comparação do efeito da constante de equilíbrio (K_{eq}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	79
Figura 5.7 – Comparação do efeito da constante de transferência de cadeia ($k_{tr,M}$), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	82
Figura 5.8 – Comparação do efeito da constante de terminação entre radicais primários (k_{t0}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	84
Figura 5.9 – Comparação do efeito da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação (k_{t1}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	85
Figura 5.10 – Comparação do efeito da constante de terminação por combinação (k_{tc}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	87
Figura 5.11 – Comparação do efeito da constante de terminação por desproporcionamento (k_{td}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	88

Figura 5.12 – Comparação do efeito da constante de decaimento do catalisador (k_{dc}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	90
Figura 5.13 – Comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais utilizando as adaptações pertinentes, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	96
Figura 5.14 – Análise do efeito da proporção de iniciador nos resultados da simulação, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão e (D) EGF em função da conversão.	98
Figura 5.15 – Análise do efeito da proporção de catalisador nos resultados da simulação, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão e (D) EGF em função da conversão.	100
Figura 5.16 – Comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais variando a proporção de iniciador, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Propriedades do PMMA.	24
Tabela 3.2 – Nomenclatura e estrutura química de alguns iniciadores.	31
Tabela 3.3 – Nomenclatura e estrutura química de alguns ligantes.	33
Tabela 3.4 – Fotocalisadores via oxidativa utilizados na O-ATRP.....	42
Tabela 3.5 – Publicações das variações da ATRP.....	48
Tabela 4.1 – Significado físico dos momentos de ordem “zero” e “um”.....	58
Tabela 4.2 – Momentos de ordem “zero”.....	60
Tabela 4.3 – Momentos de ordem “um”.....	60
Tabela 4.4 – Momentos de ordem “dois”.....	61
Tabela 4.5 – Moléculas pequenas.....	61
Tabela 5.1 – Valores dos coeficientes cinéticos do mecanismo O-ATRP para a polimerização de metacrilato de metila.....	67
Tabela 5.2 – Análise completa dos parâmetros que apresentaram pouca influência no processo.	93
Tabela 5.3 – Valores finais dos coeficientes cinéticos do mecanismo O-ATRP para a polimerização de metacrilato de metila.	94

LISTA DE SIGLAS

AGET – Activator generated by electron transfer (ativadores gerados por transferência de elétron).

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).

eATRP – Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (polimerização radicalar via transferência de átomo eletroquímica).

EGF – End group functional (fração de grupos funcionais).

ICAR – Initiators for continuous activator regeneration (iniciadores para uma contínua regeneração de ativadores).

LRP – Living radical polymerization (polimerização radicalar viva).

MWD – Molecular weight distribution (distribuição de massas molares).

NMP – Nitroxide mediated polymerization (polimerização mediada por nitróxidos).

O-ATRP – Organocatalyzed atom-transfer radical polymerization (polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada).

PHOTOATRP – 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).

SARA – Supplemental activator and reducing agent (ativador suplementar e agente redutor).

NOMENCLATURA

Cat	Catalisador.
$\mathbb{D}$	Dispersidade.
I	Iniciador.
k_r	Constante cinética de ativação por fotoexcitação do catalisador.
$k_{r,l}$	Constante cinética de geração de radicais fotoquímicos.
k_a	Constante cinética de ativação das cadeias poliméricas em propagação.
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.
$k_{tr,M}$	Constante cinética de transferência de cadeia.
k_t	Constante cinética de terminação.
k_{t0}	Constante cinética de terminação entre radicais primários.
k_{t1}	Constante cinética de terminação entre o radical primário e o radical em propagação.
k_{tc}	Constante cinética de terminação via combinação.
k_{td}	Constante cinética de terminação via desproporcionamento.
k_{dc}	Constante cinética de decaimento do catalisador.
K_{eq}	Constante de equilíbrio do processo ATRP.
RX	Derivado halogenado (iniciador).
MW_M	Massa molar do monômero.

$\bar{M}_n$	Massa molar média numérica.
$\bar{M}_w$	Massa molar média ponderal.
M	Monômero.
$[M]$	Concentração de monômero.
$[M]_0$	Concentração inicial de monômero.
N	Comprimento da cadeia.
PC	Catalisador orgânico.
P_nX	Polímero dormente.
P_n^*	Radical polimérico em propagação.
T	Agente de transferência de cadeia.
X	Halogênio.
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 morto.
τ_1	Momento de ordem “um” para polímero morto.
τ_2	Momento de ordem “dois” para polímero morto.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 OBJETIVOS.....	22
2.1 OBJETIVO GERAL	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 CARACTERÍSTICA DO POLI(METACRILATO DE METILA).....	23
3.2 TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO	25
3.3 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR (RP).....	26
3.3.1 Iniciação	26
3.3.2 Propagação	26
3.3.3 Transferência de cadeia.....	27
3.3.4 Terminação.....	27
3.4 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA (CRP).....	28
3.5 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP) .	29
3.5.1 O mecanismo da ATRP tradicional (“normal”)	29
3.5.2 Os componentes da ATRP	30
3.5.3 A constante de equilíbrio da ATRP.....	34
3.6 ATRP REVERSA	35
3.7 ATRP REVERSA SIMULTÂNEA E NORMAL AGET.....	36
3.8 ARGET, ICAR E SARA ATRP	37
3.9 eATRP	38
3.10 FOTOATRP.....	39
3.11 O-ATRP OU ATRP LIVRE DE METAL	40
3.11.1 Tipos de catalisadores utilizados em O-ATRP	43

3.11.2 Aplicações da O-ATRP	44
3.12 PUBLICAÇÕES RELEVANTES SOBRE A MODELAGEM DAS VARIAÇÕES DA ATRP	47
4 METODOLOGIA.....	51
4.1 REAÇÕES FUNDAMENTAIS DA O-ATRP	52
4.2 BALANÇO DE MASSA	54
4.3 MÉTODO DOS MOMENTOS	56
4.3.1 Sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's)	59
4.4 OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES MÉDIAS E CONVERSÃO DE MONÔMERO	62
4.5 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM DESENVOLVIDA.....	64
4.6 SIMULAÇÃO E ANÁLISE PARAMÉTRICA	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM DESENVOLVIDA.....	67
5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA	70
5.2.1 Efeito da constante de fotoexcitação do catalisador ($k_r = 0,40 \text{ s}^{-1}$)	70
5.2.2 Efeito da constante de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,l} = 3,90 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	72
5.2.3 Efeito da constante de iniciação ($k_{in} = 1,60 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	74
5.2.4 Efeito da constante de propagação ($k_p = 3,20 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).....	77
5.2.5 Efeito da constante de equilíbrio ($K_{eq} = 1,18$).....	79
5.2.6 Efeito da constante de transferência de cadeia ($k_{tr,M} = 1,70 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).....	82
5.2.7 Efeito da constante de terminação entre radicais primários ($k_{t0} = 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)...	84
5.2.8 Efeito da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação ($k_{t1} = 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).....	85
5.2.9 Efeito da constante de terminação por combinação ($k_{tc} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	87
5.2.10 Efeito da constante de terminação por desproporcionamento ($k_{td} = 4,70 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	88

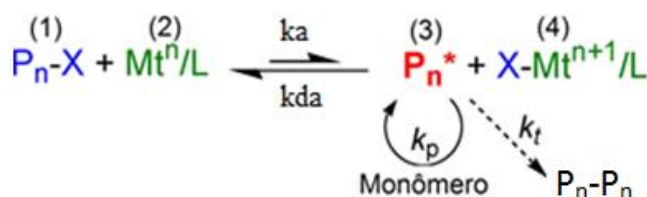
5.2.11 Efeito da constante de decaimento do catalisador ($k_{dc} = 2,20 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$).....	90
5.3 ANÁLISE DO NEGLIGENCIAMENTO DE PARÂMETROS QUE APRESENTARAM POUCA INFLUÊNCIA NO PROCESSO.....	92
5.4 EFEITO DA PROPORÇÃO DE REAGENTES	94
5.4.1 Efeito da proporção de iniciador	97
5.4.2 Efeito da proporção de catalisador	100
5.4.3 Validação do modelo utilizando dados experimentais.....	101
6 CONCLUSÕES	105
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	108
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos vinte anos, a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP), representada pela sua forma tradicional na Figura 1.1, consolidou-se como a principal e mais poderosa técnica de polimerização controlada (FANTIN *et al.*, 2016). O perfeito controle do equilíbrio entre as espécies dormentes (1) e a propagação de radicais ativos (3) faz com que a concentração desses permaneça baixa durante a polimerização, minimizando a taxa de terminação bimolecular (k_t) para alcançar o crescimento controlado da cadeia polimérica (THERIOT *et al.*, 2016).

A ATRP baseia-se em um processo de transferência eletrônica, no qual envolve uma transferência reversível de um átomo de halogênio proveniente de uma espécie dormente ($P_n - X$) para um complexo de metal de transição (Mt^n/L), resultando na formação de radicais de propagação (P_n^*) e de um complexo metálico no estado de oxidação mais elevado, ou seja, $X - Mt^{n+1}/L$. As cadeias poliméricas crescem pela adição de monômeros aos radicais gerados de forma intermitente, com a constante de propagação (k_p). Os radicais reagem reversivelmente com os complexos de metal oxidado, em uma reação de desativação, para reformar espécies dormentes e o complexo de metal de transição no estado de oxidação inferior, ou seja, o ativador é reformado (MATYJASZEWSKI, 2018). A constante de ativação do processo ATRP é representada por k_a enquanto que a constante de desativação é representada por k_{da} . O princípio da ATRP, e de todas as polimerizações radicalares controladas, é estabelecer um equilíbrio dinâmico entre as extremidades da cadeia ativa e dormente (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).

Figura 1.1 – Mecanismo reacional genérico de um processo ATRP tradicional.



Fonte: Adaptado de Matyjaszewski (2018).

A ATRP baseou-se historicamente em catalisadores de metal de transição (2) (por exemplo, CuBr, CuCl e FeBr₂) para mediar este equilíbrio e polimerizar monômeros com funcionalidade diversificada, viabilizando a síntese de macromoléculas com massas molares controladas, baixa dispersidade ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$), composição química definida e arquitetura complexa (MATYJASZEWSKI; TSAREVSKY, 2014). Desta forma, a ATRP permitiu a produção de uma ampla gama de polímeros com funcionalidades personalizadas para aplicações de alto valor (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007). Por exemplo, os polímeros sintetizados foram utilizados em aplicações ambientais (OH; SIEGWART; MATYJASZEWSKI, 2007) e na área médica (LANGER; TIRRELL, 2004; SIEGWART; OH; MATYJASZEWSKI, 2012).

O grande inconveniente da ATRP tradicional reside no fato de que o catalisador de metal de transição disperso no polímero impede as suas aplicações biomédicas e eletrônicas (TSAREVSKY; MATYJASZEWSKI, 2007). Apesar dos avanços significativos na redução da concentração de catalisador, descritos por Matyjaszewski *et al.* (2006), e nos avanços nos processos de purificação, a recente técnica O-ATRP (polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada) se tornou uma alternativa para contornar a necessidade de remoção de metal e consequente redução do custo do processo global (THERIOT *et al.*, 2016).

Theriot e colaboradores (2016) mostraram que a síntese de polímeros utilizando catalisadores orgânicos ativados por luz visível (PCs) apresenta a mesma precisão da ATRP tradicional. Além disso, a utilização de catalisadores orgânicos reduz as preocupações de toxicidade e interferências com sistemas eletrônicos, eliminando a grande limitação da ATRP.

Estudos recentes têm se concentrado no desenvolvimento de novos catalisadores e várias questões que estão intimamente relacionadas com a circulação sob condições específicas ainda não são claras:

- (1) Como a proporção de reagentes influencia a cinética de polimerização e controle da polimerização?
- (2) Quais etapas do mecanismo reacional (identificadas por meio da variação dos parâmetros cinéticos) influenciam mais o processo?
- (3) Como melhorar o controle da polimerização?

Diante disto, uma visão sistemática sobre a cinética da polimerização foi necessária e de grande importância para o avanço no desenvolvimento desta importante técnica de

polimerização controlada. A metodologia baseada em modelos é uma estratégia muito eficaz nos estudos de cinética de polimerização, pois permite uma análise de baixo custo, rápida e versátil, incluindo o estudo do mecanismo, a simulação do processo e previsão de resultados de propriedades, como massas molares e dispersidade.

Diversos trabalhos estão disponíveis descrevendo a obtenção de modelos matemáticos para prever as propriedades de polímeros para ATRP convencional (VIEIRA *et al.*, 2013; ZHU, 1999), ICAR-ATRP (iniciadores para uma contínua regeneração de ativadores) (PORRAS *et al.*, 2013), ARGET-ATRP (ativadores regenerados por transferência de elétron) (PRETURLAN; VIEIRA; LONA, 2016) e RAFT-ATRP (polimerização via adição-fragmentação reversível) (HERNÁNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2010). Em detrimento da recente divulgação da O-ATRP e pelo fato de haver algumas mudanças significativas em seu mecanismo reacional, os modelos citados não podem ser estendidos a essa.

Diante disto, um trabalho recente propôs uma modelagem para simular o processo (GUO; LUO, 2018). Porém, ainda há necessidade de estudos aprofundados para responder às questões associadas às melhores condições reacionais de síntese de polímeros utilizando este novo processo. Além disso, o modelo apresentando não mostrou uma boa reprodutibilidade dos experimentos, sendo que este poderia ser simplificado ou até melhor ajustado aos dados experimentais.

Neste contexto, a presente dissertação de mestrado fornece um estudo e adaptação de uma modelagem baseada no método de momentos para realizar uma simulação completa do processo de polimerização O-ATRP de um polímero de grande apelo comercial: o poli(metacrilato de metila). A inovação está na descrição precisa do mecanismo detalhado deste novo processo, com a compreensão do papel de cada parâmetro cinético no controle da massa molar e dispersidade do polímero sintetizado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo é compreender o novo processo de polimerização controlada, O-ATRP, utilizando uma modelagem matemática para avaliação da cinética do processo e propriedades do poli(metacrilato de metila) (PMMA) sintetizado por esta técnica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar uma modelagem matemática capaz de prever o perfil de concentração de todas as espécies químicas do processo O-ATRP genérico, juntamente com massas molares e dispersidade dos polímeros produzidos.
- Validar e adaptar a modelagem escolhida, por meio de dados de conversão de monômero, massa molar e dispersidade na polimerização de metacrilato de metila, disponível na literatura.
- Compreender o efeito das reações relacionadas ao sistema sobre a cinética da polimerização e as propriedades (massa molar e dispersidade), a partir das simulações.
- Avaliar o efeito das condições reacionais (proporção de reagentes) sobre a cinética, propriedades médias e funcionalidade terminal do PMMA.
- Identificar as condições reacionais que possibilitariam melhorias de propriedades dos polímeros sintetizados via O-ATRP.

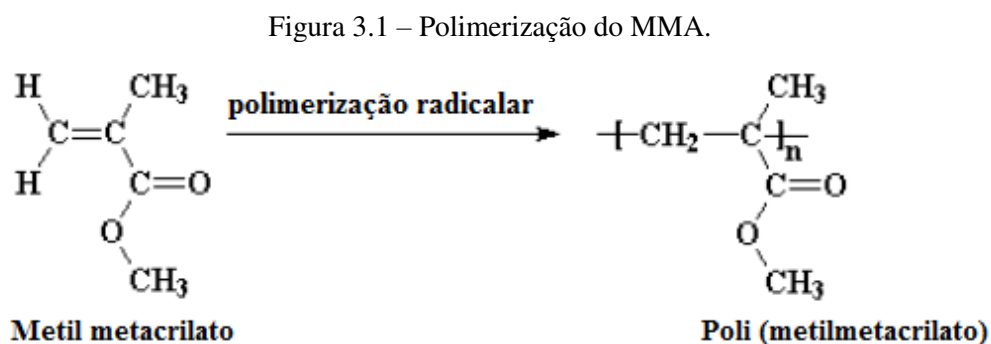
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERÍSTICA DO POLI(METACRILATO DE METILA)

O poli(metacrilato de metila) ou poli(metil metacrilato) (PMMA) $(C_5O_2H_8)_n$ é um polímero sintético, proveniente da família dos acrilatos. É formado a partir da polimerização radicalar do monômero metacrilato de metila, conforme ilustrado na Figura 3.1. O PMMA foi descoberto no início da década de 30 pelos químicos britânicos Rowland Hill e John Crawford (LACROIX, 2007).

O PMMA é um termoplástico transparente, e é amplamente utilizado como um substituto para o vidro inorgânico, pois apresenta alta resistência ao impacto, é leve, resistente à quebra e produtos químicos. Exibe condições favoráveis de processamento e possui excelente estabilidade dimensional devido às cadeias rígidas do polímero (DEMIR *et al.*, 2006; ODIAN, 2004).

A presença do grupo metila (CH_3) na estrutura do polímero evita que este se feche de forma cristalina e que gire livremente em torno das ligações C-C, sendo assim, completamente amorfo. O PMMA pode ser obtido utilizando-se diferentes sistemas de polimerização, são elas: massa, solução, suspensão ou emulsão (ALI; KARIM; BUANG, 2015; ODIAN, 2004).



Fonte: Adaptado de Lacroix (2007).

O PMMA possui alta resistência à exposição solar, pois apresenta uma pequena variação sob o efeito da radiação ultravioleta. Este polímero apresenta uma estabilidade térmica satisfatória para aplicações do dia a dia, podendo suportar temperaturas desde -70 °C até 100 °C sem impactos em sua estrutura. Possui também ótimas propriedades ópticas e um bom grau de compatibilidade com o tecido humano, sendo bastante utilizado como biomaterial (HARPER; PETRIE, 2003). A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades deste polímero.

Tabela 3.1 – Propriedades do PMMA.

Propriedade	PMMA
Cor	Incolor
Densidade (g/cm ³)	1,18
Temperatura do ponto de fusão (°C)	220-240
Temperatura de transição vítrea (°C)	100-130

Fonte: Adaptado de Ali; Karim; Buang (2015).

Alguns pesquisadores estudaram a solubilidade do PMMA em doze diferentes solventes orgânicos, a fim de revelar a possível correlação entre as características físico-químicas dos solventes e a taxa de dissolução do polímero nos mesmos. Foi utilizada uma faixa de temperatura de 30-70 °C e os seguintes solventes: benzeno, tolueno, o-xileno, m-xileno, triclorometano, tricloroetileno, 1,4-dioxano, ciclohexanona, acetofenona, acetato de etila, pentil acetato e dimetila formamida. A partir dos resultados, verificou-se que não há correlação direta entre a taxa de dissolução e a estrutura dos solventes. O tricloroetileno foi considerado o melhor solvente para o PMMA, enquanto o triclorometano o pior. No entanto, certificou-se que o tetrahidrofurano (THF) era capaz de dissolver o PMMA à temperatura ambiente mais rapidamente que a maioria dos doze solventes orgânicos utilizados (EVCHUK *et al.*, 2005).

O PMMA possui diversas aplicações, na área médica tem sido utilizado como próteses e suportes em tecidos. Este polímero também é utilizado como implantes em aplicações ortopédicas, devido à sua boa natureza bioativa e de biocompatibilidade, quando utilizado como cimento ósseo na substituição de tecidos duros. Entre os materiais poliméricos, o PMMA é o mais empregado na reconstrução de defeitos de ossos cranianos (SHANMUGASUNDAR *et al.*, 2019; SOCOL *et al.*, 2010).

Este polímero tem sido utilizado na área de aplicações biomédicas, envolvendo a preparação de cimentos ósseos para liberação de fármacos e cranioplastia. As qualidades deste polímero, que contribuíram para essas aplicações são: baixa toxicidade, menor custo, fácil processabilidade, compatibilidade, reações inflamatórias mínimas com tecidos e maior resistência à fratura, principalmente quando utilizado em cranioplastia (ALI; KARIM; BUANG, 2015).

O PMMA também tem sido utilizado para ampliar as aplicações de quitosana em vários campos que incluem aplicações biomédicas e farmacêuticas. Amer e colaboradores relataram o sucesso de um enxerto de PMMA em quitosana, e os resultados indicaram um aumento nas propriedades mecânicas (AMER; AHMED; ABBAS, 2014).

Já para as aplicações ópticas, o PMMA é bastante promissor em virtude de seu índice de refração, boa resistência à luz ultravioleta, durabilidade química e boa propriedade mecânica (ALI; KARIM; BUANG, 2015).

3.2 TIPOS DE POLIMERIZAÇÃO

Há dois tipos de polimerização, via adição (poliadição) e via condensação (policondensação). Na poliadição, monômeros são adicionados à cadeia de polímero em crescimento um por vez, sem a perda de uma molécula pequena. A unidade de repetição de um polímero de adição tem a mesma composição que o monômero (FERNANDES; LONA, 2004; ODIAN, 2004).

A policondensação ocorre quando o polímero é formado por uma reação orgânica de condensação de grupos funcionais, sendo formada uma molécula pequena como subproduto.

A polimerização apenas ocorre se as moléculas forem ao menos bifuncionais (diol, diálcool, diácido, etc) (FERNANDES; LONA, 2004).

3.3 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR (RP)

O processo de polimerização via radical livre ou polimerização radicalar, é um dos tipos mais comuns e úteis de reação para a produção de polímeros (classificada dentro das poliadições). Suas principais etapas são: iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação.

3.3.1 Iniciação

Na iniciação ocorrem duas etapas, a decomposição do iniciador (I) formando dois ou mais radicais livres ($R_{in}^{\bullet}$) (Equação 3.1), estes radicais irão reagir com as moléculas de monômeros (M) presentes no meio iniciando a cadeia polimérica ($R_r^{\bullet}$) (Equação 3.2) (FERNANDES; LONA, 2004).



3.3.2 Propagação

Os radicais primários ($R_r^{\bullet}$) gerados pela decomposição do iniciador continuam a reagir com os monômeros para produzir radicais primários de propagação, promovendo o crescimento das cadeias, conforme a Equação 3.3 (FERNANDES; LONA, 2004; YAMADA; ZETTERLUND, 2002).



3.3.3 Transferência de cadeia

A transferência de cadeia é a reação de um radical primário ($R_r^\bullet$) com um agente de transferência (T) (monômero, iniciador, solvente, impureza, etc) para gerar um polímero morto (P_r) e um pequeno radical ($T^\bullet$), como apresentado na Equação 3.4. Este pequeno radical pode reiniciar a polimerização (Equação 3.5) (YAMADA; ZETTERLUND, 2002).



3.3.4 Terminação

A terminação refere-se à reação bimolecular de propagação de radicais que leva a formação de polímeros “mortos”. Há dois tipos de terminação, por combinação (Equação 3.6) ou por desproporcionamento (Equação 3.7) (YAMADA; ZETTERLUND, 2002). O resultado da terminação por combinação é a formação de uma única molécula de polímero (P_{r+s}), enquanto que na terminação por desproporcionamento o resultado é a formação de duas moléculas de polímeros ($P_r + P_s$) (FERNANDES; LONA, 2004).



3.4 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR CONTROLADA (CRP)

Também chamada de polimerização viva, permite a síntese de copolímeros em bloco por adição sequencial de monômeros, mas não fornece necessariamente polímeros com controle de massa molar (MW) e estreita distribuição de massas molares (MWD). Os pré-requisitos para atingir estes controles são: o iniciador deve ser consumido nos estágios iniciais de polimerização e a troca entre espécies deve ser tão rápida quanto à propagação. Caso estes pré-requisitos forem alcançados obtém-se uma polimerização radicalar controlada, permitindo o controle sobre a arquitetura da cadeia. As CRP possuem baixas taxas de terminação, fazendo com que o crescimento das cadeias seja uniforme. Com isso, todas as cadeias crescem ao mesmo tempo, diminuindo a dispersidade (MATYJASZEWSKI, 2002).

A maioria das polimerizações radicalares controladas consistem no uso de espécies (controladores) que reagem reversivelmente com os (macro) radicais formados, geram-se então espécies dormentes relativamente estáveis em equilíbrio com os radicais. O resultado desse equilíbrio é o crescimento concomitante de todas as cadeias, que praticamente não sofrem terminação, pois a concentração de controladores é muito maior que a de radicais (BRAUNECKER; MATYJASZEWSKI, 2007). Existem três diferentes mecanismos para a polimerização radicalar controlada, são elas:

- Polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP).
- Polimerização radicalar por transferência de cadeia reversível via adição-fragmentação (RAFT).
- Polimerização radicalar mediada por radicais nitróxidos (NMP).

A primeira baseia-se na clivagem homolítica reversível de extremidades de cadeias dormentes para formar uma extremidade de cadeia radicalar e um radical estável que não pode iniciar a polimerização. A segunda classe baseia-se na complexação reversível das extremidades da cadeia ativa para formar radicais persistentes e o terceiro tipo fundamenta-se na transferência degenerativa bimolecular de um grupo terminal entre cadeias ativas e dormentes. Em cada uma dessas categorias, é necessário um metal ou um nitroxil para controlar a reatividade de uma extremidade da cadeia, que pode ser bastante cara. Além disso, cada uma

das técnicas acima mencionadas tende a ser específica para um tipo particular de monômero (GRESZTA; MARDARE; MATYJASZEWSKI, 1994).

Como o escopo deste trabalho fundamenta-se nos mecanismos da ATRP com foco na O-ATRP, uma breve seção será detalhada sobre este assunto.

3.5 POLIMERIZAÇÃO RADICALAR POR TRANSFERÊNCIA DE ÁTOMO (ATRP)

3.5.1 O mecanismo da ATRP tradicional (“normal”)

A polimerização radicalar por transferência de átomo foi desenvolvida por Wang e Matyjaszewski (1995). Considerada uma das técnicas mais bem sucedidas e robustas de CRP, tem sido utilizada para produzir muitos (co) polímeros funcionais com arquitetura definida (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001; WANG; MATYJASZEWSKI, 1995).

No mecanismo reacional da ATRP, as etapas de iniciação e propagação estão relacionadas. A etapa de iniciação (Equações 3.8 e 3.9) é constituída por duas reações: a ativação do iniciador (RX) que é realizada por meio da transferência reversível do átomo de halogênio para o catalisador no seu estado normal de oxidação (Mt^n/L). Há também a formação do radical primário ($R^\bullet$), que se juntará a um monômero (M), iniciando assim a propagação (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).



A etapa de propagação é apresentada nas Equações 3.10 e 3.11, na qual ocorre uma sequência de reações de ativação-desativação, fazendo com que as cadeias cresçam na mesma proporção e apresentem uma estreita distribuição de massa molar (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).



Ainda podem ocorrer reações de quebra, como transferência de cadeia (Equação 3.12) e terminações bi-moleculares (Equações 3.13 e 3.14). Porém é importante ressaltar que essas reações de quebra são desprezíveis.



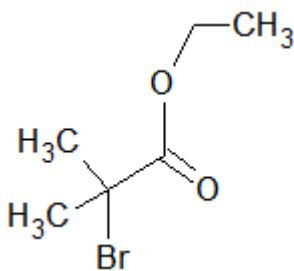
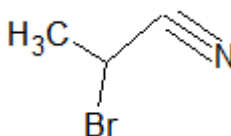
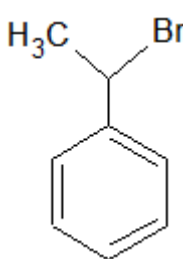
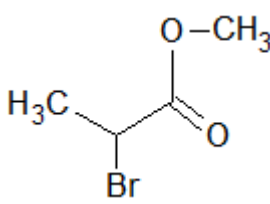
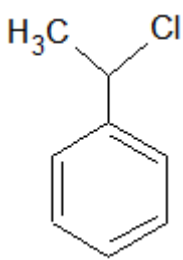
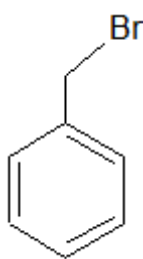
3.5.2 Os componentes da ATRP

A ATRP é composta por um monômero, por um iniciador com um (pseudo) halogênio transferível e por um catalisador, o qual é composto por uma espécie de metal de transição. Para uma ATRP bem-sucedida, outros fatores também devem ser levados em consideração, como o solvente e a temperatura (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001).

3.5.2.1 Iniciadores

O principal papel do iniciador é determinar o número de cadeias poliméricas em crescimento. Se a iniciação é rápida e a transferência e a terminação são insignificantes, então o número de cadeias de crescimento é constante e igual à concentração inicial do iniciador (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001).

Tabela 3.2 – Nomenclatura e estrutura química de alguns iniciadores.

Iniciador	Abreviação usual	Estrutura
2-bromo-2-metil propanoato de etila	EtBriB	
2-bromopropanonitrila	BrPN	
Bromofeniletano	PEBr	
2-bromo propanoato de metila	MBrP	
Clorofeniletano	PECl	
Bromometilbenzeno	BzBr	

O iniciador geralmente, mas nem sempre, deve ter uma estrutura homóloga ao grupo final do polímero correspondente. Além disso, o átomo de halogênio no iniciador e no complexo metálico deve corresponder um ao outro, mas, em alguns casos, isso não é necessário (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).

Os iniciadores utilizados são os haletos de alquila (RX) e as taxas de polimerização são de primeira ordem em relação à concentração de RX (WANG; MATYJASZEWSKI, 1995). A Tabela 3.2 apresenta alguns iniciadores e suas respectivas estruturas.

3.5.2.2 *Catalisadores*

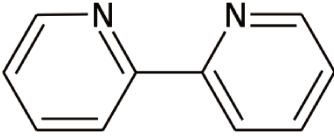
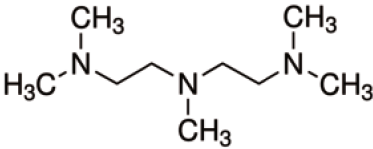
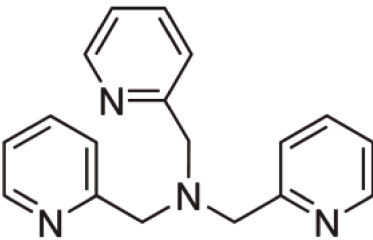
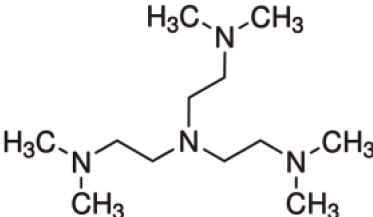
O catalisador é um dos componentes mais importantes da ATRP, pois determina a posição do equilíbrio de transferência de átomos e a dinâmica de troca entre as espécies dormentes e ativas (MATYJASZEWSKI; XIA, 2001).

Em geral, a taxa de polimerização é de primeira ordem em relação à concentração do catalisador, e as massas molares não dependem de sua concentração. Existem vários pré-requisitos para um catalisador de metal de transição eficiente. Primeiro, o complexo metálico deve ter um par redox de um elétron acessível para promover a transferência de átomos. O segundo requisito é que após a oxidação de um elétron, o número de oxidação do metal deve aumentar em uma unidade para acomodar um novo ligante. O terceiro requisito é que o catalisador deve mostrar seletividade para transferência de átomo, portanto, deve possuir uma baixa afinidade para radicais alquila e átomos de hidrogênio deste grupo. Por fim, o centro metálico não deve ser um ácido de Lewis forte (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).

3.5.2.3 *Ligantes*

Utilizam-se ligantes orgânicos para formar um complexo catalítico solúvel. Na Tabela 3.3 são apresentados os ligantes mais comuns utilizados no processo ATRP.

Tabela 3.3 – Nomenclatura e estrutura química de alguns ligantes.

Ligante	Abreviação usual	Estrutura
Bipiridina	Bpy	
N,N,N',N'',N'''-pentametildietilenotriamina	PMDETA	
Tris(2-piridilmetil)amina	TPMA	
Tris(2-dimetilaminoetil)amina	Me ₆ TREN	

3.5.3.4 Solventes

Particularmente, a ATRP é conduzida em massa, mas podem ser utilizados solventes, que são necessários quando o polímero é insolúvel no seu monômero. As polimerizações em solução são mais lentas comparadas às polimerizações em massa utilizando as mesmas quantidades de reagentes, isto ocorre devido às ordens de reação de cada componente (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).

3.5.3 A constante de equilíbrio da ATRP

A constante de equilíbrio ($K_{eq} = k_a/k_{da}$) determina a concentração de radicais e consequentemente as taxas de polimerização e terminação. K_{eq} depende do solvente, temperatura, monômero, iniciador e, principalmente do sistema catalítico. Geralmente, esta constante é muito pequena, mantendo uma baixa concentração de radicais e reduzindo as reações de terminação (MATYJASZEWSKI *et al.*, 2001; TANG; TSAREVSKY; MATYJASZEWSKI, 2006).

Existem dois métodos, em geral, para a determinação do valor de K_{eq} . Em primeiro lugar, a constante pode ser determinada a partir da cinética de polimerização, no qual um excesso da espécie $X - Cu^{II}$ é utilizado e a concentração de todas as outras espécies não pode mudar significativamente, uma vez que os valores de k_p são conhecidos. Estima-se K_{eq} pela Equação 3.15 (TANG; TSAREVSKY; MATYJASZEWSKI, 2006).

$$R_p = k_p[M][P^\bullet] = \frac{k_p K_{eq}[M][I]_0[Cu^I]}{[X-Cu^{II}]} \quad (3.15)$$

Alternativamente, a constante de equilíbrio pode ser estabelecida a partir da taxa de formação de radical persistente ou a partir da cinética de polimerização, de acordo com as Equações 3.16 e 3.17, propostas por Fischer (2001) e Goto e Fukuda (2004), respectivamente.

$$Y = (6k_t K_{eq}^2 [I]_0^2 [C]_0^2)^{1/3} t^{1/3} \quad (3.16)$$

$$R = \left(\frac{K_{eq}[I]_0[C]_0}{6k_t} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (3.17)$$

no qual I é o iniciador, C é o catalisador no estado normal de oxidação, R é o radical e Y é o catalisador no estado de oxidação elevado.

A polimerização radicalar viva/controlada, incluindo a ATRP, fornece três meios para o desenho macromolecular: a síntese de novos copolímeros estatísticos e segmentados pela adição controlada de monômeros, a síntese de polímeros funcionais finais por terminação seletiva das extremidades da cadeia com vários reagentes, e a síntese de polímeros com novas topologias utilizando iniciadores multifuncionais, macroiniciadores ou inibidores (PATTEN; MATYJASZEWSKI, 1998).

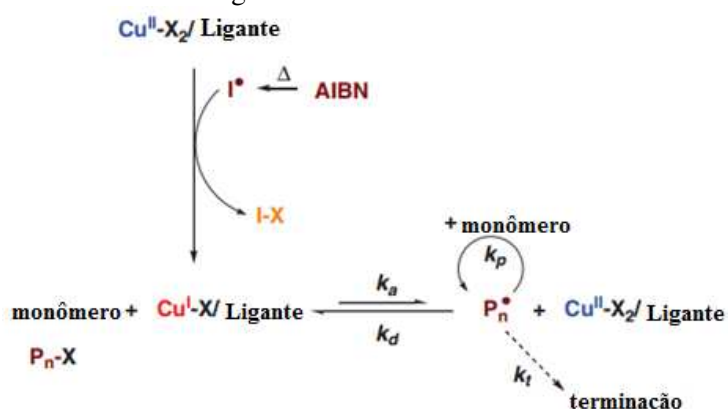
A terminação em qualquer polimerização radicalar é inevitável; no entanto, o ciclo de ativação-desativação na ATRP minimiza a terminação, criando uma baixa e constante concentração de extremidades de cadeia radicalar ativa de curta duração (PATTEN *et al.*, 1996).

3.6 ATRP REVERSA

Existem várias maneiras de configurar o equilíbrio da ATRP, em 1995, estabeleceu-se que o equilíbrio ATRP pode ser retratado de duas maneiras: ATRP tradicional e ATRP reversa (MATYJASZEWSKI, 2018).

A ATRP reversa está ilustrada no mecanismo da Figura 3.2, que se inicia pela adição do composto de metal de transição em seu estado de oxidação superior ($Mt^{n+1} - X_2$)/L, o qual é convertido para o ativador (Mt^n) por reação com um iniciador radicalar padrão, enquanto forma simultaneamente o iniciador da ATRP tradicional.

Figura 3.2 – ATRP reversa.



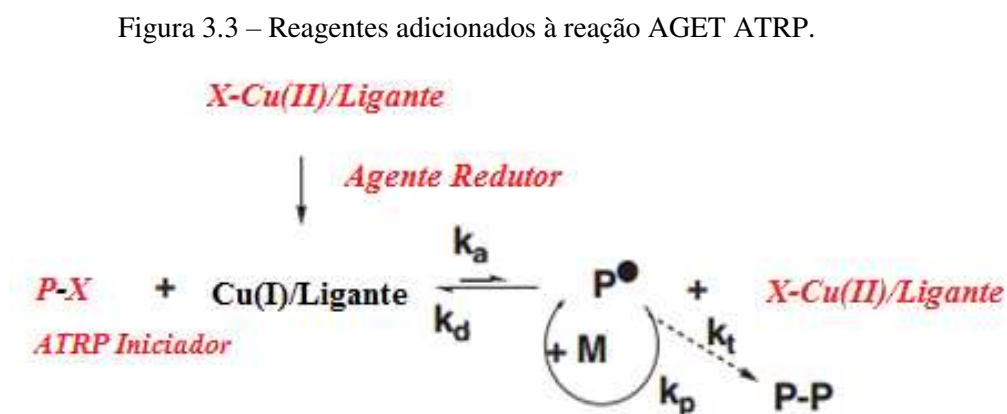
Fonte: Adaptado de Spanswick; Pike (2009).

3.7 ATRP REVERSA SIMULTÂNEA E NORMAL AGET

É um processo que utiliza a ATRP tradicional e reversa e foi desenvolvido para manusear complexos catalisadores mais ativos (GROMADA; MATYJASZEWSKI, 2001).

Neste procedimento, a maioria das cadeias em crescimento é iniciada a partir de moléculas do iniciador ATRP (haletos de alquila), enquanto um complexo de Cu^{II}/L , utilizado na concentração sub-estequiométrica é reduzido ao ativador pelo iniciador radicalar adicionado. Na ATRP reversa simultânea e normal AGET apenas os iniciadores ATRP são adicionados à reação, juntamente com o precursor do catalisador de estado de oxidação mais alto para um complexo ativo de catalisador (MATYJASZEWSKI, 2018). Uma fração do desativador adicionado é reduzida ao ativador pela adição de vários agentes redutores, incluindo Mt^0 , estes agentes redutores adicionados são selecionados de modo que reduzem o desativador ao ativador em uma reação que não gera radical e nem qualquer outra espécie iniciadora adicional (MATYJASZEWSKI *et al.*, 1997; MIN; GAO; MATYJASZEWSKI, 2006).

A Figura 3.3 apresenta o mecanismo deste processo no qual os reagentes inicialmente adicionados à reação AGET ATRP são identificados na cor vermelha.



Fonte: Adaptado de Gromada; Matyjaszewski (2001).

3.8 ARGET, ICAR E SARA ATRP

A técnica de regeneração do ativador por transferência de elétrons (ARGET ATRP) é considerada um procedimento “verde”, pois utiliza a quantidade de catalisador na ordem de ppm, na presença dos agente redutores apropriados (MIN; GAO; MATYJASZEWSKI, 2007).

Uma vez que os agentes redutores permitem iniciar a ATRP com as espécies Cu^{II} oxidativamente estáveis, o ciclo de redução/reativação tem como objetivo eliminar ar ou outras armadilhas no sistema (JAKUBOWSKI; MIN; MATYJASZEWSKI, 2006).

Outra vantagem deste procedimento é que há uma diminuição nas reações laterais induzidas pelo catalisador, sendo possível obter uma maior conversão em uma reação ATRP e obtenção de copolímeros com maior massa molar, mantendo também a funcionalidade final da cadeia (DONG; TANG; MATYJASZEWSKI, 2007; PIETRASIK; DONG; MATYJASZEWSKI, 2006; WANG *et al.*, 2013).

O método que utiliza iniciadores para a regeneração contínua do ativador (ICAR ATRP) poderia ser considerado como uma ARGET ATRP “reversa”. Neste método, uma fonte de radicais livres orgânicos é utilizada para regenerar continuamente o ativador Cu^I em uma concentração muito baixa. Nestes níveis de concentração, a remoção ou reciclagem do complexo de catalisador pode não ser necessária para algumas aplicações (MATYJASZEWSKI *et al.*, 2006).

De acordo com simulações computacionais, a taxa de polimerização em ICAR é regida pela taxa de decomposição do iniciador radicalar adicionado, enquanto que o grau de controle, a taxa de desativação e a estreita distribuição de massas molares (MWD) são controlados pela K_{eq} (KRYŚ; MATYJASZEWSKI, 2017).

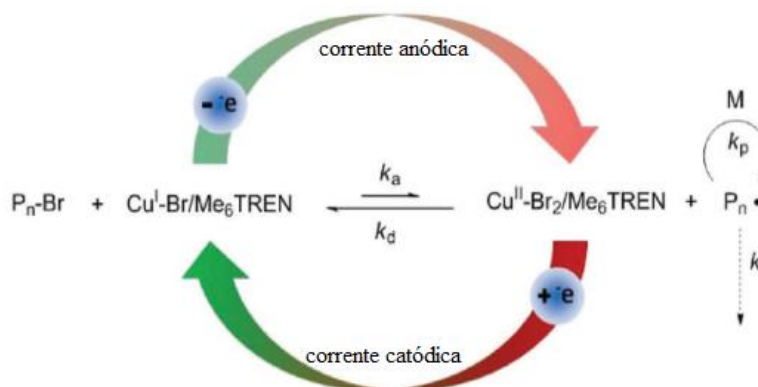
A técnica que utiliza ativador suplementar e agente redutor (SARA ATRP) ocorre quando o Cu^0 reage com haletos de alquila atuando como um ativador suplementar, embora a grande maioria dos haletos de alquila seja ativada por espécies de Cu^I . Outros metais de transição têm sido utilizados para reduzir a concentração do desativador em SARA ATRP, são eles: zinco metálico, magnésio, ferro e prata (WILLIAMS *et al.*, 2015; ZHANG; WANG;

MATYJASZEWSKI, 2011). Neste mecanismo a etapa de ativação envolve transferência eletrônica e há terminação de radicais (KONKOLEWICZ *et al.*, 2013).

3.9 eATRP

A eATRP foi desenvolvida para sintetizar polímeros bem definidos por meio da mediação da ATRP através da passagem de corrente (MAGENAU *et al.*, 2013). A Figura 3.4 representa o mecanismo ATRP via eletroquímica (eATRP), para controlar a relação de Cu^I/Cu^{II} e regeneração de ativadores.

Figura 3.4 – Esquema do mecanismo eATRP.



Fonte: Adaptado de Matyjaszewski (2018).

Uma fração dos complexos catalíticos $Cu^{II}Br_2/Me_6TREN$ pode ser eletroquimicamente reduzida para ativadores de $Cu^I Br/Me_6TREN$. Na ausência de transporte de massa, o potencial aplicado (E_{app}) define a taxa de polimerização (MAGENAU *et al.*, 2011). Um potencial mais negativo induz uma redução mais rápida de $Cu^{II}Br_2/Me_6TREN$ e maior razão ($Cu^I Br/Me_6TREN / Cu^{II} Br_2/Me_6TREN$), resultando em uma polimerização mais rápida. Este processo também permite o controle temporal do sistema, ligando ou desligando a corrente (MATYJASZEWSKI, 2018).

Uma das vantagens desta técnica é a capacidade de controlar a taxa de polimerização (R_p) pelo potencial elétrico aplicado, corrente ou carga total, utilizando níveis

de ppm de catalisadores e também remover espécies de metais de transição quando a polimerização cessar (MAGENAU *et al.*, 2013).

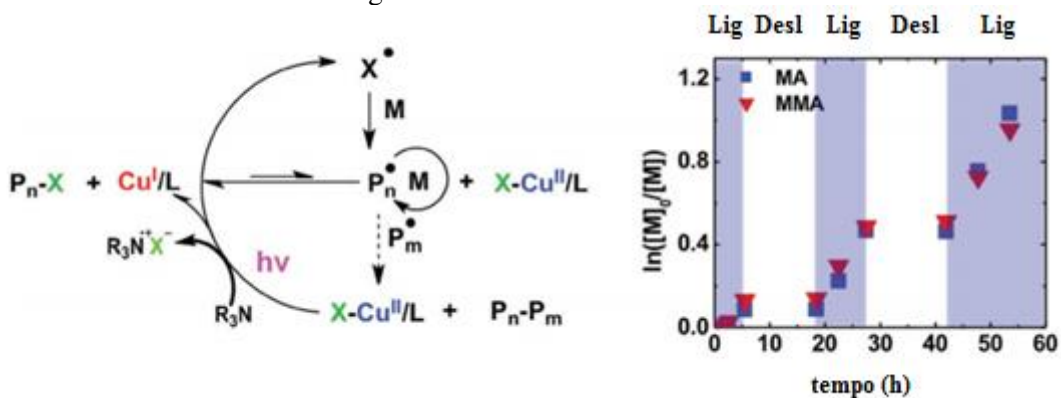
3.10 FOTOATRP

A aplicação da fotoquímica baseia-se principalmente na fotopolimerização, que requer um composto fotossensível que converte a energia da luz em energia química, levando à formação de espécies reativas capazes de iniciar a polimerização (YILMAZ; YAGCI, 2018).

A fotoATRP pode ser conduzida na presença de catalisador de metal ou não. Esta última e recente variação utiliza catalisadores orgânicos, sendo chamada O-ATRP (polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada). Um breve resumo será feito a seguir, porém, como o escopo deste trabalho fundamenta-se na O-ATRP, será detalhado como esta técnica ocorre, com o intuito de melhor fundamentar o desenvolvimento desta pesquisa.

Assim como em todas as variações da ATRP, na fotoinduzida (fotoATRP) ocorre extensão da cadeia e formação de copolímeros em bloco devido ao excelente controle sobre a polimerização. A principal diferença está no fato de que a reação pode ser interrompida ou iniciada ligando ou desligando a fonte de radiação, como apresentado na Figura 3.5 (KONKOLEWICZ *et al.*, 2012; RIBELLI *et al.*, 2014).

Figura 3.5 – ATRP fotoinduzida.



Fonte: Adaptado de Konkolewicz *et al.* (2012).

Neste esquema, a luz modifica os ativadores Cu^I permitindo o controle sobre a taxa de reação. Os complexos $X - Cu^{II}/L$ são reduzidos na presença de elétrons para transformar o catalisador para o estado original. As aminas são potenciais agentes redutores para este processo. Este método proporciona diversos parâmetros facilmente ajustáveis, por exemplo, corrente aplicada, potencial e carga total, para manipular taxas de polimerização por direcionamento seletivo de espécies catalíticas redox-ativas (DADASHI-SILAB; ATILLA TASDELEN; YAGCI, 2014; KONKOLEWICZ *et al.*, 2012; RIBELLI *et al.*, 2014).

A fotorredução pode ser realizada por irradiação direta do $X - Cu^{II}/L$ ou por uma via indireta, no qual um composto fotossensível adicional é necessário. Na irradiação direta ocorre transferência interna de elétrons, no qual os complexos $X - Cu^{II}/L$ são reduzidos. Já a irradiação indireta, considera uma transferência de elétrons de um sensibilizador de um estado excitado ou um radical fotogerado (YILMAZ; YAGCI, 2018).

3.11 O-ATRP OU ATRP LIVRE DE METAL

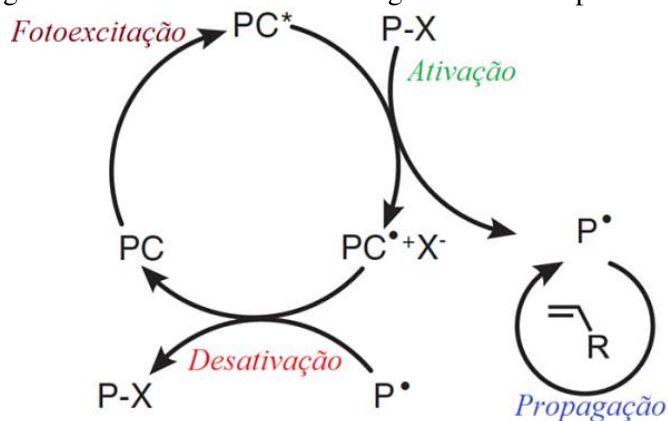
Embora a técnica O-ATRP ainda seja bem recente, diversas contribuições significativas já estão disponíveis, servindo de base para a ampliação do conhecimento na área. Por exemplo, o trabalho de Theriot *et al.* (2017) fornece uma compreensão do mecanismo reacional do processo, discute as várias classes de catalisadores, bem como as características únicas de cada uma e princípios de *design* obtidos a partir do desempenho desses catalisadores.

A primeira publicação sobre o tema utilizou 10-fenil-fenotiazina (Ph-PTZ) como PC para mediar o equilíbrio ATRP (THERIOT *et al.*, 2016). Posteriormente, outros compostos, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e carbazolas foram testados com sucesso em atividade catalítica sob luz visível (LIM *et al.*, 2017; RAMSEY *et al.*, 2017; THERIOT *et al.*, 2017). Além disso, destacam-se, também, compostos disponíveis a um baixo custo, como a benzofenona (ALLUSHI *et al.*, 2017).

A Figura 3.6 representa o mecanismo do processo O-ATRP. Nessa Figura, encontram-se representadas as três formas possíveis do catalisador orgânico durante a polimerização: o estado fundamental (PC), o estado catalítico (PC*) e o estado oxidado (PC⁺⁺). Estas diferentes formas de catalisadores estão em equilíbrio competitivo: o catalisador no estado

fundamental (PC) é ativado através do efeito de fotoexcitação; o catalisador no estado excitado (PC^*) transforma-se em cátion ($PC^{\bullet+}$) ou retorna para o estado fundamental (PC) pelo decaimento do catalisador; o catalisador catiônico radical ($PC^{\bullet+}$) também pode ser convertido para o estado fundamental (PC), se reduzido por espécies radicalares. A circulação das diferentes formas de catalisadores desempenha um papel crítico na mediação de sistemas O-ATRP.

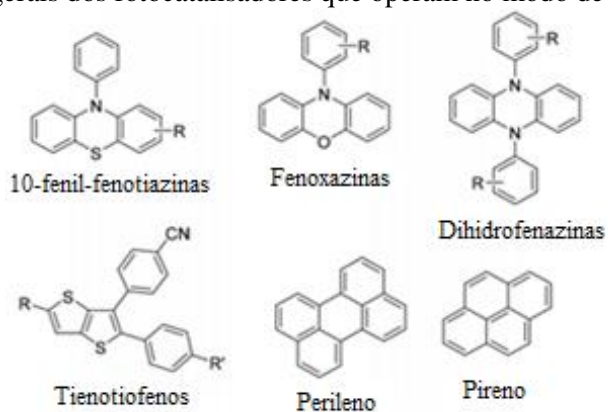
Figura 3.6 – Mecanismo reacional genérico de um processo O-ATRP.



Fonte: Adaptado de Theriot *et al.* (2017).

Considerando cada passo envolvido no mecanismo O-ATRP, as propriedades químicas e fotofísicas podem ser determinadas. Na O-ATRP oxidativa, o catalisador sofre fotoexcitação para um estado excitado, que pode ser executada com uma variedade de comprimentos de onda de luz. No entanto, a fotoexcitação utilizando luz UV pode levar a reações colaterais que complicam a síntese de polímeros. Sendo assim, é preferível que um PC absorva no visível, possuindo um comprimento de onda de absorbância máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) na região visível. O PC deve possuir uma vida útil longa do estado excitado e estar reduzido no estado oxidado para efetuar a reação de transferência de elétrons necessária para a ativação do polímero (THERIOT *et al.*, 2017). A Figura 3.7 apresenta as estruturas dos fotocatalisadores oxidantes que podem ativar a O-ATRP.

Figura 3.7 – Estruturas gerais dos fotocatalisadores que operam no modo de ativação oxidante.



Fonte: Adaptado de Yilmaz; Yagci (2018).

Alguns fotocatalisadores via ativação oxidativa são apresentados na Tabela 3.4, juntamente com suas respectivas fontes de irradiação, dispersidade e eficiência do iniciador que podem ser alcançadas. A dispersidade ($\bar{D}$) e a eficiência do iniciador (I^*) foram calculados com base nas polimerizações de metacrilato de metila.

Tabela 3.4 – Fotocalisadores via oxidativa utilizados na O-ATRP.

Fotocatalisador	Fonte de irradiação	Dispersidade e eficiência do iniciador
Fenotiazinas	Luz ultravioleta ou visível	Baixa $\bar{D}$
		Alta I^*
Fenoxazinas	Luz ultravioleta ou LED visível	Baixa $\bar{D}$
		Alta I^*
Dihidrofenzinas	Luz solar ou LED branco	Baixa $\bar{D}$
		Alta I^*
Tienotiofenos	Luz ultravioleta	Baixa $\bar{D}$
		Baixa I^*
Perileno	Luz solar ou LED branco	Baixa $\bar{D}$
		Baixa I^*
Pireno	Luz ultravioleta	Baixa $\bar{D}$
		Baixa I^*

Fonte: Adaptado de YILMAZ; YAGCI (2018).

3.11.1 Tipos de catalisadores utilizados em O-ATRP

3.11.1.1 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos consistem em múltiplos anéis aromáticos conjugados compostos apenas de carbono e hidrogênio. Embora suas propriedades variem com a massa molar, eles são excelentes absorvedores de luz que exibem uma forte fluorescência e também possuem a capacidade de manipular a energia fotônica (HERRMANN; MULLEN, 2006).

Alguns compostos desta classe, como o perileno também foram utilizados como fotocatalisadores e fotoiniciadores para polimerizações catiônicas e via radicais livres convencionais (TEHFE *et al.*, 2012). Os derivados de perileno possuem absorções sintonizáveis em todas as regiões visíveis e de infravermelho, portanto foram reconhecidos como redutores fortes do estado oxidado em relação a outros corantes orgânicos (AVLASEVICH; LI; MÜLLEN, 2010; HUANG; BARLOW; MARDER, 2011).

A utilização de metacrilato de metila e acrilato de butila como monômeros demonstrativos e alguns compostos pertencentes a esta classe de fotocatalisadores, possibilitou a síntese de polímeros com baixa dispersidade. Estes foram sintetizados sob irradiação de luz branca, apresentando baixas eficiências do iniciador (ALLUSHI *et al.*, 2016).

3.11.1.2 Fenotiazinas

A fenotiazina pode ser oxidada com relativa facilidade para formar um cátion radical, cujo sal é estável o suficiente para ser isolado. As fenotiazinas também foram aplicadas na polimerização catiônica, polimerização RAFT e na síntese de polímeros conjugados com arquitetura doador-receptor (CHEN; MACLEOD; JOHNSON, 2015; JENEKHE; LU; ALAM, 2001).

A 10-fenil-fenotiazina, juntamente com outros derivados da fenotiazina, foi utilizada na O-ATRP do MMA sob irradiação 380 nm para fornecer polímeros de baixa dispersidade e alta eficiência do iniciador (PAN *et al.*, 2016; TREAT *et al.*, 2014).

3.11.1.3 Fenoxazinas

As fenoxazinas apresentam forte emissão em luz visível. Diversas fenoxazinas foram substituídas por N-aril e então sintetizadas para uso como catalisador orgânico. Verificou-se que as fenoxazinas que possuíam substituinte naftila foram capazes de sintetizar PMMA de maneira controlada, como evidenciado por um crescimento linear de polímero. O resultado foi uma baixa dispersidade e uma alta eficiência do iniciador (SUN *et al.*, 2013).

3.11.1.4 Carbazolas

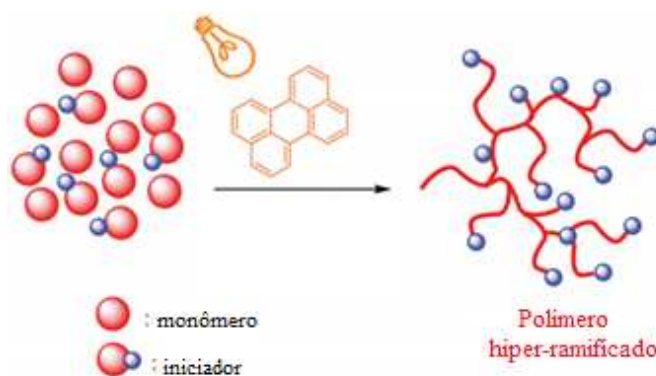
A carbazola e seus derivados têm características de absorção no espectro visível. A carbazola mediou a polimerização de MMA e esta foi feita sob irradiação de luz azul. O fotocontrole foi demonstrado com experimentos de irradiação “on-off”. Dois outros derivados da carbazola, 9-fenilcarbazola e 4,4'-bis (N-carbazolil) bifenil, também foram empregados como catalisadores de O-ATRP, produzindo polímeros com alta dispersidade (HUANG *et al.*, 2017).

3.11.2 Aplicações da O-ATRP

São diversas as aplicações da O-ATRP na preparação de vários materiais poliméricos, portanto, avaliar os limites de complexidade arquitetural alcançáveis com a O-ATRP é uma importante vertente futura.

A Figura 3.8 apresenta a aplicação da O-ATRP para o preparo de polímeros hiper-ramificados. Observa-se que pares de monômeros e iniciadores foram transformados em estruturas de polímeros hiper-ramificados sob irradiação da luz visível utilizando o perileno como fotocatalisador (AYDOGAN; YILMAZ; YAGCI, 2017). Também é possível preparar copolímeros em bloco hiper-ramificados utilizando tais polímeros como macroiniciadores. Há também o uso da O-ATRP para sínteses de polímeros em estrela e áreas relacionadas à energia (YILMAZ; YAGCI, 2018).

Figura 3.8 – Síntese de polímeros hiper-ramificados.

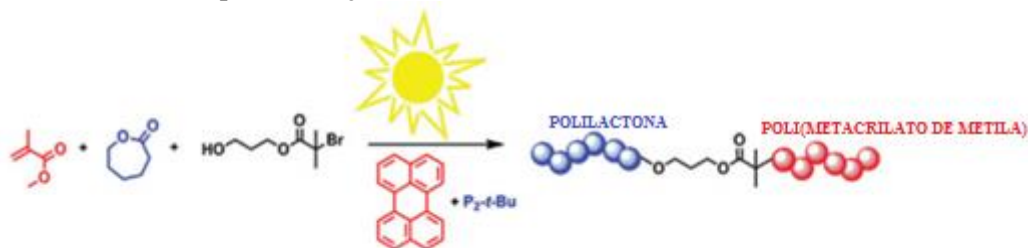


Fonte: Adaptado de Yilmaz; Yagci (2018).

Uma estratégia completamente livre de metal foi desenvolvida combinando a polimerização radicalar por transferência de átomo (ATRP) e a polimerização por abertura de anel (ROP) para a síntese de copolímeros em bloco, apresentada na Figura 3.9. Estes copolímeros em bloco são utilizados em diferentes aplicações, podendo formar micelas, tais estruturas apresentam um segmento hidrofóbico hiper-ramificado no núcleo e bloco hidrofílico linear na esfera externa, são utilizados com sucesso em aplicações de administração de fármacos.

Utilizando-se um iniciador bifuncional especificamente projetado, possuindo brometo terciário e grupos hidroxila. Os monômeros de vinil e lactona foram simultaneamente polimerizados sob luz solar, produzindo copolímeros em bloco de maneira controlada, livre de homopolímeros e com distribuições estreitas de massas molares (AYDOGAN *et al.*, 2017).

Figura 3.9 – Síntese de poli(metacrilato de metila) e policrapolactona por meio de polymerizações controladas sob a luz solar.

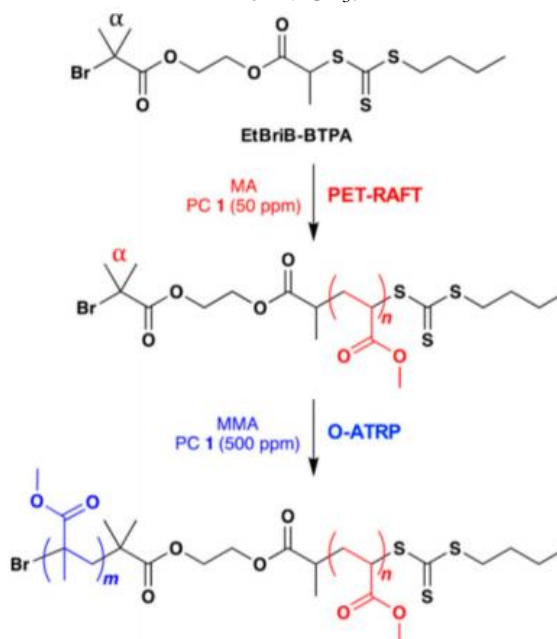


Fonte: Adaptado de Aydogan *et al.* (2017).

A colaboração de Miyake e Boyer mostrou a combinação de PET-RAFT com O-ATRP para acessar copolímeros em bloco compostos por blocos de acrilato e metacrilato utilizando um único fotocatalisador como apresentado na Figura 3.10 (THERIOT; MIYAKE; BOYER, 2018).

Fotocatalisadores orgânicos facilita o acesso a copolímeros de bloco com blocos quimicamente distintos devido ao amplo escopo de monômero disponível utilizando RAFT (DISCEKICI *et al.*, 2018).

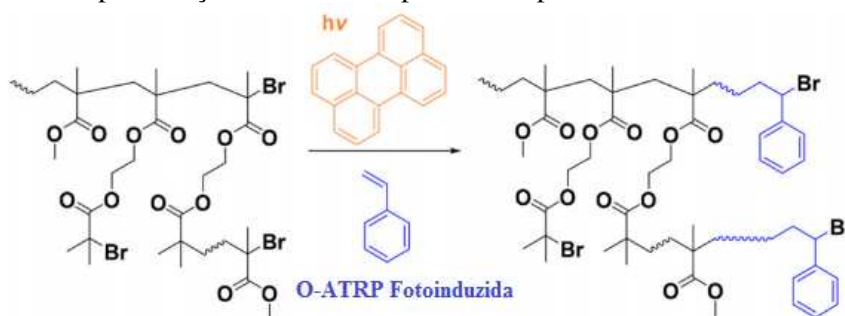
Figura 3.10 – Síntese de copolímeros em blocos utilizando PET-RAFT e O-ATRP catalisada por PhenN-CF₃.



Fonte: Theriot; Miyake; Boyer (2018).

Além disso, o trabalho de Yagci ratifica a síntese de redes únicas de polímeros hiper-ramificados com O-ATRP utilizando perileno como fotocatalisador, como exposto na Figura 3.11. É importante ressaltar que, variando parâmetros como tempo de irradiação e concentração do iniciador, o grau de ramificação pode ser ajustado, possibilitando a oportunidade de construir diversos materiais para uma variedade de aplicações (AYDOGAN; YILMAZ; YAGCI, 2017; DISCEKICI *et al.*, 2018).

Figura 3.11 – Representação da síntese de polímero hiper-ramificado utilizando O-ATRP.



Fonte: Adaptado de Aydogan; Yilmaz; Yagci (2017).

3.12 PUBLICAÇÕES RELEVANTES SOBRE A MODELAGEM DAS VARIAÇÕES DA ATRP

A Tabela 3.5 apresenta as publicações das principais variações da ATRP juntamente com o objetivo da modelagem utilizada, sua técnica, o *software*, a conclusão e as referências correspondentes, nos últimos seis anos.

Tabela 3.5 – Publicações das variações da ATRP.

Tipo de ATRP	Objetivo da modelagem	Técnica de modelagem utilizada	Software	Conclusão	Referência
eATRP	Obter um entendimento aprofundado do mecanismo e otimizar as condições de reação	Método dos momentos	MATLAB	Um potencial mais negativo pode acelerar a taxa de polimerização e esta taxa pode ser controlada	(GUO; ZHOU; LUO, 2015)
FotoATRP	Entender e otimizar o processo de reação	Método dos momentos	MATLAB	Os resultados da simulação se desviaram dos dados experimentais	(ZHOU; LUO, 2015)
ARGET ATRP	Verificar como as concentrações de catalisadores e agentes redutores influenciam as propriedades dos polímeros e a taxa de polimerização	Método dos momentos	MATLAB	Quantidades moderadas de agente redutor mostraram um efeito positivo, em contrapartida quantidades muito baixas desta espécie podem retardar a taxa de polimerização	(PRETURLAN; VIEIRA; LONA, 2016)
ICAR ATRP	Explorar a influência do efeito da modelagem na identificação de condições ótimas de reação	Método de Monte Carlo	-	As composições de copolímero se desviaram, resultando em diferentes sequências de monômeros individuais	(FIERENS <i>et al.</i> , 2017)

O-ATRP	Investigar a cinética da O-ATRP e melhorar o entendimento deste sistema	Método dos momentos	MATLAB	O acúmulo de catalisador catiônico radical é essencial para a desativação eficiente no estágio inicial da polimerização	(GUO; LUO, 2018)
--------	---	---------------------	--------	---	------------------

Observa-se que o objetivo de todas as modelagens foi compreender melhor o mecanismo de reação (nestes casos, relacionados às modificações do processo ATRP tradicional). Já na O-ATRP, o objetivo foi avaliar a cinética de reação no intuito de aprimorar o sistema, por ser uma técnica recente e que ainda necessita de muitos estudos. Em todas as publicações houve comparações com os resultados simulados e experimentais por meio de gráficos de dispersão (*experimental versus* preditos).

O primeiro trabalho publicado sobre modelagem O-ATRP foi proposto por Guo e Luo (2018). Este trabalho apresentou um primeiro possível modelo cinético, com uma análise bastante simples. Já a presente dissertação de mestrado utiliza este trabalho como referência básica, com o intuito de investigar aprofundamente esta modelagem e obter a partir dela informações relevantes para melhorar a cinética do processo sem perder controle das propriedades do polímero. O trabalho de Guo e Luo (2018) utiliza experimentos do trabalho de Pan *et al.* (2016), o qual investigaram a O-ATRP utilizando o metacrilato de metila como monômero e vários derivados da fenotiazina e outros compostos como catalisadores.

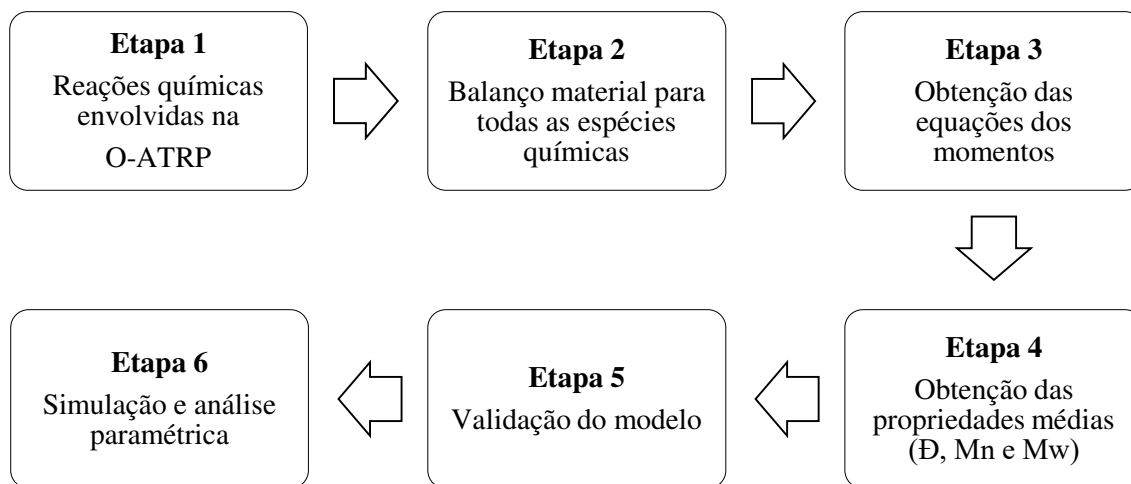
O método dos momentos é o método mais utilizado em modelagens de polimerização, pois é a partir dele que se determinam as massas molares médias ou acumuladas numéricas e mássicas de todas as espécies poliméricas (MASTAN; ZHU, 2015). Em virtude de ser o mais utilizado, com metodologia de desenvolvimento das equações já bastante conhecidas, foi o escolhido para a modelagem deste trabalho. Há também os métodos de Monte Carlo, que dependem de amostragem aleatória repetida para obter resultados numéricos, como aquele que foi utilizado na modelagem da ICAR ATRP.

A grande maioria dos trabalhos utilizaram o MATLAB como *software* de implementação dos modelos, porém há várias outras ferramentas computacionais que também podem ser empregadas. A publicação de Fierens *et al.* (2017) não expôs o *software* empregado. Para a modelagem deste trabalho adotou-se o Mathcad por razões de facilidade de manuseio e ótimos resultados em simulações computacionais.

4 METODOLOGIA

A Figura 4.1 fornece um panorama simplificado da metodologia empregada neste trabalho. Em resumo, foi utilizado como base o mecanismo proposto por Theriot *et al.* (2016) para o desenvolvimento da modelagem do processo. A partir de balanços molares para quantificar cada espécie química, em um reator batelada, o método dos momentos foi empregado para viabilizar a obtenção de propriedades dos polímeros. Em seguida, a modelagem foi comparada aos dados experimentais disponíveis na literatura por Pan *et al.*, (2016). Após isso, uma completa validação da modelagem foi realizada utilizando dados experimentais de diversas fontes distintas, de modo a assegurar a integridade do modelo proposto. Finalmente, simulações computacionais foram realizadas para responder aos questionamentos em destaque na O-ATRP.

Figura 4.1 – Fluxograma simplificado da metodologia proposta neste trabalho.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1 REAÇÕES FUNDAMENTAIS DA O-ATRP

As Equações 4.1 a 4.14 consistem no mecanismo reacional proposto por Theriot *et al.* (2016) e foram utilizadas como suporte para o desenvolvimento da modelagem cinética deste trabalho.

- Fotoexcitação do catalisador



- Iniciação



- Propagação



- Equilíbrio do processo O-ATRP





- Transferência de cadeia



- Terminação



- Decaimento do catalisador



Nas Equações 4.1 a 4.14, encontram-se as reações químicas elementares da O-ATRP, com suas respectivas constantes cinéticas: a constante de fotoexcitação do catalisador (k_r), a constante de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,l}$), a constante de ativação das cadeias poliméricas em propagação (k_a), a constante de desativação das cadeias poliméricas em propagação (k_{da}), a constante de iniciação do processo (k_{in}), a constante de propagação das cadeias poliméricas (k_p), a constante de transferência de cadeia para o monômero ($k_{tr,M}$), a

constante de terminação (k_t), terminação por combinação (k_{tc}), terminação por desproporcionamento (k_{td}) e a constante de decaimento do catalisador (k_{dc}).

4.2 BALANÇO DE MASSA

Para a modelagem do processo, balanços de massa foram previamente desenvolvidos para cada uma das espécies presentes em um sistema reacional em batelada sem variação volumétrica. A partir destes balanços, o método dos momentos foi empregado para possibilitar a obtenção de modelos de fácil solução e previsão, além de conversão de monômero, massa molar e dispersidade, de acordo com a tradicional metodologia descrita por Mastan e Zhu (2015).

As Equações 4.15 a 4.23 fornecem os balanços de massas de todas as espécies envolvidas no mecanismo apresentado no item 4.1.

- Cadeias de polímeros “vivos”

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n^\bullet]}{dt} = & k_p[P_{n-1}^\bullet][M] + k_a[P_nX][Cat^*] - k_{da}[P_n^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] \\ & - k_p[P_n^\bullet][M] - k_{tr,M}[P_n^\bullet][M] - k_{t0}[P_0^\bullet][P_n^\bullet] - (k_{tc} + k_{td})[P_n^\bullet] \sum_{j=1}^{\infty} [P_j^\bullet] \end{aligned} \quad (4.15)$$

- Cadeias de polímeros “dormentes”

$$\frac{d[P_nX]}{dt} = -k_a[P_nX][Cat^*] + k_{da}[P_n^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] \quad (4.16)$$

- Cadeias de polímeros “mortos”

$$\begin{aligned} \frac{d[P_n]}{dt} = & k_{tr,M}[P_n^\bullet][M] + k_{td}[P_n^\bullet] \sum_{j=1}^n [P_j^\bullet] + k_{t0}[P_0^\bullet][P_n^\bullet] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n k_{tc} [P_j^\bullet][P_{n-j}^\bullet] \end{aligned} \quad (4.17)$$

- Monômero

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{in}[P_0^\bullet][M] - k_p[P_n^\bullet][M] - k_{tr,M}[P_n^\bullet][M] \quad (4.18)$$

- Iniciador

$$\frac{d[P_0X]}{dt} = -k_{r,l}[P_0X] - k_{a,0}[P_0X][Cat^*] + k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] \quad (4.19)$$

- Radical primário

$$\begin{aligned} \frac{d[P_0^\bullet]}{dt} = & k_{r,l}[P_0X] + k_{a,0}[P_0X][Cat^*] - k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{in}[P_0^\bullet][M] \\ & - 2k_{t0}[P_0^\bullet][P_0^\bullet] - k_{t1}[P_0^\bullet] \sum_{n=1}^{\infty} [P_n^\bullet] \end{aligned} \quad (4.20)$$

- Catalisador em estado fundamental

$$\frac{d[Cat]}{dt} = -k_r[Cat] + k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_{da}[P_n^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_{dc}[Cat^*] \quad (4.21)$$

- Catalisador em estado excitado

$$\frac{d[Cat^*]}{dt} = k_r[Cat] - k_{a,0}[P_0X][Cat^*] - k_a[P_nX][Cat^*] - k_{dc}[Cat^*] \quad (4.22)$$

- Halogênio

$$\begin{aligned} \frac{d[X^-]}{dt} = & k_{a,0}[P_0X][Cat^*] - k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_a[P_nX][Cat^*] \\ & - k_{da}[P_n^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] \end{aligned} \quad (4.23)$$

Nas Equações acima, $[P_n^\bullet]$ refere-se à concentração de cadeias de polímeros vivos com comprimento igual a n ; $[P_nX]$ 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 iniciador; $[P_0^\bullet]$ é a concentração de radicais primários; $[Cat]$ é a concentração do catalisador no estado fundamental; $[Cat^*]$ é a concentração do catalisador no estado excitado e $[X^-]$ é a concentração do halogênio.

4.3 MÉTODO DOS MOMENTOS

As massas molares e dispersidade do PMMA sintetizado foram obtidas a partir do “método dos momentos”. Este método estatístico foi criado por Bamford e Tompa (1953) e tem o intuito de prever os perfis cinéticos das propriedades médias. A modelagem está baseada em uma polimerização via radicais livres controlada, na qual as espécies poliméricas presentes são:

polímeros vivos ($P_n^\bullet$); polímeros dormentes (P_nX) e polímeros mortos (P_n), que estão representados abaixo (RAY, 1972):

- Polímero “vivo”:

$$\mu^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_n^\bullet] = [P_1^\bullet] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_n^\bullet] \quad (4.24)$$

- Polímero “dormente”:

$$\lambda^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_nX] = [P_1X] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_nX] \quad (4.25)$$

- Polímero “morto”:

$$\tau^i = \sum_{n=1}^{\infty} n^i [P_n] = [P_1] + \sum_{n=2}^{\infty} n^i [P_n] \quad (4.26)$$

Nas Equações 4.24 a 4.26, μ_i refere-se aos polímeros vivos; λ_i aos polímeros dormentes e τ_i aos polímeros mortos. A ordem (i) no processo de polimerização utiliza as ordens “zero”, “um” e “dois” para prever as propriedades médias. Estes momentos possuem significados físicos descritos na Tabela 4.1. Os momentos de ordem “dois” não possuem significado físico, apenas estatístico.

Tabela 4.1 – Significado físico dos momentos de ordem “zero” e “um”.

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 polímeros mortos.
τ^1	Número total de unidades monoméricas presentes em todas as moléculas de polímeros.

Fonte: Ray (1972).

Para obter uma equação diferencial que forneça, por exemplo, o perfil de concentração de espécies dormentes no sistema polimérico, deve-se substituir a Equação 4.16, referente ao balanço material para as cadeias de polímeros dormentes na Equação 4.25, considerando o comprimento de cadeia igual a 1. Feito isto, chega-se à Equação 4.27.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda^0}{dt} = & -k_a[P_1X][Cat^*] + k_{da}[P_1^*][Cat^{*+}][X^-] - k_a[Cat^*] \sum_{n=2}^{\infty} [P_nX] \\ & + k_{da}[Cat^{*+}][X^-] \sum_{n=2}^{\infty} [P_n^*] \end{aligned} \quad (4.27)$$

Rearranjando a Equação 4.27, chega-se à Equação 4.28:

$$\frac{d\lambda^0}{dt} = -k_a[Cat^*]([P_1X] + \sum_{n=2}^{\infty} [P_nX]) + k_{da}[X^-][Cat^{*+}]([P_1^*] + \sum_{n=2}^{\infty} [P_n^*]) \quad (4.28)$$

Para simplificar a Equação 4.28, necessita-se de algumas considerações:

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

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

Seguindo as considerações mencionadas, temos que:

$$\frac{d[\lambda^0]}{dt} = -k_a[\lambda^0][Cat^*] + k_{da}[\mu^0][Cat^{*+}][X^-] \quad (4.29)$$

Este método foi utilizado para a determinação das equações dos momentos para os polímeros “vivos”, “mortos” e “dormentes”, referentes às Equações 4.15 a 4.23, que proporcionam as equações diferenciais ordinárias apresentadas nas Tabelas 4.2 a 4.5. Nestas tabelas, encontra-se o conjunto de equações dos momentos desenvolvido por Guo e Luo (2018), modelagem utilizada como base deste trabalho.

4.3.1 Sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's)

Nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, encontra-se o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) que, além do perfil cinético de cada espécie química, também foram utilizadas para determinação das massas molares e dispersidade do PMMA.

Tabela 4.2 – Momentos de ordem “zero”.

Cadeias de polímeros “vivos”	$\frac{d[\mu^0]}{dt} = k_{in}[P_0^\bullet][M] + k_a[\lambda^0][Cat^*] - k_{da}[\mu^0][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^0] - (k_{tc} + k_{td})[\mu^0][\mu^0]$	(4.30)
Cadeias de polímeros “dormentes”	$\frac{d[\lambda^0]}{dt} = -k_a[\lambda^0][Cat^*] + k_{da}[\mu^0][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(4.31)
Cadeias de polímeros “mortos”	$\frac{d[\tau^0]}{dt} = k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^0] + \left(k_{td} + \frac{1}{2}k_{tc}\right)[\mu^0][\mu^0] + k_{tr,M}[M][\mu^0]$	(4.32)

Fonte: Guo; Luo (2018).

Tabela 4.3 – Momentos de ordem “um”.

Cadeias de polímeros “vivos”	$\frac{d[\mu^1]}{dt} = k_{in}[P_0^\bullet][M] + k_p[M][\mu^0] + k_a[\lambda^1][Cat^*] - k_{da}[\mu^1][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^1] - (k_{tc} + k_{td})[\mu^1][\mu^0]$	(4.33)
Cadeias de polímeros “dormentes”	$\frac{d[\lambda^1]}{dt} = -k_a[\lambda^1][Cat^*] + k_{da}[\mu^1][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(4.34)
Cadeias de polímeros “mortos”	$\frac{d[\tau^1]}{dt} = k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^1] + (k_{td} + k_{tc})[\mu^0][\mu^1] + k_{tr,M}[M][\mu^1]$	(4.35)

Fonte: Guo; Luo (2018).

Tabela 4.4 – Momentos de ordem “dois”.

Cadeias de polímeros “vivos”	$\frac{d[\mu^2]}{dt} = k_{in}[P_0^\bullet][M] + k_p[M]([\mu^0] + 2[\mu^1]) + k_a[\lambda^2][Cat^*] - k_{da}[\mu^2][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^2] - (k_{tc} + k_{td})[\mu^2][\mu^0]$	(4.36)
Cadeias de polímeros “dormentes”	$\frac{d[\lambda^2]}{dt} = -k_a[\lambda^2][Cat^*] + k_{da}[\mu^2][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(4.37)
Cadeias de polímeros “mortos”	$\frac{d[\tau^2]}{dt} = k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^2] + (k_{td} + k_{tc})[\mu^0][\mu^2] + k_{tc}[\mu^1][\mu^1] + k_{tr,M}[M][\mu^2]$	(4.38)

Fonte: Guo; Luo (2018).

Tabela 4.5 – Moléculas pequenas.

Monômero	$\frac{d[M]}{dt} = -k_{in}[P_0^\bullet][M] - k_p[\mu^0][M] - k_{tr,M}[\mu^0][M]$	(4.39)
Iniciador	$\frac{d[P_0X]}{dt} = -k_{a,0}[P_0X][Cat^*] + k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] - k_{r,l}[P_0X]$	(4.40)
Radical primário	$\frac{d[P_0^\bullet]}{dt} = -k_{in}[P_0^\bullet][M] + k_{a,0}[P_0X][Cat^*] - k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] - 2k_{t0}[P_0^\bullet][P_0^\bullet] - k_{t1}[P_0^\bullet][\mu^0] + 2k_{r,l}[P_0X]$	(4.41)
Catalisador	$\frac{d[Cat]}{dt} = -k_r[Cat] + k_{ac}[Cat^*] + k_{da,0}[P_0^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-] + k_{da}[P_i^\bullet][Cat^{\bullet+}][X^-]$	(4.42)
Catalisador em estado excitado	$\frac{d[Cat^*]}{dt} = k_r[Cat] - k_{a,0}[P_0X][Cat^*] - k_a[P_iX][Cat^*] - k_{ac}[Cat^*]$	(4.43)

$$\begin{aligned} \text{Halogênio} \quad \frac{d[X^-]}{dt} = & k_{a,0}[P_0X][Cat^*] - k_{da,0}[P_0^*][Cat^{*+}][X^-] \\ & + k_a[P_iX][Cat^*] - k_{da}[P_i^*][Cat^{*+}][X^-] \end{aligned} \quad (4.44)$$

Fonte: Guo; Luo (2018).

Para a solução deste sistema de EDO's, foi desenvolvido um programa computacional em Mathcad, utilizando o *solver* BDF. Este método está exposto no item 4.5 deste trabalho.

4.4 OBTENÇÃO DAS PROPRIEDADES MÉDIAS E CONVERSÃO DE MONÔMERO

As massas molares médias numérica ($\bar{M}_n$) e ponderal ($\bar{M}_w$), além da dispersidade (razão entre essas duas massas), pode ser calculada a partir dos momentos de ordem “zero”, “um” e “dois”, conforme descrito pelas Equações 4.45 e 4.46, respectivamente.

Para o cálculo da massa molar média numérica consideram-se os momentos de ordem “zero” e “um” de cada espécie envolvida, como definido por Ray (1972).

$$\bar{M}_n = \frac{MW_M(\mu^1 + \lambda^1 + \tau^1)}{(\mu^0 + \lambda^0 + \tau^0)} \quad (4.45)$$

em que $\bar{M}_n$ é a massa molar média numérica, MW_M é a massa molar do monômero, μ são os polímeros vivos nos momentos “zero” e “um”, λ são os polímeros dormentes nos momentos “zero” e “um” e τ são os polímeros mortos nos momentos “zero” e “um”.

A soma da quantidade total de monômeros (momentos de ordem 1) presentes nos polímeros vivos, dormentes e mortos, dividida pela soma da quantidade total de moléculas (momentos de ordem 0) de polímeros vivos, dormentes e mortos fornece o grau de polimerização. Este, multiplicado pela massa molar de monômero proporciona, por sua vez, a

massa molar média numérica do polímero. Esta é a importância em se utilizar o método dos momentos.

Para o cálculo da massa molar média ponderal mássica consideram-se os momentos de ordem “um” e “dois” de cada espécie envolvida, como descrito na Equação 4.46.

$$\bar{M}_w = \frac{MW_M(\mu^2 + \lambda^2 + \tau^2)}{(\mu^1 + \lambda^1 + \tau^1)} \quad (4.46)$$

em que $\bar{M}_w$ é a massa molar média ponderal, MW_M é a massa molar do monômero, μ são os polímeros vivos nos momentos “um” e “dois”, λ são os polímeros dormentes nos momentos “um” e “dois” e τ são os polímeros mortos nos momentos “um” e “dois”.

A razão entre as Equações 4.46 e 4.45 fornece a dispersidade do material ($\bar{D}$), que indica o quão uniformes são as cadeias poliméricas sintetizadas, conforme Equação 4.47. Para polímeros monodispersos, o valor da dispersidade seria 1, já para polímeros produzidos a partir da rota radicalar convencional este valor deverá ser $\bar{D} > 2$ (ODIAN, 2004). Os polímeros sintetizados pela rota controlada geralmente possuem $\bar{D}$ inferiores a 1,5.

$$\bar{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (4.47)$$

Para o cálculo da conversão de monômero em função do tempo de reação tem-se a Equação 4.48.

$$X = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} \quad (4.48)$$

em que X representa a conversão, $[M]$ é a concentração de monômero em função do tempo e $[M]_0$ é a concentração inicial de monômero.

4.5 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM DESENVOLVIDA

O sistema de equações diferenciais ordinárias contendo as equações de momentos e balanços molares foram resolvidos simultaneamente. Na etapa de implementação do modelo, foi utilizado o *software* Mathcad Prime 3.0 (apêndice A), com o *solver* BDF (*backward differentiation formula*), que consiste em uma família de métodos implícitos para a integração numérica de equações diferenciais ordinárias rígidas. Os dados de entrada para a resolução foram as concentrações de monômero, catalisador e iniciador; além das constantes cinéticas características desta polimerização. Para esta etapa, foi utilizado o trabalho de Pan *et al.* (2016) como fonte de dados experimentais para a validação da modelagem, que consistiu em uma análise visual do perfil simulado em comparação aos dados experimentais da polimerização, utilizando o iniciador α -bromofenilacetato de etila (EBPA) e o catalisador orgânico 10-fenilfenotiazina (Ph-PTZ).

Além disso, calculou-se os erros médios percentuais entre os valores preditos pela modelagem e os valores experimentais utilizando a Equação 4.49. Valores de erro menores do que 20 % foram considerados como resultados satisfatórios, tendo por base os diversos trabalhos de modelagem de processos de polimerização (BERKENWALD *et al.*, 2013; HERNÁNDEZ-ORTIZ *et al.*, 2010; IVANCHEV *et al.*, 2007; MUELLER; RICHARDS; CONGALIDIS, 2011; POLIC *et al.*, 2004; ZHU, 1999).

$$E (\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{d_i^{exp} - d_i^{sim}}{d_i^{exp}} \right| \quad (4.49)$$

em que d_i^{exp} representa o valor dos dados experimentais (conversão, $\bar{M}n$ ou $\bar{D}$) e d_i^{sim} representa o valor dos dados simulados e n é a quantidade de pontos utilizados para a comparação.

Para o cálculo da fração de grupos funcionais (EGF) considerou-se o momento de ordem “zero” de cada espécie envolvida, como descrito na Equação 4.50. A fração de grupos funcionais, fração de funcionalidade ou fração de cadeias dormentes refere-se a porcentagem de grupos funcionais que uma cadeia polimérica possui, variando de 0 a 1. As únicas cadeias poliméricas contendo grupos funcionais são os polímeros dormentes, ou seja, aqueles descritos

por λ . Assim, a razão entre a concentração dessas espécies e todas aquelas envolvidas no processo fornecerá o percentual de grupos funcionais; este cálculo foi realizado a partir do item 5.4.

$$EGF = \frac{\lambda^0}{(\mu^0 + \lambda^0 + \tau^0)} \quad (4.50)$$

em que EGF é a fração de grupos funcionais, μ são os polímeros vivos no momento “zero”, λ são os polímeros dormentes no momento “zero” e τ são os polímeros mortos no momento “zero”.

As proporções de monômero, iniciador e catalisador utilizados foram 100:1:0,1, respectivamente. Para as equações dos momentos, foram atribuídos valores iguais à zero para o início do processo, pois no tempo zero não há nenhuma espécie polimérica formada. O valor das constantes cinéticas foi obtido da literatura.

A solução das EDO's forneceu as propriedades médias, tais como $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, $\bar{D}$ e a conversão de monômero em todo o processo de polimerização, que são os parâmetros fundamentais para avaliar o controle da polimerização.

4.6 SIMULAÇÃO E ANÁLISE PARAMÉTRICA

Com a modelagem perfeitamente ajustada aos dados experimentais, as simulações foram executadas para descrever o perfil de propriedades médias e análise dos seguintes efeitos:

1) Efeito dos parâmetros cinéticos. Nesta análise, diferentes valores de parâmetros cinéticos foram avaliados para cada etapa reacional do modelo, permitindo identificar parâmetros-chave que poderiam proporcionar um melhor ajuste do modelo cinético aos dados experimentais. Além disso, esta análise vislumbrou também identificar quais parâmetros poderiam melhorar o controle do processo sendo de grande importância para a melhor compreensão do mecanismo reacional desta nova polimerização, e servindo de base para o desenvolvimento de outros trabalhos em nível experimental.

2) Efeito da proporção de reagentes. Nesta análise, simulações distintas foram realizadas com o intuito de avaliar o efeito da proporção dos reagentes no processo. A validação desta modelagem foi realizada com alguns valores de constantes cinéticas modificados, negligenciados ou inalterados conforme análise de sensibilidade paramétrica. Foram avaliados o efeito das proporções de iniciador e catalisador em relação à conversão, massa molar, dispersidade e fração de grupos funcionais. Estas simulações foram implementadas com elevados valores de tempos de polimerização, alterando-se as proporções de iniciador e catalisador. Esta análise permitiu compreender melhor o comportamento do processo e identificar princípios para o perfeito controle da polimerização.

3) Possíveis cenários melhorados de síntese através de mudanças operacionais. Nesta análise, para alcançar um melhor controle da polimerização, é oportuno considerar a obtenção de massas molares elevadas com menor dispersidade e alta conversão de monômero, ou se existe um ponto intermediário para obtenção de características desejáveis do material. Esta última análise foi conduzida a partir da análise paramétrica realizada para as constantes cinéticas e a proporção de reagentes (iniciador e catalisador).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VALIDAÇÃO DA MODELAGEM DESENVOLVIDA

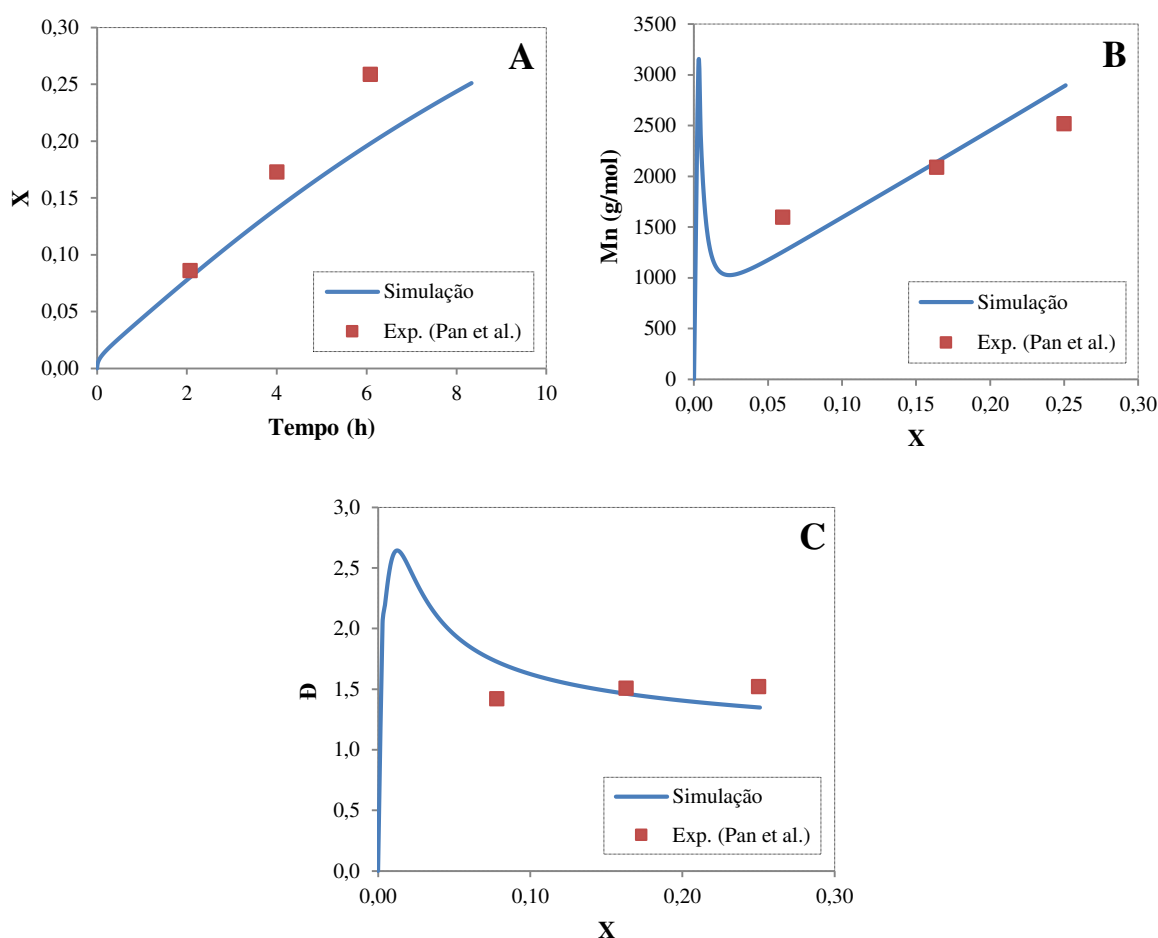
A simulação do modelo proposto levou em consideração a síntese de poli(metil metacrilato), na qual há disponibilidade de dados experimentais (Pan *et al.* (2016)). A Tabela 5.1 apresenta os valores de todas as constantes cinéticas utilizadas para a simulação com suas respectivas referências.

Tabela 5.1 – Valores dos coeficientes cinéticos do mecanismo O-ATRP para a polimerização de metacrilato de metila.

Coeficiente	Valor	Referência
k_r (s^{-1})	$4,00 \times 10^{-1}$	(GUO; LUO, 2018)
$k_{r,l}$ (s^{-1})	$3,90 \times 10^{-6}$	(GUO; LUO, 2018)
$k_{a,0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$5,70 \times 10^7$	(SILVA, 2020)
$k_{da,0}$ ($M^{-2}s^{-1}$)	$3,40 \times 10^8$	(GUO; LUO, 2018)
k_{in} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,60 \times 10^2$	(GUO; LUO, 2018)
k_p ($M^{-1}s^{-1}$)	$3,20 \times 10^2$	(BEUERMANN <i>et al.</i> , 1997)
k_a ($M^{-1}s^{-1}$)	$2,00 \times 10^8$	(SILVA, 2020)
k_{da} ($M^{-2}s^{-1}$)	$1,70 \times 10^8$	(GUO; LUO, 2018)
$k_{tr,M}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,70 \times 10^{-2}$	(KUKULJ; DAVIS; GILBERT, 1998)
k_{t0} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,00 \times 10^9$	(JOHNSTON-HALL; MONTEIRO, 2008)
k_{t1} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,0 \times 10^9$	(JOHNSTON-HALL; MONTEIRO, 2008)
k_{tc} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,00 \times 10^7$	(ZHOU; LUO, 2014)
k_{td} ($M^{-1}s^{-1}$)	$4,70 \times 10^7$	(ZHOU; LUO, 2014)
k_{dc} (s^{-1})	$2,20 \times 10^8$	(PAN <i>et al.</i> , 2016)

A Figura 5.1 fornece uma comparação entre os resultados da simulação e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.1– Comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.1 (A) verifica-se que os resultados experimentais são melhores retratados em menores conversões de monômero. O último ponto experimental sofreu um desvio maior, porém, constatou-se que houve uma validação adequada com a esperada para este tipo de polimerização. Os valores percentuais de erro médio dos dados experimentais utilizando a modelagem proposta neste trabalho foram calculados, um erro de 16,58 % foi obtido.

Na Figura 5.1 (B) e (C) observa-se uma boa reprodução dos dados experimentais em relação à simulação em ambos os casos. A massa molar média numérica aumenta linearmente em função da conversão de monômero e a $\bar{D}$ apresenta valores próximos a 1,5, o que significa um controle na polimerização, ressaltando que valores de $\bar{D} \approx 1$ são de polimerizações bem controladas e $\bar{D} > 2$ são de polimerizações convencionais. Com isto, verifica-se a ocorrência de uma polimerização controlada. Uma das características dessa polimerização é que em alta conversão, a taxa de polimerização diminui significativamente, de modo que a taxa de terminação não é cessada, ou seja, as reações de quebra de cadeia se tornam altas e promovem um desvio da linearidade da massa molar. Um erro de 12,87 % foi obtido para a Figura 5.1 (B).

A Figura 5.1 (C) apresenta uma característica importante, a $\bar{D}$ em baixas conversões apresenta valores maiores do que 2, o que é esperado para uma polimerização radicalar no início do processo. Conforme o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes se estabelece, a $\bar{D}$ diminui atingindo valores inferiores a 1,5. Um erro de 11,92 % foi obtido para este caso.

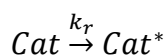
Analisando estes resultados, conclui-se que para a Figura 5.1 (B) e (C) foi obtido bons resultados, apenas a conversão com o decorrer do tempo apresentou um desvio maior do que o esperado, isto se deve aos coeficientes cinéticos não estarem com valores bem ajustados, sendo necessário compreender o efeito das constantes cinéticas no processo, já que esta é uma técnica recente, com ausência de parâmetros e dados experimentais para uma boa validação. Portanto, será apresentada nos próximos tópicos uma análise de sensibilidade paramétrica. O erro médio total para os três gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) foi 13,80 %, sendo este um valor considerado baixo para simulação de processos de polimerização, que são constituídos de reações em série e paralelo, muitas vezes sendo difíceis de considerar em modelos fenomenológicos. Comparando matematicamente, erros médios menores do que 20 % em termos de simulação de polimerização são aceitáveis pela complexidade da modelagem, sendo considerado satisfatório.

5.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

Para a análise de sensibilidade paramétrica, utilizaram-se as constantes obtidas do trabalho de Pan *et al.* (2016) como pontos centrais. A partir desses valores, as constantes foram alteradas em $\pm 15\%$ e $\pm 20\%$, exceto a constante de equilíbrio cujo valor foi alterado para $1,18 \times 10^2$, $1,18 \times 10^4$, $1,18 \times 10^{-2}$ e $1,18 \times 10^{-4}$. Para comparar o efeito de cada constante no processo O-ATRP foram obtidos gráficos de conversão com o decorrer do tempo, massa molar em função da conversão e dispersidade em função da conversão. Para todos os gráficos que visualmente demonstraram alguma alteração significativa do perfil, foram calculados os valores percentuais de erro entre os dados experimentais utilizando as equações do modelo; e também foi calculado o erro médio entre os três gráficos para cada constante utilizada no processo, com o intuito de identificar os efeitos dessas constantes no processo e melhor compreensão do mecanismo.

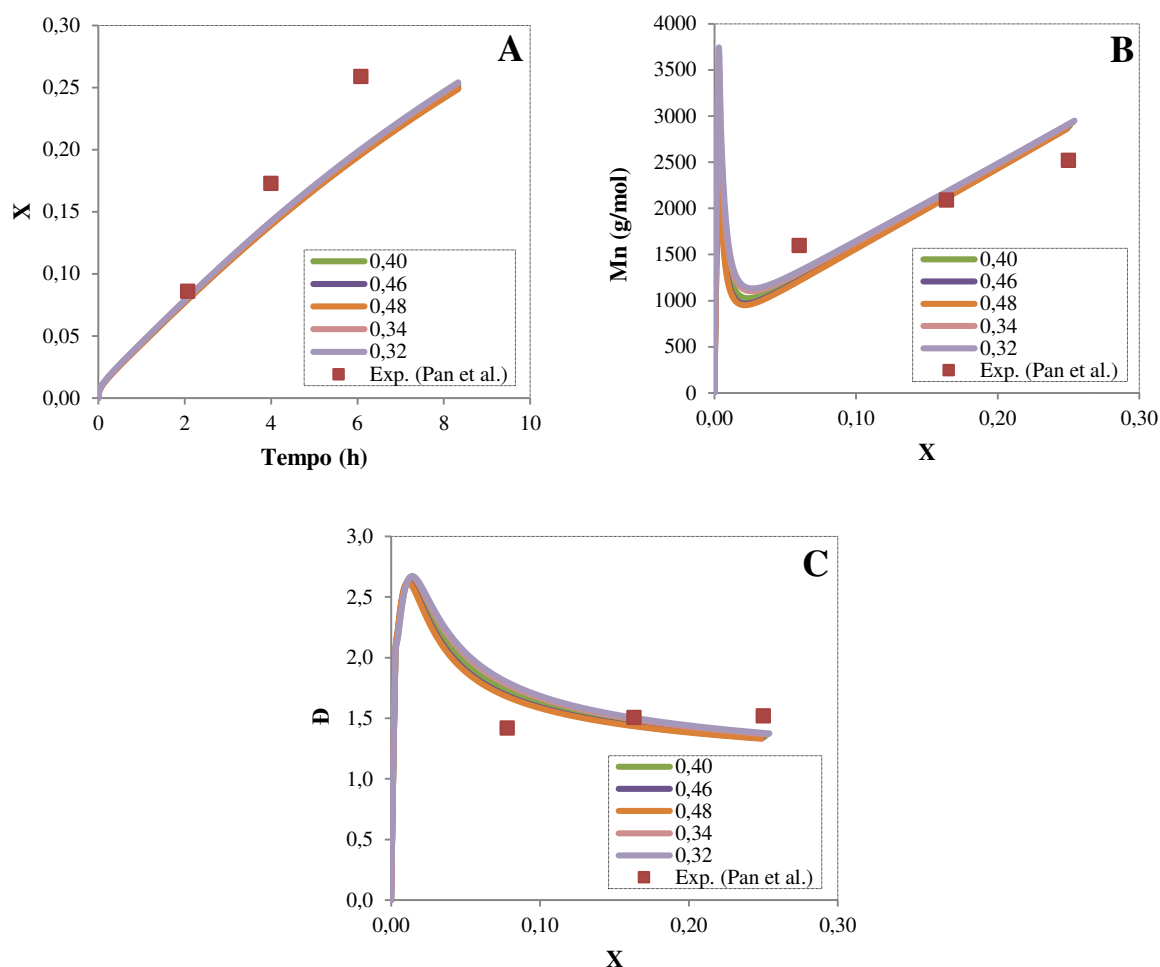
A partir dessas informações, algumas constantes avaliadas nesta análise foram consideradas como “melhores ajustes” e utilizadas ao longo do trabalho para simulações e análise do efeito da proporção de reagentes no processo.

5.2.1 Efeito da constante de fotoexcitação do catalisador ($k_r = 0,40 \text{ s}^{-1}$)



A Figura 5.2 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de fotoexcitação do catalisador e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.2 – Comparação do efeito da constante de fotoexcitação do catalisador (k_r), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



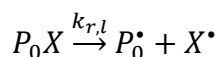
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.2 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando menores valores da constante de fotoexcitação do catalisador são atribuídos. A fotoexcitação do catalisador ocorre através da aplicação de luz ultravioleta, visível, LED ou solar; dependendo do tipo do catalisador. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de fotoexcitação do catalisador igual a 0,32 foi 15,45 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de fotoexcitação do catalisador igual a 0,40; obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi 16,58 %.

Na Figura 5.2 (B) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão de monômero são melhores retratados pela simulação em menores valores da constante de fotoexcitação do catalisador. O inverso pode ser observado para a dispersidade (Figura 5.2 (C)). Considerando a constante de fotoexcitação do catalisador igual a 0,32; o erro entre a simulação e os dados experimentais de massa molar foi 12,51 %; enquanto que para a dispersidade, considerando o valor de $k_r = 0,48$, o menor erro foi de 11,79 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de fotoexcitação do catalisador igual a 0,40; obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi 12,87 % para a simulação da massa molar e 11,92 % para a dispersidade.

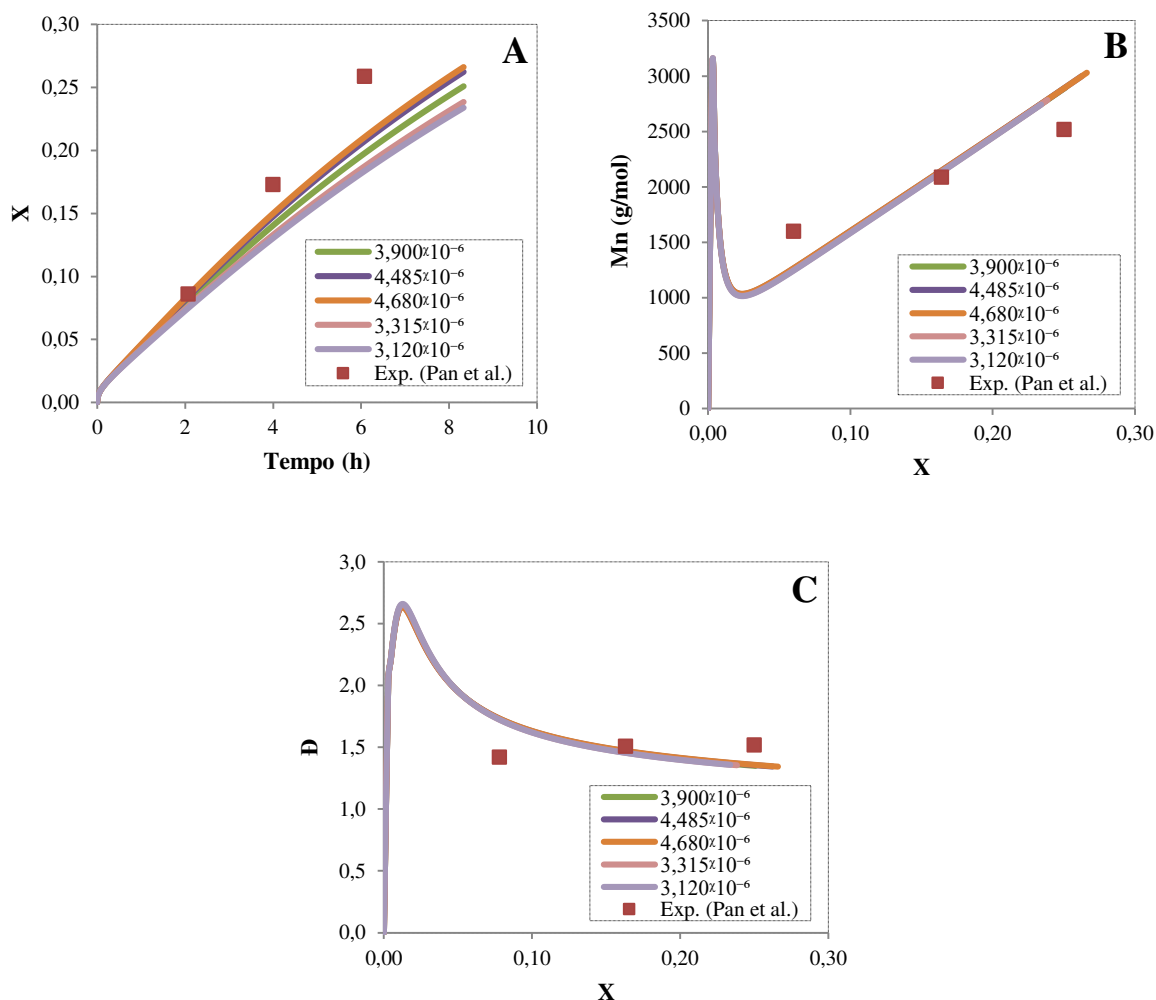
Os resultados dos gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) mostraram que esta constante não apresenta uma influência significativa. A constante de fotoexcitação do catalisador está associada à reação em que o catalisador torna-se a espécie ativa que irá ser utilizada para controlar o processo. Quando se aumenta a constante de fotoexcitação do catalisador, mais espécies ativas são formadas, com isso espera-se que ocorra um melhor controle sobre a polimerização provocando uma redução na dispersidade. Entretanto, não é o que ocorre, conforme modelo matemático da Figura 5.2 (C). Deste modo, esta constante será mantida no seu valor original de 0,40 (literatura), visto que as alterações individuais propostas indicaram não haver um melhor ajuste. Considerando a constante de fotoexcitação do catalisador igual a 0,32, o erro médio total entre a simulação e os dados experimentais, considerando os três perfis foi 13,32 %. De forma comparativa, o erro médio total considerando a constante de fotoexcitação do catalisador igual a 0,40, obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi 13,80 %. A diferença entre os erros médios é extremamente baixa.

5.2.2 Efeito da constante de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,l} = 3,90 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)



A Figura 5.3 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de geração de radicais fotoquímicos e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.3 – Comparação do efeito da constante de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,1}$), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\overline{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



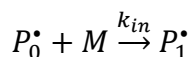
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.3 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando maiores valores da constante de geração de radicais fotoquímicos são atribuídos. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de geração de radicais fotoquímicos igual a

$4,68 \times 10^{-6}$ foi 11,24 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de geração de radicais fotoquímicos igual a $3,90 \times 10^{-6}$, obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi 16,58 %. Esta constante possui uma maior influência na conversão.

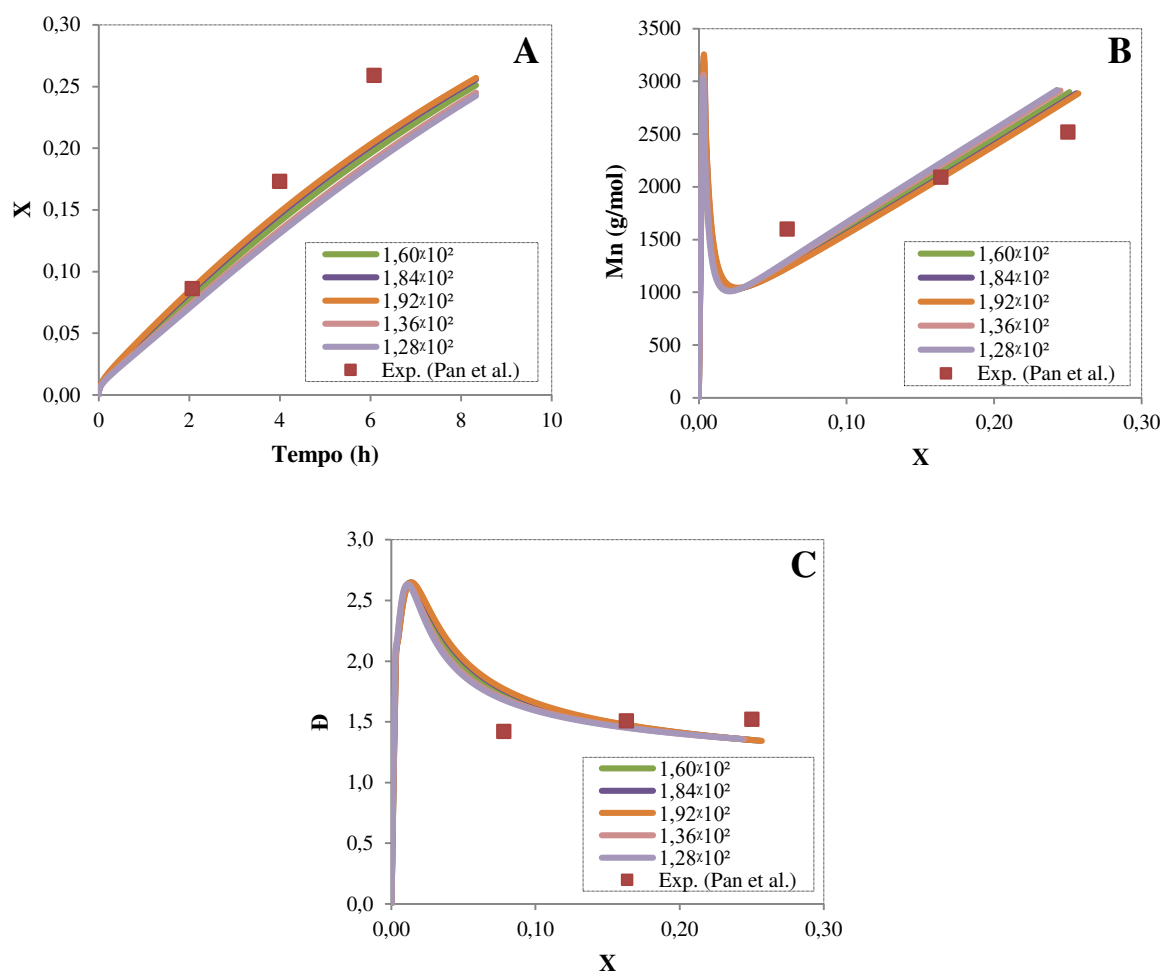
Na Figura 5.3 (B) e (C) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica e dispersidade praticamente não sofrem alterações em seus perfis. Logo, os erros entre seus valores experimentais e simulados são semelhantes àqueles utilizando a constante obtida da literatura. Desde modo, esta constante será mantida no seu valor original de $3,90 \times 10^{-6}$ (literatura). Considerando a constante de geração de radicais fotoquímicos igual a $4,68 \times 10^{-6}$ o erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos foi 11,91 %. De forma comparativa, o erro médio total considerando a constante de geração de radicais fotoquímicos igual a $3,90 \times 10^{-6}$, obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi 13,80 %. A diferença entre os erros médios é 1,89 %, sendo este um valor irrelevante em termos de simulação.

5.2.3 Efeito da constante de iniciação ($k_{in} = 1,60 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.4 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de iniciação e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.4 – Comparação do efeito da constante de iniciação (k_{in}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

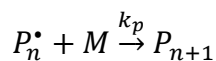
Na Figura 5.4 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando maiores valores da constante de iniciação são atribuídos. Analisando-se o modelo matemático, verifica-se que a constante de iniciação é proporcional ao número de moléculas de polímero gerado. Logo, quanto maior esta constante mais moléculas poliméricas serão formadas. Esta constante está associada à formação dos radicais livres que, adicionados ao monômero, se transformam em polímeros. Portanto, uma maior quantidade de radicais livres no meio consiste em uma maior taxa de polimerização, pois haverá um maior consumo de monômero. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de iniciação igual a $1,92 \times 10^2$ foi 11,77 %.

De forma comparativa, o erro considerando a constante de iniciação igual a $1,60 \times 10^2$, obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi de 16,58 %.

Na Figura 5.4 (B) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão de monômero apresenta uma boa reprodução e são melhores retratados pela simulação também em maiores valores da constante de iniciação. Considerando a constante de iniciação igual a $1,92 \times 10^2$, o erro entre a simulação e os dados experimentais foi 11,84 %. Apesar disso, a diferença é insignificante se comparada com a simulação utilizando a constante de iniciação igual a $1,60 \times 10^2$, obtida de Guo e Luo (2018), (12,87 %). Uma característica importante é a hipótese de existir uma grande quantidade de radicais competindo por monômero, neste caso as moléculas de monômero serão divididas entre um maior número de radicais e, conseqüentemente, a massa molar do polímero será menor. De forma oposta à tendência de melhor ajuste da conversão e massa molar, verifica-se que os dados experimentais de dispersidade em função da conversão de monômero apresentam melhor reprodução dos resultados para menores valores da constante de iniciação (Figura 5.4 (C)). Conforme o equilíbrio entre as espécies ativas e dormentes se estabelece, a $\bar{D}$ diminui atingindo valores inferiores a 1,5. Considerando a constante de iniciação igual a $1,28 \times 10^2$, o erro entre a simulação e os dados experimentais foi 10,90 %, utilizando a constante cinética obtida da literatura, da pesquisa citada anteriormente, este erro foi de 11,92 %.

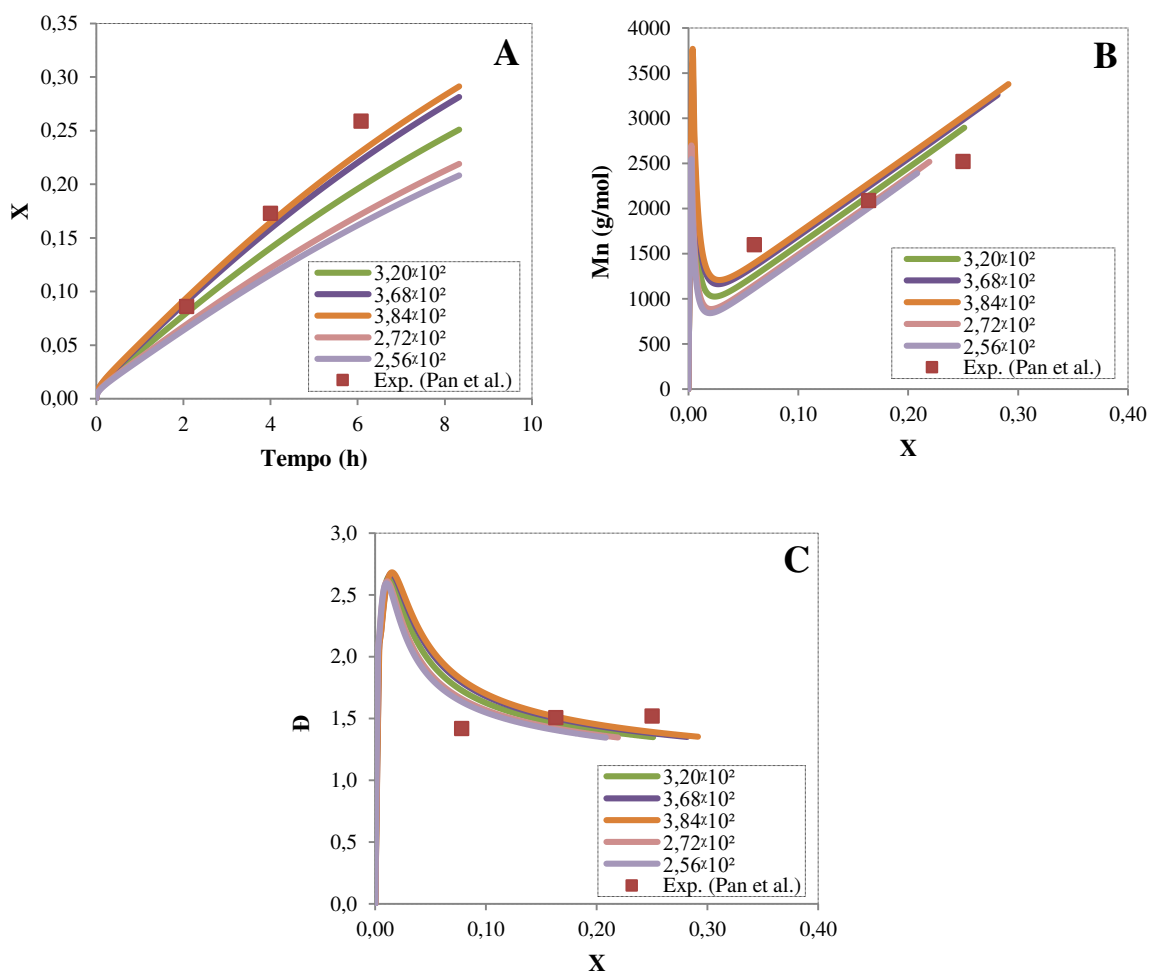
Os resultados dos gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) mostraram que valores maiores da constante de iniciação apresentaram maior influência em relação à conversão e a massa molar, apenas o gráfico de dispersidade em função da conversão que apresentou uma melhora em menores valores desta constante. Na faixa de valores utilizados para a análise deste parâmetro, verificou-se a ausência de influência significativa. Deste modo, para as simulações desta pesquisa, esta constante será mantida no seu valor original de $1,60 \times 10^2$ (literatura). O erro médio total, considerando a constante de iniciação igual a $1,60 \times 10^2$, obtida da pesquisa de Guo e Luo (2018), foi 13,80 %. A diferença entre os erros médios foi 1,71 %.

5.2.4 Efeito da constante de propagação ($k_p = 3,20 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.5 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de propagação e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.5 – Comparação do efeito da constante de propagação (k_p), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.5 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando maiores valores da constante de propagação são atribuídos. Analisando-se o modelo matemático, verifica-se que a constante de propagação é proporcional à taxa de consumo de monômero e, consequentemente, proporcional à taxa de produção de polímero, ou seja, quando se aumenta esta constante geram-se mais radicais livres no meio reacional. O erro considerando a constante de propagação igual a $3,20 \times 10^2$, obtida da pesquisa de Beuermann *et al.* (1997), foi 16,58 %. Por outro lado, o erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de propagação igual a $3,84 \times 10^2$ foi de 8,35 % (50% menor). Este resultado demonstra que a constante de propagação possui uma maior influência na conversão, sendo um parâmetro que pode ser ajustado para viabilizar a obtenção de resultados mais realísticos com a simulação. Porém, é importante verificar qual a sua influência sobre as demais variáveis.

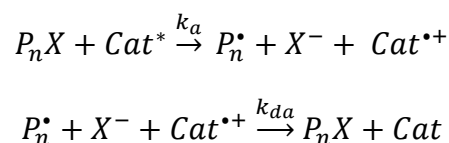
Na Figura 5.5 (B) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão de monômeros são melhores retratados pela simulação em menores valores da constante de propagação. Considerando a constante de propagação igual a $2,72 \times 10^2$ (menor valor), o erro entre a simulação e os dados experimentais foi 10,09 %. Paralelamente, aumentando esta constante para $3,84 \times 10^2$ (que forneceu o melhor ajuste de conversão) obtém-se um erro de 13,87 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de propagação igual a $3,20 \times 10^2$, obtida da pesquisa de Beuermann *et al.* (1997), para este gráfico, foi 12,87 %. Com isto, verifica-se que a diferença entre os erros encontrados é baixa, sendo assim, esta constante pode ser alterada para o valor de $3,84 \times 10^2$ sem que haja um prejuízo significativo na massa molar média numérica.

Na Figura 5.5 (C) verifica-se que os dados experimentais de dispersidade em função da conversão de monômero apresentam uma boa reprodução dos resultados para menores valores da constante de propagação, pois quanto menor a concentração de radicais livres no meio reacional, maior tende a ser o controle da polimerização (COELHO; VIEIRA, 2020; D'HOOGE *et al.*, 2015; HERRERA; VIEIRA, 2019a; RIBELLI *et al.*, 2019). Considerando a constante de propagação igual a $2,56 \times 10^2$, o erro entre a simulação e os dados experimentais foi 11,12 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de propagação igual a

$3,20 \times 10^2$, obtida de Beuermann *et al.* (1997), foi 11,92 %. Aumentando esta constante para $3,84 \times 10^2$ obtém-se um erro de 12,23 %, indicando pouca diferença de reprodutibilidade.

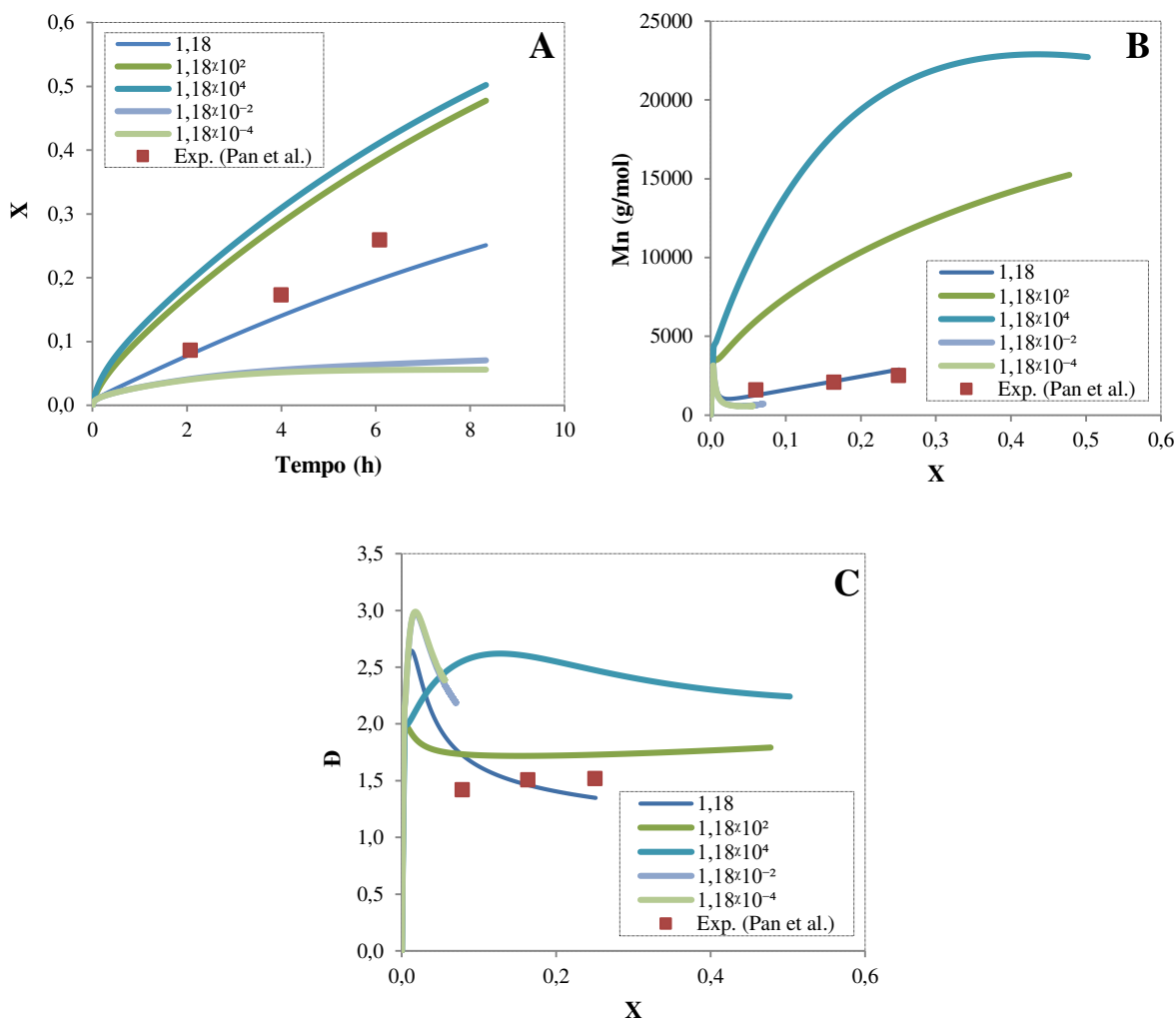
Os resultados dos gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) mostraram que valores maiores da constante de propagação apresentaram maior influência em relação à conversão sem afetar diretamente os outros parâmetros. Desde modo, esta constante será alterada do valor de $3,20 \times 10^2$ (literatura) para o valor de $3,84 \times 10^2$ em todas as simulações deste trabalho. Considerando a constante de propagação igual a $3,84 \times 10^2$, o erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos foi 11,48 %. De forma comparativa, o erro médio total considerando a constante de propagação igual a $3,20 \times 10^2$, obtida da literatura, foi 13,80 %.

5.2.5 Efeito da constante de equilíbrio ($K_{eq} = 1,18$)



A Figura 5.6 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de equilíbrio e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.6 – Comparação do efeito da constante de equilíbrio (K_{eq}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.6 (A, B e C) ilustra o efeito da constante de equilíbrio em um processo O-ATRP. A constante de ativação das cadeias poliméricas em propagação foi alterada de $2,0 \times 10^8$ para $2,0 \times 10^{10}$, $2,0 \times 10^{12}$, $2,0 \times 10^6$ e $2,0 \times 10^4$; enquanto que a constante de desativação das cadeias poliméricas em propagação foi mantida no seu valor original (literatura) de $1,70 \times 10^8$. É importante ressaltar que, a constante de equilíbrio é extremamente significativa, pois está diretamente associada ao sistema catalítico, ou seja, valores elevados dessa constante proporcionam maiores taxas de polimerização, como descrito e exposto por Herrera e Vieira (2019).

Na Figura 5.6 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando o valor original da constante de equilíbrio é mantido. Analisando-se o modelo matemático, verifica-se que a constante de equilíbrio é proporcional a conversão de monômero. Para uma constante de equilíbrio baixa, no valor de $1,18 \times 10^{-4}$, constata-se uma redução drástica na taxa de polimerização, resultando em um maior tempo para se atingir uma conversão significativa. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de equilíbrio igual a 1,18, obtida de Guo e Luo (2018) e Silva (2020), para este gráfico, foi 16,58 %.

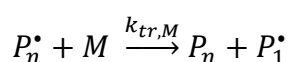
Na Figura 5.6 (B) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão de monômeros são melhores retratados pela simulação quando o valor original da constante de equilíbrio é mantido. Analisando-se o modelo matemático, constata-se que a constante de equilíbrio tem forte influência na massa molar, sendo proporcional a esta. A cinética de polimerização aumenta significativamente para altas constantes de equilíbrio e tende a ser menor para a polimerização radicalar controlada, conforme descreve os autores Herrera e Vieira (2019b). A constante de equilíbrio igual a $1,18 \times 10^4$ permitiria a síntese de polímeros com maiores massas molares, em torno de 22.500 g/mol. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de equilíbrio igual a 1,18, obtida de Guo e Luo (2018) e Silva (2020), foi 12,87 %.

Na Figura 5.6 (C) verifica-se que os dados experimentais de dispersidade em função da conversão de monômero apresentam uma boa reprodução dos resultados quando o valor original da constante de equilíbrio é mantido. Considera-se que no início do processo existem muitos radicais em propagação e o controle da polimerização não foi completamente estabelecido (um equilíbrio químico precisa ser atingido) (RIBELLI *et al.*, 2019; RODRIGUES; VIEIRA, 2019). Assim, espera-se que altos valores de dispersidade sejam obtidos no início do processo. Teoricamente, o menor valor de dispersidade era esperado para a constante de equilíbrio igual a $1,18 \times 10^{-4}$. Mas a obtenção de conversões de monômero maiores nesse caso necessitaria de maiores incrementos de tempo, conseqüentemente maior custo computacional. Por isso, os dados de simulação não são retratados para a maior faixa de conversões. Em contrapartida, para uma constante de equilíbrio alta, no valor de $1,18 \times 10^4$, constata-se um forte desvio do controle de polimerização, pois a dispersidade atinge valores

maiores do que 2. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de equilíbrio igual a 1,18, obtida de Guo e Luo (2018) e Silva (2020), foi 11,92 %.

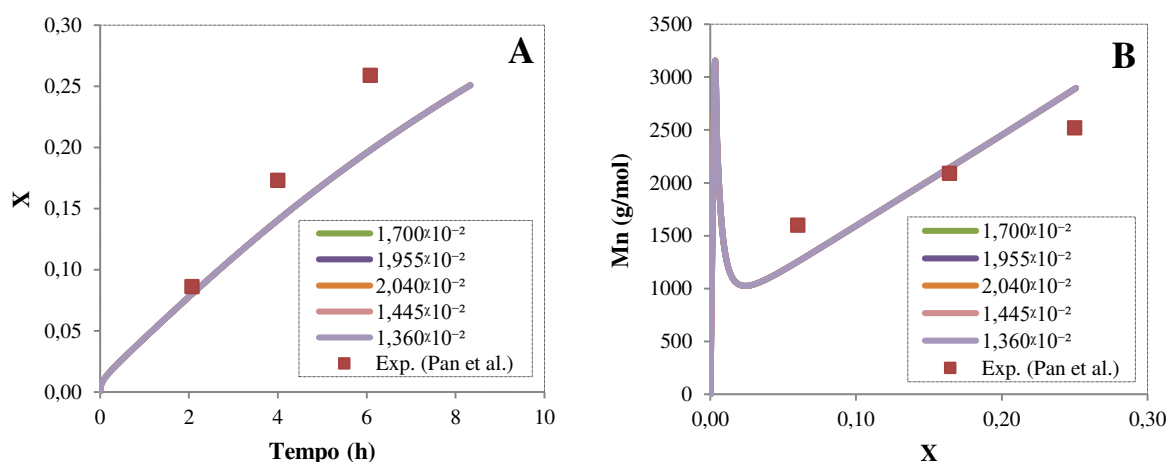
Os resultados dos gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) mostraram que o valor da constante de equilíbrio será mantido no seu valor original. Pois o valor determinado na literatura mostrou-se bastante satisfatório para viabilizar a simulação do processo. Considerando a constante de equilíbrio igual a 1,18 (literatura), o erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos foi 13,80 %.

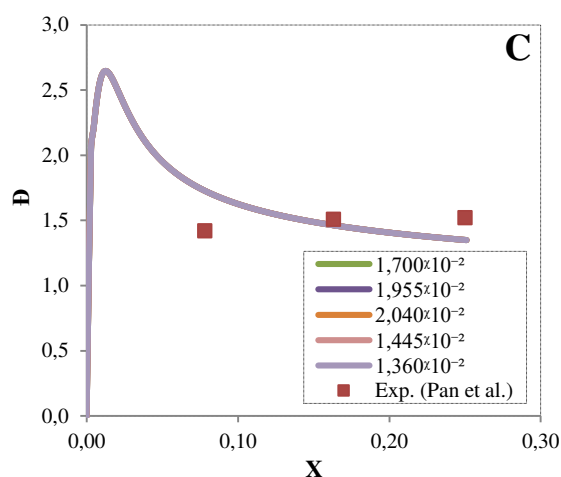
5.2.6 Efeito da constante de transferência de cadeia ($k_{tr,M} = 1,70 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.7 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de transferência de cadeia e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.7 – Comparação do efeito da constante de transferência de cadeia ($k_{tr,M}$), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.





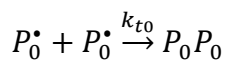
Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Figura 5.7 (A B e C) verifica-se que a constante de transferência de cadeia para o monômero não apresenta influência significativa na conversão de monômero em função do tempo, massa molar em função da conversão e dispersidade em função da conversão. Assim sendo, esta constante poderia ser negligenciada da modelagem sem interferências significativas nas simulações do processo O-ATRP do metacrilato de metila em solução. Isto será confirmado nos tópicos a seguir. Porém, é importante salientar que, em caso de polimerizações em massa, esta variável pode apresentar grande influência, conforme descrito por Devlaminck *et al.* (2019) e Fierens *et al.* (2015, 2016). Nestes trabalhos, os autores consideram as reações de transferência de cadeia no modelo e outras reações paralelas.

Existem outros trabalhos que também desconsideram as reações de transferência de cadeia e ainda assim, as simulações geraram resultados satisfatórios, conforme descrito por Li *et al.* (2011) que apresenta um modelo cinético utilizado para sistemas ARGET ATRP.

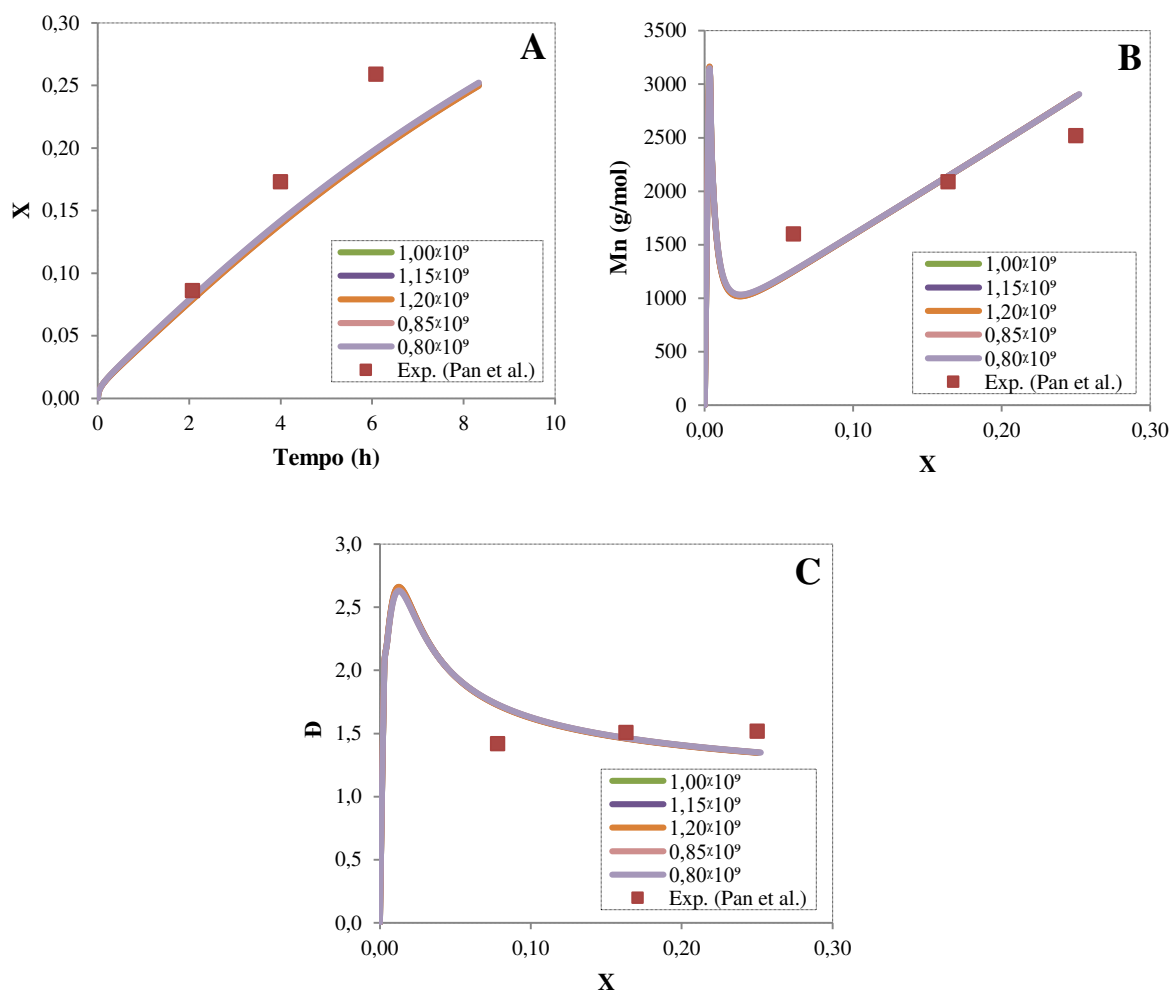
Portanto, esta constante será negligenciada do processo, pois não apresenta influência significativa no sistema em comparação ao seu valor original ($1,70 \times 10^{-2}$) obtido da pesquisa de Kukulj; Davis; Gilbert (1998). O erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos foi 13,80 %.

3.2.7 Efeito da constante de terminação entre radicais primários ($k_{t0} = 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.8 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de terminação entre radicais primários e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

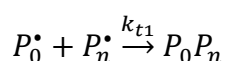
Figura 5.8 – Comparação do efeito da constante de terminação entre radicais primários (k_{t0}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

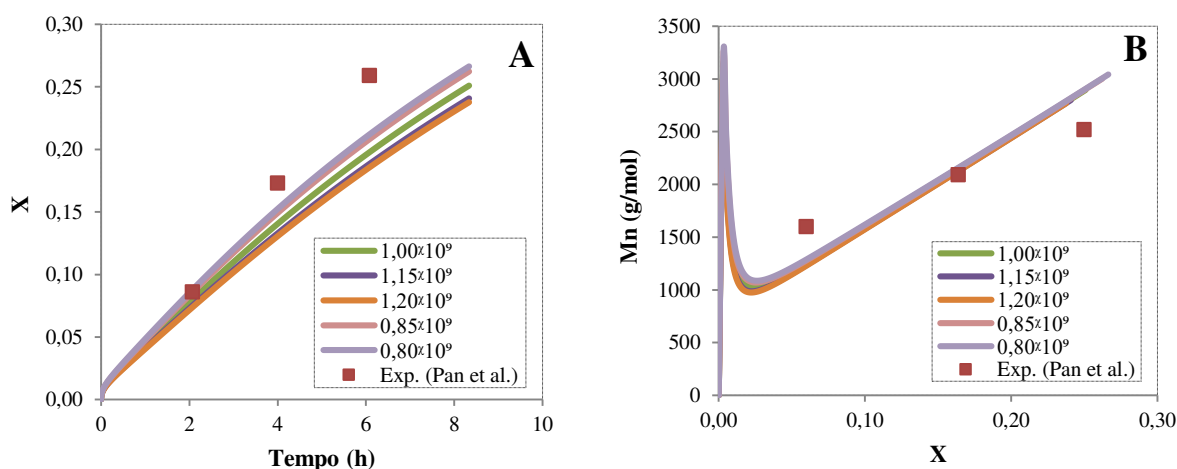
Analisando a Figura 5.8 (A B e C) verifica-se que a constante de terminação entre radicais primários também não apresenta influência significativa na conversão de monômero em função do tempo, massa molar em função da conversão e dispersidade em função da conversão. Assim sendo, também será avaliada a possibilidade de negligenciamento dessas reações na modelagem. Em tópicos futuros, será verificada se não há interferências significativas nas simulações do processo O-ATRP do metacrilato de metila em solução. O erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos utilizando seu valor original ($1,0 \times 10^9$) obtido da pesquisa de Johnston-Hall e Monteiro (2008) foi 13,80 %.

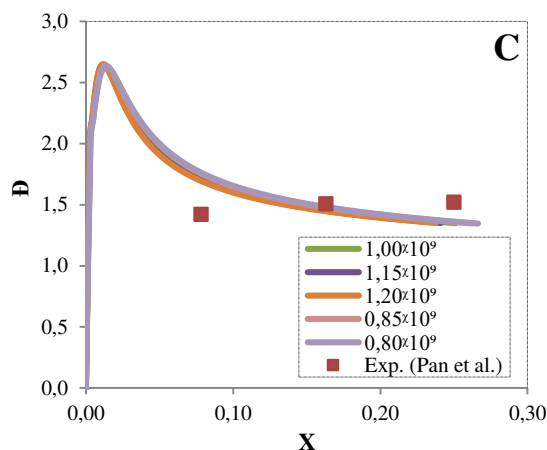
5.2.8 Efeito da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação ($k_{t1} = 1,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.9 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.9 – Comparação do efeito da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação (k_{t1}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



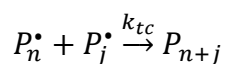


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.9 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando menores valores da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação são atribuídos. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando esta constante de terminação igual a $0,80 \times 10^9$ foi 10,67 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação igual a $1,00 \times 10^9$, obtida de Johnston-Hall e Monteiro (2008), foi 16,58 %. Esta constante de terminação possui uma maior influência na conversão com o decorrer do tempo.

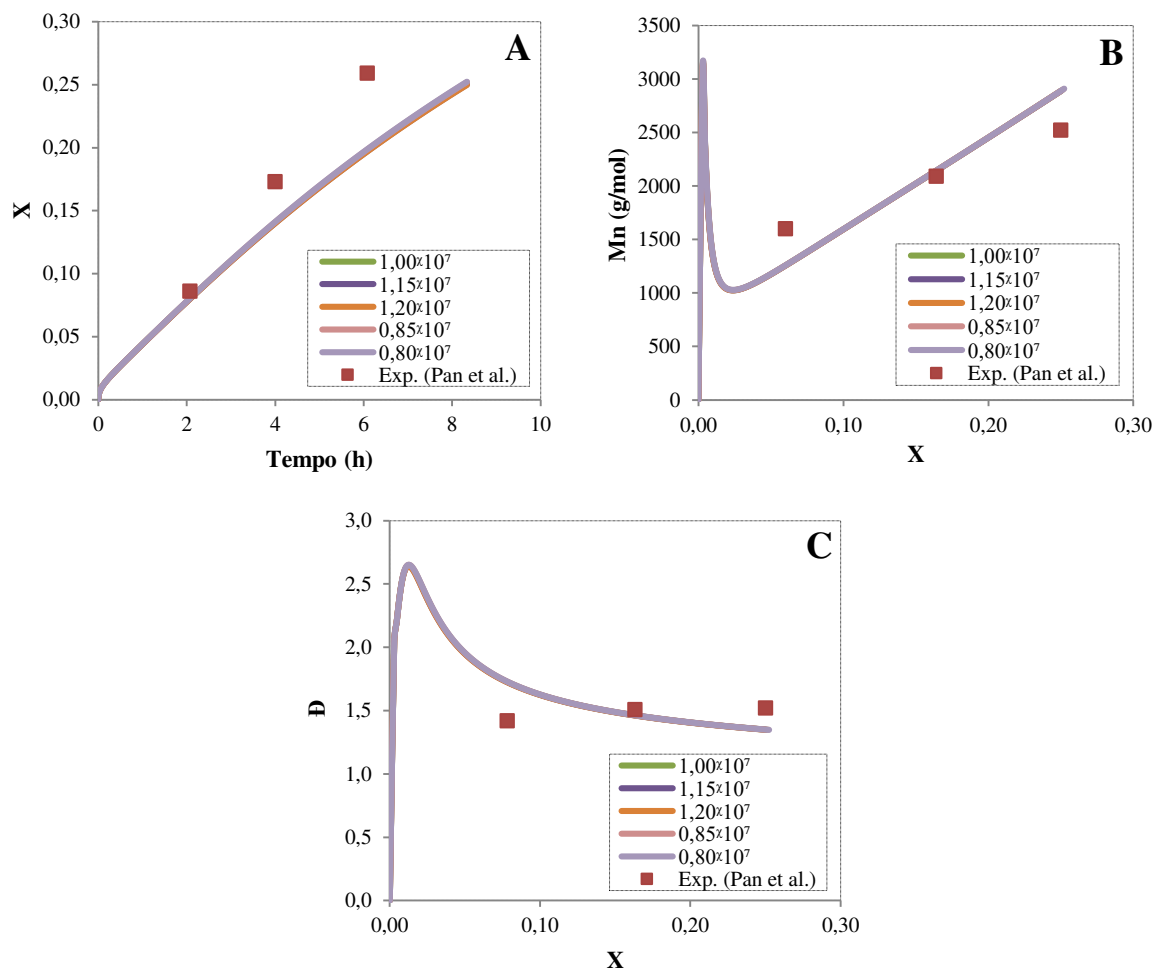
Na Figura 5.9 (B) e (C) observa-se que os resultados de simulação sofrem pouca influência com a variação desta constante cinética. Deste modo, esta constante será mantida no seu valor original de $1,00 \times 10^9$ (literatura). Considerando a constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação igual a $0,80 \times 10^9$, o erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos foi 11,80 %. De forma comparativa, o erro médio total considerando a constante de terminação igual a $1,00 \times 10^9$, obtida de Johnston-Hall e Monteiro (2008), foi 13,80 %. A diferença entre os erros médios é 2,00 %, indicando pouca interferência da mesma.

5.2.9 Efeito da constante de terminação por combinação ($k_{tc} = 1,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.10 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de terminação por combinação e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

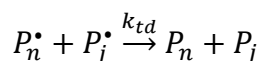
Figura 5.10 – Comparação do efeito da constante de terminação por combinação (k_{tc}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

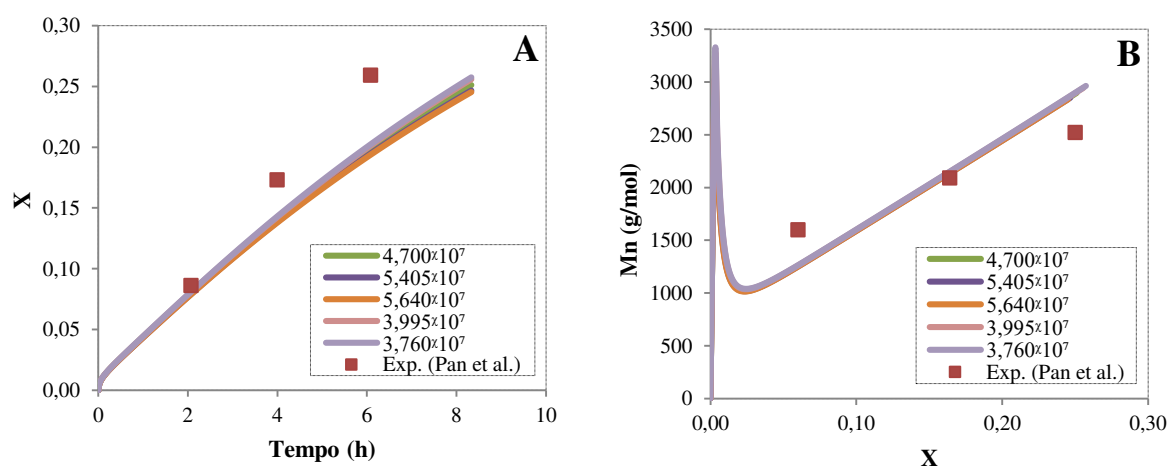
Analisando a Figura 5.10 (A B e C) verifica-se que a constante de terminação por combinação não apresenta influência significativa na conversão de monômero em função do tempo, massa molar em função da conversão e dispersidade em função da conversão. Assim, o valor da constante obtida da literatura será considerado para as simulações deste trabalho. O erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos utilizando seu valor original ($1,00 \times 10^7$) obtido de Zhou e Luo (2014) foi 13,80 %.

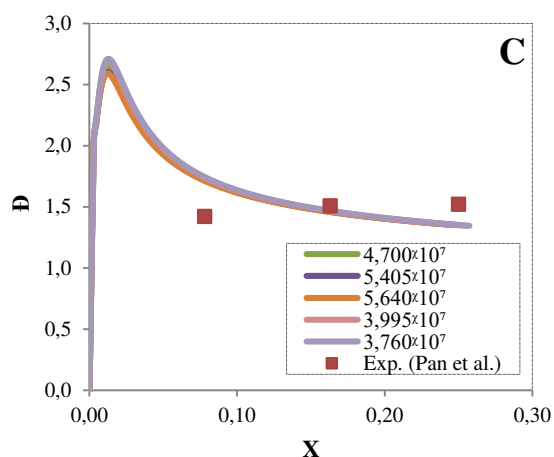
5.2.10 Efeito da constante de terminação por desproporcionamento ($k_{td} = 4,70 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)



A Figura 5.11 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de terminação desproporcionamento e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.11 – Comparação do efeito da constante de terminação por desproporcionamento (k_{td}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.





Fonte: Elaborada pelo autor.

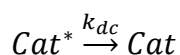
Na Figura 5.11 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando menores valores da constante de terminação por desproporcionamento são atribuídos. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de terminação por desproporcionamento igual a $3,76 \times 10^7$ foi 15,02 %. De forma comparativa, o erro considerando esta constante igual a $4,70 \times 10^7$, obtida da pesquisa de Zhou e Luo (2014), foi 16,58 %. Esta constante cinética possui uma maior influência na conversão.

Na Figura 5.11 (B) e (C) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica e da dispersidade em função da conversão de monômero são melhores retratados pela simulação em maiores valores da constante de terminação por desproporcionamento, não apresentando uma influência significativa. Considerando a constante de terminação por desproporcionamento igual a $5,64 \times 10^7$, o erro entre a simulação e os dados experimentais para a massa molar foi 12,17 % e para a dispersidade foi 11,63 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de terminação por desproporcionamento igual a $4,70 \times 10^7$, obtida da pesquisa de Zhou e Luo (2014), para o gráfico da massa molar e da dispersidade, foi 12,87 % e 11,92 %, respectivamente. Com isto, verifica-se que a diferença entre os erros encontrados é baixa.

Os resultados dos gráficos mostraram que a constante de terminação por desproporcionamento não apresenta uma influência significativa nos gráficos da massa molar e da dispersidade em função da conversão. Assim sendo, o valor desta constante será mantido

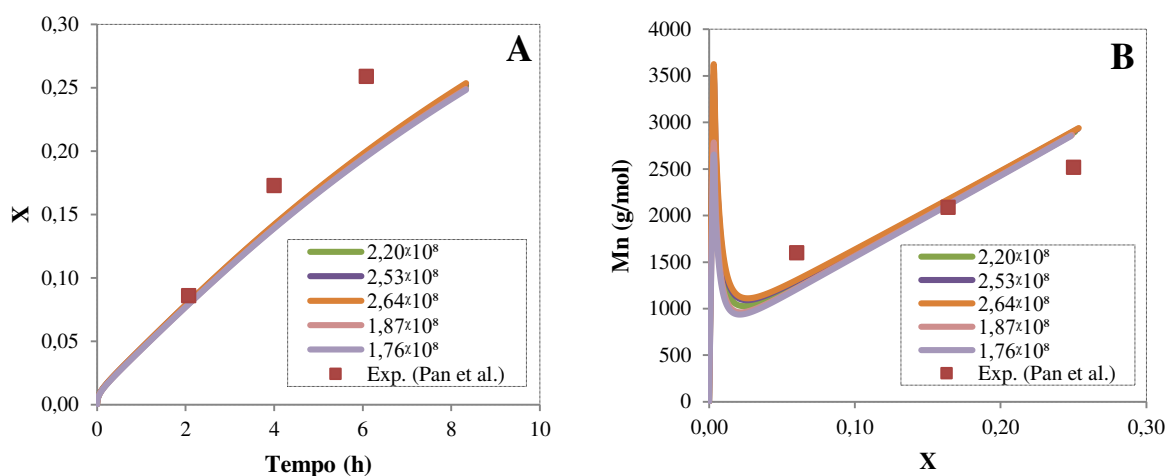
(literatura). O erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos utilizando seu valor original ($4,70 \times 10^7$) obtido da pesquisa de Zhou e Luo (2014) foi 13,80 %.

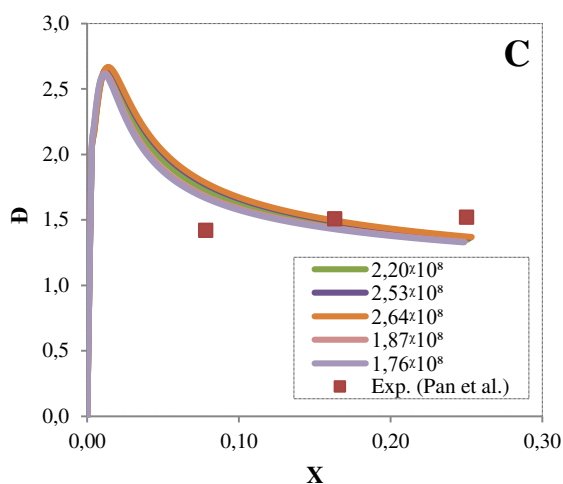
5.2.11 Efeito da constante de decaimento do catalisador ($k_{dc} = 2,20 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)



A Figura 5.12 fornece uma comparação entre os resultados da simulação alterando os valores da constante de decaimento do catalisador e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016).

Figura 5.12 – Comparação do efeito da constante de decaimento do catalisador (k_{dc}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 5.12 (A) verifica-se que os resultados experimentais de conversão de monômero em função do tempo são melhores retratados pela simulação quando maiores valores da constante de decaimento do catalisador são atribuídos. Esta constante encontra-se na etapa do fechamento do ciclo da O-ATRP, no qual o catalisador no estado excitado retorna ao estado fundamental através do decaimento do catalisador. O erro entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de decaimento do catalisador igual a $2,64 \times 10^8$ foi 15,67 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de decaimento do catalisador igual a $2,20 \times 10^8$, obtida da pesquisa de Pan *et al.* (2016), foi 16,58 %.

Na Figura 5.12 (B) observa-se que os dados experimentais e simulados para o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão de monômero são melhores retratados pela simulação em maiores valores da constante de decaimento do catalisador, o oposto ocorre para a Figura 5.12 (C). Considerando a constante de decaimento do catalisador igual a $2,64 \times 10^8$, o erro entre a simulação e os dados experimentais para a massa molar foi 12,57 %. Em contrapartida, considerando esta constante igual a $1,76 \times 10^8$, o erro entre a simulação e os dados experimentais para a dispersidade foi 11,72 %. De forma comparativa, o erro considerando a constante de decaimento do catalisador igual a $2,20 \times 10^8$, obtida da pesquisa de Pan *et al.* (2016), para os gráficos da massa molar e dispersidade (B e C), foi 12,87 % e 11,92 %, respectivamente.

Analisando a Figura 5.12 (A B e C) verifica-se que a constante de decaimento do catalisador não apresenta influência significativa na conversão de monômero em função do

tempo, massa molar e dispersidade em função da conversão, portanto o valor desta constante será mantido o valor da literatura ($2,20 \times 10^8$). Considerando a constante de decaimento do catalisador igual a $2,64 \times 10^8$ o erro médio total entre a simulação e os dados experimentais para os três gráficos foi 13,43 %. De forma comparativa, o erro médio total considerando esta constante igual a $2,20 \times 10^8$, obtida da pesquisa de Pan *et al.* (2016), foi 13,80 %. A diferença entre os erros médios é 0,36 %, sendo este um erro desprezível em termos de simulação.

5.3 ANÁLISE DO NEGLIGENCIAMENTO DE PARÂMETROS QUE APRESENTARAM POUCA INFLUÊNCIA NO PROCESSO

Neste item foi feita uma análise completa dos parâmetros cinéticos utilizados na O-ATRP a fim de negligenciar algumas constantes de modo a simplificar a modelagem. Na Tabela 5.2 são apresentados os parâmetros que geraram incertezas, os quais demonstraram pouca influência no processo. Os gráficos estão no apêndice B deste material.

Para a elaboração dos gráficos, foi utilizado o programa em Mathcad com os valores das constantes cinéticas obtida da literatura. Algumas constantes foram negligenciadas e o erro médio foi calculado. Por exemplo, na Tabela 5.2, os parâmetros $k_{r,l}$, $k_{tr,M}$, $k_{t0} = 0$ significam que estas constantes foram zeradas, e as demais foram mantidas com seus respectivos valores encontrados na literatura.

Tabela 5.2 – Análise completa dos parâmetros que apresentaram pouca influência no processo.

Parâmetro (s)	Erro médio entre experimentos e simulações (%)
$k_{r,l}, k_{tr,M}, k_{t0} = 0$	24,42
$k_{r,l}, k_{tr,M}, k_{t1} = 0$	15,08
$k_{r,l}, k_{t0}, k_{t1} = 0$	19,26
$k_{tr,M}, k_{t0}, k_{t1} = 0$	33,20
$k_{r,l}, k_{tr,M}, k_{t0}, k_{t1} = 0$	19,26
$k_{r,l} = 0$	26,76
$k_{tr,M} = 0$	13,80
$k_{t0} = 0$	11,97
$k_{t1} = 0$	26,61

De acordo com a Tabela 5.2 observa-se que o erro médio entre a simulação e os dados experimentais, considerando a constante de transferência de cadeia para o monômero e a constante de terminação entre radicais primários foi 13,80 % e 11,97 %, respectivamente. De forma comparativa, o erro médio dos gráficos considerando a constante de transferência de cadeia para o monômero igual a $1,70 \times 10^{-2}$ e a constante de terminação entre radicais primários igual a $1,00 \times 10^9$, valores obtidos da pesquisa de Johnston-Hall; Monteiro (2008) e Kukulj; Davis; Gilbert (1998), respectivamente, foi 13,80 %.

Conclui-se que as constantes $k_{tr,M}$ e k_{t0} podem ser negligenciadas, conforme sugerido durante a análise de sensibilidade paramétrica, pois o erro médio entre experimentos e simulação para os três gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) apresentado foi $\leq 13,80$ %. Logo, para este tipo de polimerização e nessas condições experimentais, essas reações não são tão pronunciadas.

5.4 EFEITO DA PROPORÇÃO DE REAGENTES

A Tabela 5.3 apresenta os valores atualizados de todas as constantes cinéticas utilizadas para a simulação da polimerização do metil metacrilato com suas respectivas referências. Alguns destes parâmetros foram modificados, negligenciados ou inalterados conforme análise de sensibilidade paramétrica.

Tabela 5.3 – Valores finais dos coeficientes cinéticos do mecanismo O-ATRP para a polimerização de metacrilato de metila.

Coeficiente	Valor	Referência
k_r (s^{-1})	$4,00 \times 10^{-1}$	(GUO; LUO, 2018)
$k_{r,l}$ (s^{-1})	$3,90 \times 10^{-6}$	(GUO; LUO, 2018)
$k_{a,0}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	$5,70 \times 10^7$	(SILVA, 2020)
$k_{da,0}$ ($M^{-2}s^{-1}$)	$3,40 \times 10^8$	(GUO; LUO, 2018)
k_{in} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,60 \times 10^2$	(GUO; LUO, 2018)
k_p ($M^{-1}s^{-1}$)	$3,84 \times 10^2$	Proposto neste trabalho
k_a ($M^{-1}s^{-1}$)	$2,00 \times 10^8$	(SILVA, 2020)
k_{da} ($M^{-2}s^{-1}$)	$1,70 \times 10^8$	(GUO; LUO, 2018)
$k_{tr,M}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	0	Proposto neste trabalho
k_{t0} ($M^{-1}s^{-1}$)	0	Proposto neste trabalho
k_{t1} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,00 \times 10^9$	(JOHNSTON-HALL; MONTEIRO, 2008)
k_{tc} ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,00 \times 10^7$	(ZHOU; LUO, 2014)
k_{td} ($M^{-1}s^{-1}$)	$4,70 \times 10^7$	(ZHOU; LUO, 2014)
k_{dc} (s^{-1})	$2,20 \times 10^8$	(PAN <i>et al.</i> , 2016)

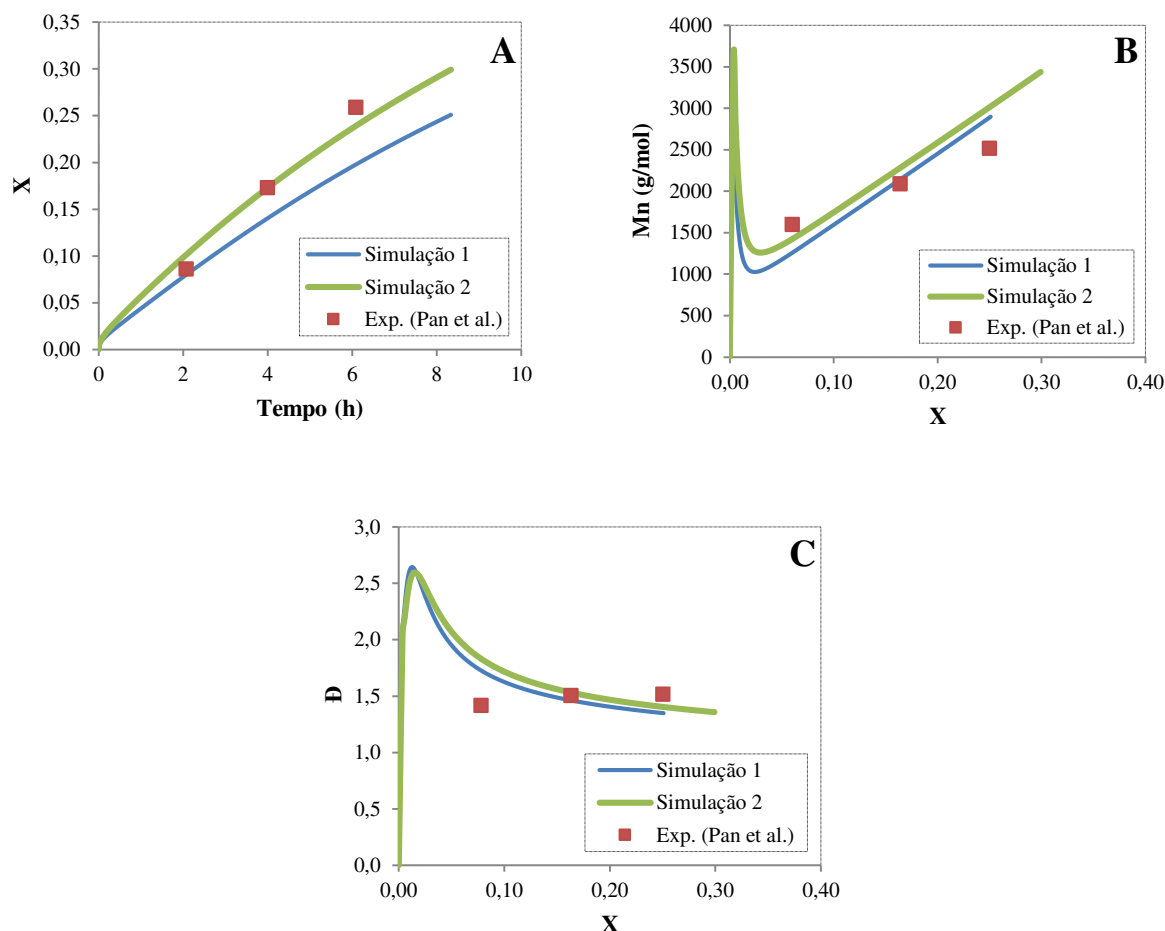
Comparando-se as Tabelas 5.1 e 5.3, verifica-se que apenas a constante de propagação sofreu alteração em seu valor original, aumentando em 20 %. O valor desta

constante antes reportado na literatura era de $3,20 \times 10^2$. Com a análise paramétrica deste trabalho, sugere-se utilizar seu valor igual a $3,84 \times 10^2$. Com isso, houve uma melhora expressiva na simulação dos dados experimentais de conversão de monômero em função do tempo. Para a massa molar e a dispersidade em função da conversão, as simulações sofreram pouca influência. Com a simples mudança proposta neste trabalho para a constante de taxa de propagação, consegue-se, portanto, suprir o principal gargalo encontrado até o momento na simulação da O-ATRP do metacrilato de metila.

Junto a isto, as constantes que foram negligenciadas, ou seja, igualadas a zero, foram: $k_{tr,M}$ e k_{t0} . Durante a análise paramétrica desta pesquisa, verificou-se que estas constantes apresentaram pouca influência no processo e por este motivo, foram negligenciadas com o intuito de simplificar o modelo de polimerização, reduzindo o esforço computacional. A baixa influência das constantes de taxa de transferência de cadeia e terminação por combinação de radicais primários é comum de ocorrer em processos de polimerização controlada, principalmente com o aumento da temperatura, conforme discutido em inúmeras pesquisas na literatura (COELHO; VIEIRA, 2020; D'HOOGE; REYNIERS; MARIN, 2009; PRETURLAN; VIEIRA; LONA, 2016; VIEIRA; LONA, 2016a, b; VIEIRA; LONA, 2016; ZHU, 1999). Por outro lado, é importante destacar que, caso a polimerização do metacrilato de metila seja conduzida em altas temperaturas, a desconsideração dessas constantes se torna progressivamente prejudicial à reprodutibilidade do processo (D'HOOGE; REYNIERS; MARIN, 2013; MATYJASZEWSKI; TSAREVSKY, 2014). As constantes que não sofreram alteração em seu valor original (obtido na literatura para validação do modelo) foram: k_r , $k_{r,l}$, $k_{a,0}$ (SILVA, 2020), $k_{da,0}$, k_{in} , k_a (SILVA, 2020), k_{da} , k_{t1} , k_{tc} , k_{td} e k_{dc} .

Constatou-se que, com estes novos parâmetros, houve uma redução no valor do erro médio entre os pontos experimentais e a simulação, ou seja, o processo de simulação se tornará satisfatório e coerente para uma análise mais realística dos efeitos da proporção dos reagentes no processo. A fim de ilustrar essa melhor reprodução do modelo, a Figura 5.13 apresenta uma comparação entre os dados experimentais e simulados utilizando as adaptações propostas neste trabalho. A Simulação 1 indica a modelagem utilizando as constantes cinéticas da literatura e a Simulação 2 utiliza os valores atualizados dessas constantes que foram aprimorados para este trabalho.

Figura 5.13 – Comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais utilizando as adaptações pertinentes, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os gráficos entre os resultados da simulação e os dados experimentais utilizando as adaptações pertinentes conclui-se que, a Figura 5.13 (A) ilustra o gráfico da conversão em função do tempo. Esta nova simulação (2) apresentou uma melhora significativa em relação aos pontos experimentais, o erro médio encontrado entre os dados experimentais e o simulado utilizando as adaptações propostas neste trabalho foi 8,45 %, o que indica um erro médio de aproximadamente 50 % menor do que o erro calculado utilizando as constantes da literatura (16,58 %).

Analisando a Figura 5.13 (B e C), constata-se que para os gráficos da massa molar e da dispersidade em função da conversão não houve uma melhora significativa como no gráfico da conversão com o tempo, porém estes gráficos não apresentaram uma grande divergência em relação à simulação antiga (1), sendo assim satisfatórios. O erro médio entre os pontos experimentais e a simulação para o gráfico da massa molar e da dispersidade foi 13,25 % e 12,68 %, respectivamente. De forma comparativa, o erro médio entre os pontos e a simulação utilizando os coeficientes da literatura para a massa molar e para a dispersidade foi 12,87 % e 11,92 %, respectivamente.

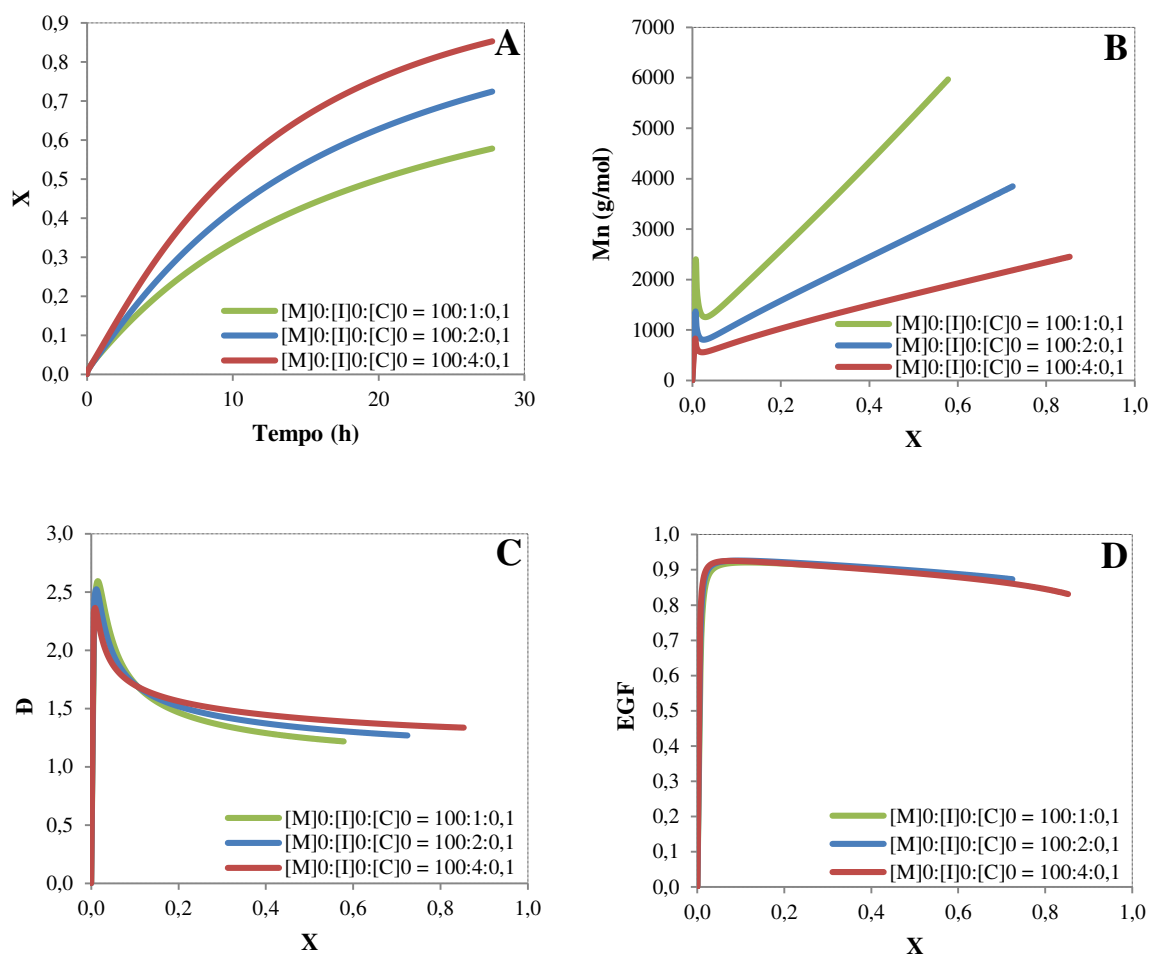
De acordo com as análises realizadas neste trabalho, comprova-se que foram obtidos melhores resultados de simulação para a polimerização radicalar organocatalisada do metacrilato de metila, tendo como base baixos valores de erros médios entre dados experimentais e simulados. O erro médio total obtido para os gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) foi 11,46 %. Este valor indica que os parâmetros ajustados foram condizentes para esta polimerização. Em contrapartida, o erro médio para os gráficos utilizando a simulação com os dados da literatura foi 13,80 %.

5.4.1 Efeito da proporção de iniciador

O iniciador está envolvido na geração de radicais livres, além de influenciar na geração de radicais a partir do sistema catalítico (Cat^{*+}). Assim, o efeito da proporção inicial de iniciador é de grande importância a ser analisado na O-ATRP (GUO; LUO, 2018).

A Figura 5.14 ilustra os perfis de conversão com o decorrer do tempo, desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão, dispersidade em função da conversão e EGF em função da conversão. A concentração de iniciador foi alterada e as concentrações de monômero e catalisador foram mantidas, a fim de compreender o efeito do iniciador no processo. As proporções originais de monômero, iniciador e catalisador utilizadas foram 100:1:0,1, respectivamente. A partir desta proporção, aumentou-se a concentração de iniciador. Nos momentos foram atribuídos valores iguais à zero para o início do processo. As constantes cinéticas utilizadas foram as da Tabela 5.3.

Figura 5.14 – Análise do efeito da proporção de iniciador nos resultados da simulação, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão e (D) EGF em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.14 (A) ilustra as simulações de conversão de monômero em função do tempo de polimerização para três proporções distintas de iniciador. Conforme esperado, um aumento na concentração de iniciador aumenta a taxa de polimerização, uma vez que uma elevada concentração de iniciador produz maior quantidade de polímeros “vivos”, os quais apresentam influência direta na taxa de polimerização (HERRERA; VIEIRA, 2019b). Aumentando a concentração de iniciador ($[M]_0:[I]_0:[C]_0 = 100:4:0,1$) obtêm-se polímeros com conversões maiores do que 80 % em 30 horas de polimerização. O oposto ocorre no trabalho de Silva (2020), no qual foi analisada a influência deste reagente para a polimerização O-ATRP de D-limoneno, utilizando o pireno como catalisador orgânico e o 2,2,2-tribromoetanol como

iniciador em outras proporções molares. Como a taxa de polimerização do D-limoneno é baixa, foi difícil obter polímeros com conversões maiores do que 10 % em 14 horas de polimerização.

Na Figura 5.14 (B) verifica-se que o iniciador exerce uma forte influência sobre a massa molar. Para uma maior proporção de iniciador, tem-se uma maior taxa de polimerização e uma menor massa molar para toda a faixa de conversões. Por outro lado, para uma menor proporção de iniciador tem-se uma maior massa molar do polímero formado. Este resultado é perfeitamente esperado, partindo-se da teoria de que cada molécula de iniciador irá formar uma molécula de polímero. Quanto maior a quantidade de iniciadores, maior a quantidade de polímeros de menores massas molares e vice-versa.

A Figura 5.14 (C) ilustra as simulações da dispersidade em função da conversão de monômero. O aumento na concentração do iniciador resulta em uma leve redução do controle da polimerização, conforme modelo matemático apresentado. Quando se aumenta a concentração do iniciador, ocorre um aumento no perfil de dispersidade do polímero. O aumento na concentração de radicais em propagação influencia uma pequena perda do controle de polimerização, indicando um maior perfil de dispersidade. Analisando o gráfico, constata-se que não houve uma mudança significativa no perfil de dispersidade em comparação a simulação original ($[M]_0:[I]_0:[C]_0 = 100:1:0,1$). Com isto, pode-se afirmar que as simulações estão condizentes com uma polimerização radicalar controlada, pois a dispersidade atinge valores ainda inferiores a 1,5.

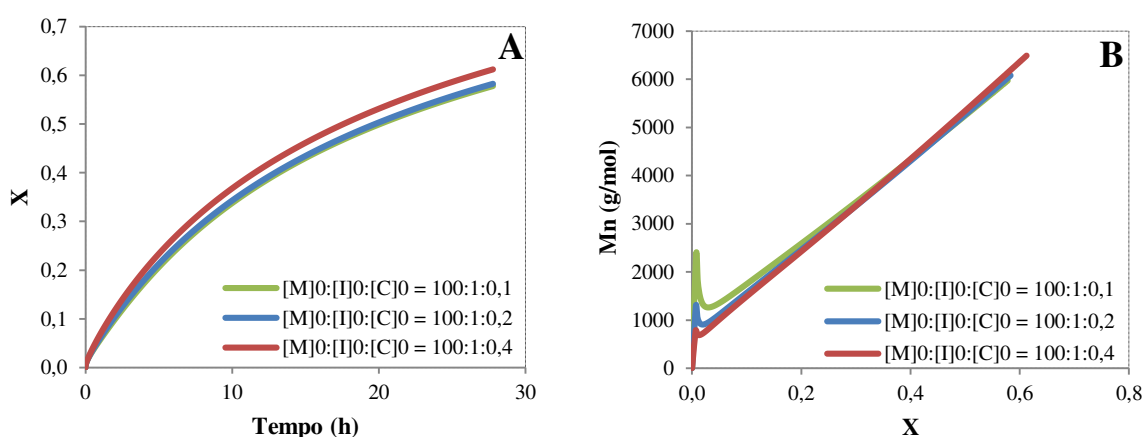
A Figura 5.14 (D) apresenta as simulações da evolução de grupos funcionais em função da conversão de monômero. As cadeias de polímero obtidas com alta concentração de iniciador preservam uma alta funcionalidade final, visto que o número total de cadeias de polímero aumenta enquanto as reações de terminação se mantêm equivalentes (GUO; LUO, 2018). Analisando o gráfico, verifica-se que não houve uma mudança significativa no perfil de grupos funcionais em comparação a simulação base ($[M]_0:[I]_0:[C]_0 = 100:1:0,1$), esta manteve-se elevada, entre 80 % e 90 %. É importante manter uma alta densidade de grupos funcionais em polimerizações controladas, pois a partir desses grupos terminais é possível realizar copolimerizações, viabilizando a produção de macromoléculas diversificadas. Por exemplo, esses copolímeros poderiam ser aplicados como agentes encapsuladores de fármacos e genes (GONÇALVES; VIEIRA, 2020; RODRIGUES; VIEIRA, 2019).

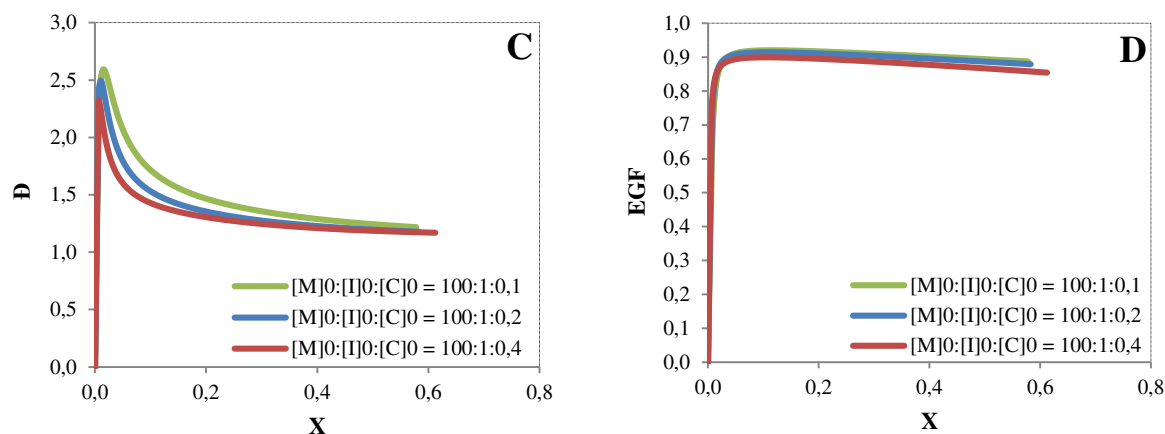
5.4.2 Efeito da proporção de catalisador

Na ATRP, o catalisador desempenha um papel crucial na regulação do equilíbrio de ativação e desativação. Já na O-ATRP existem três formas do catalisador que estão em equilíbrio dinâmico durante toda a polimerização, são elas: catalisador no estado fundamental (Cat), catalisador no estado catalítico ou excitado (Cat^*) e catalisador no estado oxidado ou catiônico radical ($Cat^{\bullet+}$) (GUO; LUO, 2018).

A Figura 5.15 ilustra o efeito da proporção de catalisador nos perfis de conversão com o decorrer do tempo, desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão, dispersidade em função da conversão e EGF em função da conversão. A concentração de catalisador foi alterada e as concentrações de monômero e iniciador foram mantidas, a fim de compreender o efeito do catalisador no processo. As proporções originais de monômero, iniciador e catalisador utilizadas foram 100:1:0,1, respectivamente. A partir desta proporção, aumentou-se a concentração de catalisador. Nos momentos foram atribuídos valores iguais à zero para o início do processo. O valor das constantes cinéticas foi retirado da Tabela 5.3.

Figura 5.15 – Análise do efeito da proporção de catalisador nos resultados da simulação, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão; (C) dispersidade em função da conversão e (D) EGF em função da conversão.





Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 5.15 (A) ilustra as simulações de conversão de monômero em função do tempo de polimerização para três proporções distintas de catalisador. Constata-se que o catalisador também apresenta influência na conversão de monômero. A conversão aumenta conforme o tempo de polimerização para todas as proporções. A polimerização de MMA por O-ATRP atinge 60 % de conversão de monômero em aproximadamente 30 horas. Um aumento na concentração de catalisador acarreta o deslocamento do equilíbrio para a formação de mais radicais poliméricos em propagação, o que afeta diretamente na taxa de polimerização (HERRERA; VIEIRA, 2019a). Este princípio pode ser comprovado de acordo com o trabalho de Silva (2020), no qual foi analisada a influência deste reagente para a polimerização de D-limoneno, utilizando o pireno como catalisador orgânico e o 2,2,2-tribromoetanol como iniciador em outras proporções molares. No entanto, no trabalho desse autor, para o D-limoneno atingir valores superiores a 15 % de conversão é necessário um tempo de 136 horas, sendo inviável na prática.

Na Figura 5.15 (B) verifica-se que as simulações para o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão de monômeros não apresenta influência significativa na variação (proporção) de catalisador quando comparado ao iniciador. De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que para conversões de monômero em torno de 60 %, obtêm-se massas molares em torno de 6.000 g/mol, caracterizando o poli(metacrilato de metila) como oligômero ($\bar{M}_n < 10.000$ g/mol). Quando se aumenta a proporção de catalisador, obtêm-se um melhor controle sobre a polimerização de acordo com a Figura 5.15 (C) que ilustra

a dispersidade em função da conversão de monômero. Um aumento na proporção de catalisador contribui para um melhor controle sobre a polimerização, ou seja, a dispersidade diminui, mesmo nos estágios iniciais do processo, o que indica um perfeito controle, proporcionado pela alta concentração de catalisador no meio reacional ($\mathcal{D} < 1,5$).

A Figura 5.15 (D) apresenta as simulações da evolução de grupos funcionais em função da conversão de monômero. Além da reação de fotólise, as reações de terminação são a principal razão para a perda de funcionalidade final. Uma concentração de espécies de radical mais alta provoca uma maior probabilidade de reações de terminação e, conseqüentemente, um menor grau de controle. Isso é consistente com os resultados expressos nesta modelagem matemática, em que a simulação com a proporção $[M]_0:[I]_0:[C]_0 = 100:1:0,4$ apresenta funcionalidade de extremidade inferior quando comparado a simulação original ($[M]_0:[I]_0:[C]_0 = 100:1:0,1$) (GUO; LUO, 2018). No entanto, constata-se que não houve uma mudança significativa no perfil de grupos funcionais, esta manteve-se elevada atingindo valores em torno de 80 % e 90 %, similar ao efeito da proporção de iniciador.

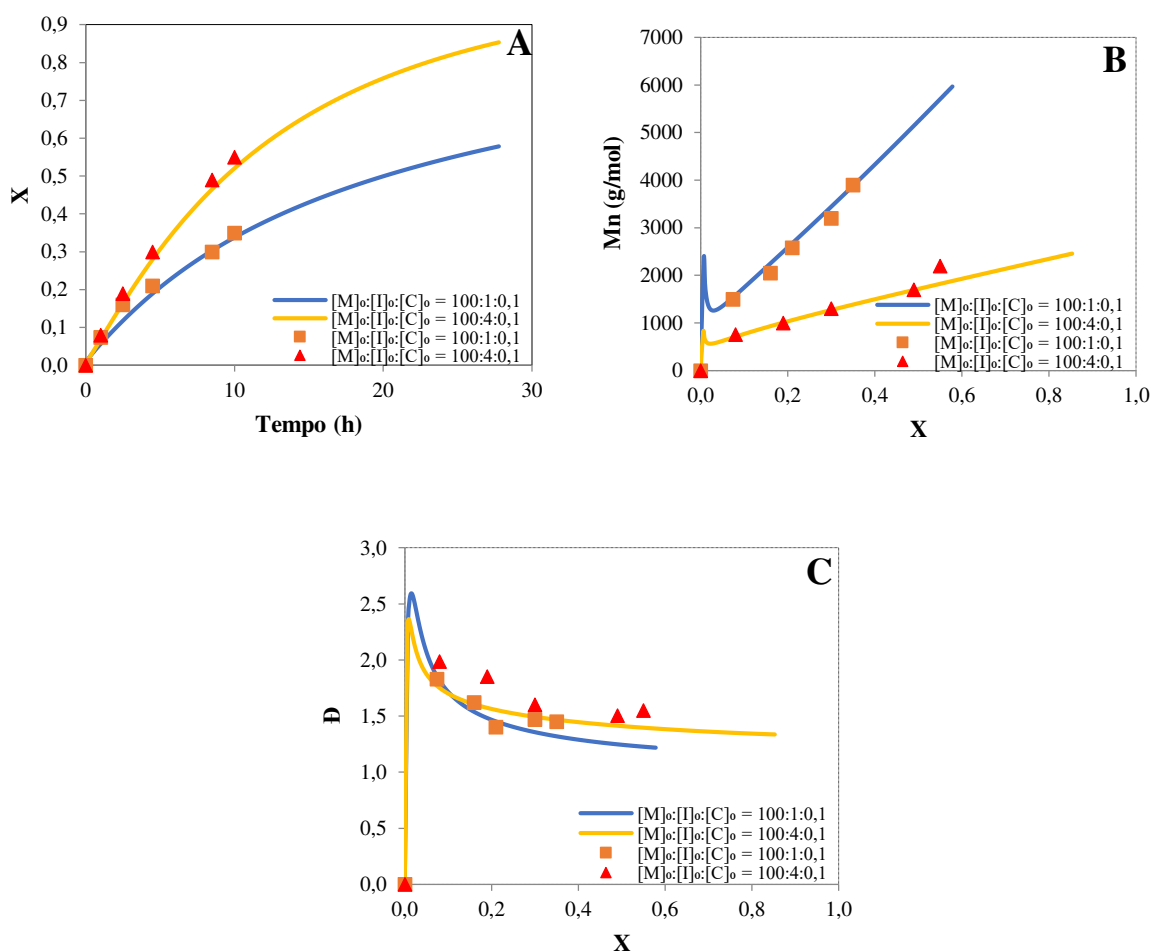
Assim sendo, o aumento da proporção de catalisador contribui para a geração de catalisadores no estado excitado (Cat^*) e no estado oxidado (Cat^{*+}), sucedendo a taxas de ativação e desativação rápidas. Com isso, o equilíbrio é acelerado e o controle da polimerização é melhorado, obtendo polímeros com alta massa molar e baixa dispersidade, conforme trabalhos da literatura (GUO; LUO, 2018; THERIOT *et al.*, 2017, 2016).

5.4.3 Validação do modelo utilizando dados experimentais

Como a O-ATRP ainda é relativamente recente, dados experimentais adequados para a validação de modelagens estão escassos. Na literatura, só foram encontrados experimentos adequados na pesquisa de Pan *et al.* (2016). Desta forma, optou-se por conduzir alguns experimentos para garantir a integridade da validação proposta. Assim, alguns dados experimentais foram obtidos utilizando as condições propostas por Pan *et al.* (2016), com algumas pequenas modificações, como a variação na proporção de iniciador.

A Figura 5.16 fornece uma comparação entre a simulação e os resultados experimentais utilizando as adaptações propostas neste trabalho. A concentração de iniciador foi alterada e as concentrações de monômero e catalisador foram mantidas constantes. As proporções originais de monômero, iniciador e catalisador utilizadas foram 100:1:0,1, respectivamente. A partir desta proporção, aumentou-se a concentração de iniciador e a polimerização foi conduzida em 10 horas. Nos momentos foram atribuídos valores iguais à zero para o início do processo. As constantes cinéticas da Tabela 5.3, ou seja, aquelas ajustadas para melhor reprodutibilidade do modelo, foram utilizadas para condução da simulação.

Figura 5.16 – Comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais variando a proporção de iniciador, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a Figura 5.16 (A, B e C) observa-se uma boa reprodução dos dados experimentais em relação a simulação, confirmando que o modelo proposto neste trabalho pode ser considerado válido para simular a O-ATRP do metacrilato de metila. Visualmente, é possível notar uma excelente reprodução da conversão de monômero e massa molar. Porém, a dispersidade simulada aparentemente apresenta alguns desvios maior, principalmente em conversões de monômero menores quando utiliza-se a maior proporção de iniciador (veja o descontrole da polimerização nos experimentos). Mesmo assim, percebe-se uma tendência lógica em ambos os casos, que permitem inferir ainda assim que a modelagem é satisfatória.

Os erros médios obtidos para a Figura 5.16 (A) (conversão em função do tempo) quando é mantida e alterada a proporção de iniciador foram 12,70 % e 8,70 %, respectivamente. Os erros médios encontrados quando é mantida e alterada a proporção de iniciador para a Figura 5.16 (B) que demonstra o desenvolvimento da massa molar média numérica em função da conversão foram 4,78 % e 5,44 %, respectivamente. Por fim, para a Figura 5.16 (C) que reproduz a dispersidade em função da conversão, os erros médios encontrados quando é mantida e alterada a proporção de iniciador foram 5,37 % e 9,94 %, respectivamente.

Os erros médios totais para os três gráficos (conversão, massa molar e dispersidade) quando é mantida e alterada a proporção de iniciador foram 7,62 % e 8,03 %, respectivamente. De acordo com esses valores, o modelo é considerado realístico e plausível de ser reproduzido, pois os dados experimentais seguem a tendência da simulação proposta.

6 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi compreender a cinética do processo de polimerização controlada, O-ATRP, para isso avaliaram-se os efeitos de seus parâmetros cinéticos sobre as principais respostas-chave de uma polimerização controlada. Foi utilizada uma modelagem matemática para realizar uma análise completa da polimerização do metacrilato de metila, para avaliação dos parâmetros cinéticos e identificação do efeito das condições reacionais sobre a conversão e propriedades médias (massa molar e dispersidade).

A modelagem matemática foi composta por balanços materiais em um reator batelada sem variação volumétrica. Além disso, aplicou-se o método dos momentos para obtenção das propriedades médias. A partir dos balanços, foi gerado um sistema de equações diferenciais ordinárias, com alto grau de rigidez numérica. Para a resolução dessas equações foi utilizado o *software* Mathcad Prime 3.0, com o *solver* BDF (*backward differentiation formula*), no qual consiste em uma família de métodos implícitos. O uso deste *software* não é comum em sistemas de polimerização. Mas, conforme demonstrado neste trabalho, se mostrou uma ferramenta simples e bastante eficiente para estudo do processo.

O modelo matemático de estudo foi considerado válido para a simulação da polimerização O-ATRP do metacrilato de metila. Utilizando os parâmetros cinéticos e dados experimentais encontrados na literatura, foi realizada uma comparação entre o perfil simulado e esses dados experimentais. Foi utilizado o iniciador α -bromofenilacetato de etila (EBPA) e o catalisador orgânico 10-fenilfenotiazina (Ph-PTZ) para a síntese de poli(metil metacrilato). Ratificou-se que houve uma reprodução adequada para a massa molar e a dispersidade em função da conversão, porém a conversão em função do tempo houve um desvio significativo em maiores conversões de monômero. O erro médio entre a simulação e os pontos experimentais foi 16,58 % para a conversão. Em comparação, o erro médio para a massa molar e a dispersidade foi 12,87 % e 11,92 %, respectivamente. O erro médio total para a conversão, massa molar e dispersidade foi 13,80 %, sendo este considerado um erro aceitável. A principal dificuldade nesta etapa de validação foi encontrar resultados experimentais que fossem úteis. Como o processo é relativamente novo, pouquíssimos dados experimentais estão disponíveis, o que foi um ponto de fragilidade nesta etapa de validação.

Com base na análise de sensibilidade paramétrica, pela primeira vez na O-ATRP, pode-se obter uma compreensão detalhada a respeito do efeito das reações relacionadas ao sistema. Por meio da variação das constantes cinéticas, foi possível identificar que a constante de propagação é o parâmetro de maior influência no processo, principalmente na conversão de monômero com o decorrer do tempo. Essa constante foi aumentada em 20 % do seu valor encontrado na literatura e, com isso, o erro médio entre os dados experimentais e a simulação para a conversão, massa molar e dispersidade foi 8,35 %, 13,87 % e 12,23 %, respectivamente. O erro médio total foi 11,48 %, o que indica uma melhora relevante na reprodutibilidade dos experimentos pelo modelo cinético. Ainda nesta análise, concluiu-se que, nas condições avaliadas, a constante de transferência de cadeia para o monômero e a constante de terminação entre radicais primários não apresentaram influência significativa na O-ATRP de metacrilato de metila, o que permitiu simplificar o modelo original. As demais constantes foram inalteradas e mantidas em seus valores originais (literatura).

A análise do efeito da proporção de iniciador é de suma importância já que este interfere consideravelmente no processo, principalmente na conversão e na massa molar. Verificou-se que, quanto maior a concentração de iniciador, maior foi a conversão de monômero e menor a massa molar, considerando-se um mesmo tempo de polimerização; em todos os casos simulados, a dispersidade se manteve satisfatória (abaixo de 1,5). Verificou-se que, para a dispersidade ser mínima é necessário que a proporção de iniciador utilizada também seja mínima, com isso, haverá uma menor taxa de polimerização e maiores massas molares. O catalisador possui pouca influência nas propriedades médias quando sua proporção é alterada, porém quanto maior a concentração de catalisador, maior a conversão e uma menor dispersidade. O aumento na concentração de iniciador e catalisador fornece um aumento na conversão do metacrilato de metila, indicando que o iniciador pode ser considerado o parâmetro chave para maximizar a taxa de polimerização, porém com uma redução drástica da massa molar. A funcionalidade terminal do PMMA se manteve alta em todos os cenários simulados, em torno de 85 %, tanto para a variação da proporção de iniciador quanto para catalisador, sendo essa uma característica muito importante para a produção de copolímeros em bloco.

Portanto, a utilização de simulações possibilitaram uma análise do efeito das condições reacionais para a síntese de poli(metacrilato de metila), atingindo o principal objetivo. Adicionalmente, esta dissertação apresentou pela primeira vez uma simulação do

processo em altas conversões ($> 80\%$) de monômero (com duração de cerca de 30 horas). Pensando numa produção comercial deste polímero de estrutura controlada, este tempo de batelada não é atrativo. Entretanto, independente da proporção de reagentes avaliados neste trabalho, a dispersidade e funcionalidade terminal de grupo permaneceram adequados. Esses parâmetros de controle são importantíssimos para viabilização de possíveis futuras copolimerização e aplicações na área médica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o efeito da temperatura na O-ATRP do metacrilato de metila, para isso será necessário determinar as constantes cinéticas como funções de Arrhenius.
- Avaliar outros tipos de iniciadores e catalisadores no processo almejando a produção de materiais com estrutura controlada.
- Reproduzir experimentalmente em laboratório as proporções de reagentes que geraram os melhores resultados em relação à conversão, massa molar e dispersidade.
- Utilizar os parâmetros cinéticos ajustados neste trabalho como valores iniciais na estimativa de possíveis melhores parâmetros utilizando um método de otimização de processos.
- Obter um maior conjunto de dados experimentais para a polimerização O-ATRP de metacrilato de metila para uma validação mais precisa, levando-se em consideração diferentes condições reacionais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, Umar; KARIM, Khairil Juhanni Bt Abd; BUANG, Nor Aziah. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, vol. 55, no. 4, p. 678–705, 2015. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- ALLUSHI, Andrit; JOCKUSCH, Steffen; YILMAZ, Gorkem; YAGCI, Yusuf. Photoinitiated Metal-Free Controlled/Living Radical Polymerization Using Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. **Macromolecules**, vol. 49, no. 20, p. 7785–7792, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01752>.
- ALLUSHI, Andrit; KUTAHYA, Ceren; AYDOGAN, Cansu; KREUTZER, Johannes; YILMAZ, Gorkem; YAGCI, Yusuf. Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization. **Polymer Chemistry**, vol. 8, no. 12, p. 1972–1977, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7py00114b>.
- AMER, Zuhair J. Adsul; AHMED, Jaleel Kareem; ABBAS, Sura Fahim. Chitosan/PMMA Bioblend for Drug Release Applications. **International Journal of Engineering and Technology**, vol. 4, no. 5, p. 318–324, 2014. .
- AVLASEVICH, Yuri; LI, Chen; MÜLLEN, Klaus. Synthesis and applications of core-enlarged perylene dyes. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 20, no. 19, p. 3814–3826, 2010. <https://doi.org/10.1039/c000137f>.
- AYDOGAN, Cansu; KUTAHYA, Ceren; ALLUSHI, Andrit; YILMAZ, Gorkem; YAGCI, Yusuf. Block copolymer synthesis in one shot: concurrent metal-free ATRP and ROP processes under sunlight. **Polymer Chemistry**, vol. 8, no. 19, p. 2899–2903, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7py00069c>.
- AYDOGAN, Cansu; YILMAZ, Gorkem; YAGCI, Yusuf. Synthesis of Hyperbranched Polymers by Photoinduced Metal-Free ATRP. **Macromolecules**, vol. 50, no. 23, p. 9115–9120, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02240>.
- BAMFORD, C. H.; TOMPA, H. On the Calculation of Molecular Weight Distributions from Kinetic Schemes. **Journal of Polymer Science**, vol. 10, no. 3, p. 345–350, 1953. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1974.tb01094.x>.
- BERKENWALD, E.; SPIES, C.; CORTEZ, J. R.Cerna; MORALES, G.; ESTENOZ, D. Mathematical Model for the Bulk Polymerization of Styrene Using the Symmetrical Cyclic Trifunctional Initiator Diethyl Ketone Triperoxide. I. Chemical Initiation by Sequential Decomposition. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 128, no. 1, p. 776–786, 2013. <https://doi.org/10.1002/app.38221>.
- BEUERMANN, Sabine; BUBACK, Michael; DAVIS, Thomas P.; GILBERT, Robert G.; HUTCHINSON, Robin A.; OLAJ, Oskar Friedrich; RUSSELL, Gregory T.; SCHWEER, Johannes; VAN HERK, Alex M. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2: Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol. 198, no. 5, p. 1545–1560, 1997. <https://doi.org/10.1002/macp.1997.021980518>.

BRAUNECKER, Wade A.; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. **Progress in Polymer Science**, vol. 32, no. 1, p. 93–146, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>.

CHEN, Mao; MACLEOD, Michelle J.; JOHNSON, Jeremiah A. Visible-Light-Controlled Living Radical Polymerization from a Trithiocarbonate Iniferter Mediated by an Organic Photoredox Catalyst. **ACS Macro Letters**, vol. 4, no. 5, p. 566–569, 2015. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00241>.

COELHO, Felipe Mourão; VIEIRA, Roniérrik Pioli. Synthesis of Renewable Poly(limonene): A Kinetic Modeling Study to Improve the Polymerization. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, vol. 63, p. 1–9, 2020. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2020200022>.

D'HOOGHE, Dagmar R.; REYNIERS, Marie Françoise; MARIN, Guy B. Methodology for Kinetic Modeling of Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 3, no. 4, p. 185–209, May 2009. <https://doi.org/10.1002/mren.200800051>.

D'HOOGHE, Dagmar R.; REYNIERS, Marie Françoise; MARIN, Guy B. The Crucial Role of Diffusional Limitations in Controlled Radical Polymerization. **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 7, no. 8, p. 362–379, Aug. 2013. <https://doi.org/10.1002/mren.201300006>.

D'HOOGHE, Dagmar R.; VAN STEENBERGE, Paul H.M.; DERBOVEN, Pieter; REYNIERS, Marie-Françoise; MARIN, Guy B. Model-based design of the polymer microstructure: bridging the gap between polymer chemistry and engineering. **Polymer Chemistry**, vol. 6, p. 7081–7096, 2015. .

DADASHI-SILAB, Sajjad; ATILLA TASDELEN, Mehmet; YAGCI, Yusuf. Photoinitiated Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Perspectives. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, vol. 52, no. 20, p. 2878–2888, 2014. <https://doi.org/10.1002/pola.27327>.

DEMIR, Mustafa M.; MEMESA, Mine; CASTIGNOLLES, Patrice; WEGNER, Gerhard. PMMA/Zinc Oxide Nanocomposites Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. **Macromolecular Rapid Communications**, vol. 27, no. 10, p. 763–770, 2006. <https://doi.org/10.1002/marc.200500870>.

DEVLAMINCK, Dries J.G.; VAN STEENBERGE, Paul H.M.; REYNIERS, Marie Françoise; D'HOOGHE, Dagmar R. Modeling of Miniemulsion Polymerization of Styrene with MacroRAFT Agents to Theoretically Compare Slow Fragmentation, Ideal Exchange and Cross-Termination Cases. **Polymers**, vol. 11, no. 2, p. 1–28, 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11020320>.

DISCEKICI, Emre H.; ANASTASAKI, Athina; READ DE ALANIZ, Javier; HAWKER, Craig J. Evolution and Future Directions of Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecules**, vol. 51, no. 19, p. 7421–7434, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01401>.

DONG, Hongchen; TANG, Wei; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Well-Defined High-Molecular-Weight Polyacrylonitrile via Activators Regenerated by Electron Transfer ATRP. **Macromolecules**, vol. 40, no. 9, p. 2974–2977, 2007. <https://doi.org/10.1021/ma070424e>.

EVCHUK, I. Yu; MUSII, R. I.; MAKITRA, R. G.; PRISTANSKII, R. E. Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents. **Russian Journal of Applied Chemistry**, vol. 78, no. 10, p. 1576–1580, 2005. <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0564-9>.

FANTIN, Marco; ISSE, Abdirisak A.; VENZO, Alfonso; GENNARO, Armando; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Atom Transfer Radical Polymerization of Methacrylic Acid: A Won Challenge. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 138, no. 23, p. 7216–7219, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01935>.

FERNANDES, Fabiano A. N.; LONA, Liliane M. F. Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização. ed. 1^a, p. 1–146, 2004. .

FIERENS, Stijn K.; TELITEL, Sofia; VAN STEENBERGE, Paul H.M.; REYNIERS, Marie Françoise; MARIN, Guy B.; LUTZ, Jean François; D’HOOGE, Dagmar R. Model-Based Design To Push the Boundaries of Sequence Control. **Macromolecules**, vol. 49, no. 24, p. 9336–9344, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01699>.

FIERENS, Stijn K; D’HOOGE, Dagmar R; VAN STEENBERGE, Paul H M; REYNIERS, Marie-Françoise; MARIN, Guy B. MAMA-SG1 initiated nitroxide mediated polymerization of styrene: From Arrhenius parameters to model-based design. **Chemical Engineering Journal**, vol. 278, p. 407–420, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.024>.

FIERENS, Stijn K; STEENBERGE, Paul H M Van; MARIN, Guy B; DAGMAR, R D. How Penultimate Monomer Unit Effects and Initiator Influence ICAR ATRP of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate. **AIChE Journal**, vol. 63, no. 11, p. 4971–4986, 2017. <https://doi.org/10.1002/aic.15851>.

FISCHER, Hanns. The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations. **Chemical Reviews**, vol. 101, no. 12, p. 3581–3610, 2001. <https://doi.org/10.1021/cr990124y>.

GONÇALVES, Sayeny De Ávila; VIEIRA, Roniérík Pioli. Current status of ATRP-based materials for gene therapy. **Reactive and Functional Polymers**, vol. 147, no. December 2019, p. 104453, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104453>.

GOTO, Atsushi; FUKUDA, Takeshi. Kinetics of living radical polymerization. **Progress in Polymer Science**, vol. 29, no. 4, p. 329–385, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.01.002>.

GRESZTA, Dorota; MARDARE, Daniela; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. “Living” Radical Polymerization. 1. Possibilities and Limitations. **Macromolecules**, vol. 27, no. 3, p. 638–644, 1994. <https://doi.org/10.1021/ma00081a002>.

GROMADA, J.; MATYJASZEWSKI, K. Simultaneous Reverse and Normal Initiation in Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecules**, vol. 34, no. 22, p. 7664–7671, 2001. <https://doi.org/10.1021/ma010864k>.

GUO, Jun-Kang; ZHOU, Yin-Ning; LUO, Zheng-Hong. Kinetic Insight into Electrochemically Mediated ATRP Gained Through Modeling. **AIChE Journal**, vol. 61, no. 12, p. 4347–4357, 2015. <https://doi.org/10.1002/aic>.

GUO, Jun Kang; LUO, Zheng Hong. How the Catalyst Circulates and Works in Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization. **AIChE Journal**, vol. 64, no. 7, p. 2581–2591, 2018. <https://doi.org/10.1002/aic.16134>.

HARPER, C.A.; PETRIE, E.M. *Plastics Materials and Processes - A Concise Encyclopedia*. **John Wiley & Sons**, , p. 1–74, 2003. <https://doi.org/10.1109/mei.2004.1318854>.

HERNÁNDEZ-ORTIZ, Julio C.; JARAMILLO-SOTO, Gabriel; PALACIOS-ALQUISIRA, Joaquín; VIVALDO-LIMA, Eduardo. Modeling of Polymerization Kinetics and Molecular Weight Development in the Microwave-Activated RAFT Polymerization of Styrene. **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 4, no. 3–4, p. 210–221, 2010. <https://doi.org/10.1002/mren.200900047>.

HERRERA, Fiorella Zenaida Fernandez; VIEIRA, Roniérík Pioli. Multivariate Parametric Analysis for the Determination of Kinetic Rate Constants in 2-(difluoromethoxy)ethyl Acrylate Atom-Transfer Radical Polymerization. **Macromolecular Chemistry and Physics**, vol. 220, no. 15, p. 1–12, 2019a. <https://doi.org/10.1002/macp.201900163>.

HERRERA, Fiorella Zenaida Fernandez; VIEIRA, Roniérík Pioli. Numerical Simulation of Atom-Transfer Radical Polymerization of tert-butyl Methacrylate. **Materials Research**, vol. 22, no. 4, p. 1–9, 2019b. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0333>.

HERRMANN, Andreas; MULLEN, Klaus. From Industrial Colorants to Single Photon Sources and Biolabels: The Fascination and Function of Rylene Dyes. **Chemistry Letters**, vol. 35, no. 9, p. 978–985, 2006. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.978>.

HUANG, Chun; BARLOW, Stephen; MARDER, Seth R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics. **Journal of Organic Chemistry**, vol. 76, no. 8, p. 2386–2407, 2011. <https://doi.org/10.1021/jo2001963>.

HUANG, Zhicheng; GU, Yu; LIU, Xiaodong; ZHANG, Lifan; CHENG, Zhenping; ZHU, Xiulin. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate with ppm Level of Organic Photocatalyst. **Macromolecular Rapid Communications**, vol. 38, no. 10, p. 1–8, 2017. <https://doi.org/10.1002/marc.201600461>.

IVANCHEV, S. S.; GONCHARENKO, M. V.; KONDRATIEV, Yu N.; SAVELIEV, A. M.; SOFIEV, A. E. Mathematical modeling and experimental study of high-pressure ethylene polymerization reactors. **Chemical Engineering Journal**, vol. 134, no. 1–3, p. 175–179, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.075>.

JAKUBOWSKI, Wojciech; MIN, Ke; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene. **Macromolecules**, vol. 39, no. 1, p. 39–45, 2006. <https://doi.org/10.1021/ma0522716>.

JENEKHE, S. A.; LU, L.; ALAM, M. M. New Conjugated Polymers with Donor-Acceptor Architectures: Synthesis and Photophysics of Carbazole-Quinoline and Phenothiazine-Quinoline Copolymers and Oligomers Exhibiting Large Intramolecular Charge Transfer. **Macromolecules**, vol. 34, no. 21, p. 7315–7324, 2001. <https://doi.org/10.1021/ma0100448>.

JOHNSTON-HALL, Geoffrey; MONTEIRO, Michael J. Bimolecular Radical Termination: New Perspectives and Insights. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, vol. 46, no. 10, p. 3155–3173, 2008. <https://doi.org/10.1002/pola.22684>.

KONKOLEWICZ, Dominik; SCHRÖDER, Kristin; BUBACK, Johannes; BERNHARD, Stefan; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Visible Light and Sunlight Photoinduced ATRP with ppm of Cu Catalyst. **ACS Macro Letters**, vol. 1, no. 10, p. 1219–1223, 2012. <https://doi.org/10.1021/mz300457e>.

KONKOLEWICZ, Dominik; WANG, Yu; ZHONG, Mingjiang; KRYS, Pawel; ISSE, Abdirisak A.; GENNARO, Armando; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Reversible-Deactivation Radical Polymerization in the Presence of Metallic Copper. A Critical Assessment of the SARA ATRP and SET-LRP Mechanisms. **Macromolecules**, vol. 46, no. 22, p. 8749–8772, 2013. <https://doi.org/10.1021/ma401243k>.

KRYS, Pawel; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization. **European Polymer Journal**, vol. 89, p. 482–523, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.02.034>.

KUKULJ, Dax; DAVIS, Thomas P.; GILBERT, Robert G. Chain transfer to monomer in the free-radical polymerizations of methyl methacrylate, styrene, and α -methylstyrene. **Macromolecules**, vol. 31, no. 4, p. 994–999, 1998. <https://doi.org/10.1021/ma971323r>.

LACROIX, Henri. Thermohydroelastic Properties of Polymethylmethacrylate. Netherlands, , p. 1–50, 2007. .

LANGER, Robert; TIRRELL, David A. Designing materials for biology and medicine. **Nature**, vol. 428, no. 6982, p. 487–492, 2004. <https://doi.org/10.1038/nature02388>.

LI, Xiaohui; WANG, Wen Jun; LI, Bo Geng; ZHU, Shiping. Kinetics and Modeling of Solution ARGET ATRP of Styrene, Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate. **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 5, no. 9–10, p. 467–478, 2011. <https://doi.org/10.1002/mren.201100024>.

LIM, Chern Hooi; RYAN, Matthew D.; MCCARTHY, Blaine G.; THERIOT, Jordan C.; SARTOR, Steven M.; DAMRAUER, Niels H.; MUSGRAVE, Charles B.; MIYAKE, Garret M. 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**, vol. 139, no. 1, p. 348–355, 2017. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11022>.

MAGENAU, Andrew J. D.; STRANDWITZ, Nicholas C.; GENNARO, Armando; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. **Science**, vol. 332, no. April, p. 81–84, 2011. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-01434-2.50020-6>.

MAGENAU, Andrew J D; BORTOLAMEI, Nicola; FRICK, Elena; PARK, Sangwoo; GENNARO, Armando; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Investigation of Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecules**, vol. 46, no. 11, p. 4346–4353, 2013. <https://doi.org/10.1021/ma400869e>.

MASTAN, Erlita; ZHU, Shiping. Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics. **European Polymer Journal**, vol. 68, p. 139–160, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.018>.

MATYJASZEWSKI, K. Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization. **Advanced Materials**, vol. 30, no. 23, p. 1–22, 2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201706441>.

MATYJASZEWSKI, K. General Concepts and History of Living Radical Polymerization. **Handbook of Radical Polymerization**, , p. 361–406, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471220450.ch8>.

MATYJASZEWSKI, K.; COCA, Simion; GAYNOR, Scott G.; WEI, Mingli; WOODWORTH, Brian E. Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization. **Macromolecules**, vol. 30, no. 23, p. 7348–7350, 1997. <https://doi.org/10.1021/ma971258l>.

MATYJASZEWSKI, K.; PAIK, Hyun Jong; ZHOU, Peng; DIAMANTI, Steve J. Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization. **Macromolecules**, vol. 34, no. 15, p. 5125–5131, 2001. <https://doi.org/10.1021/ma010185+>.

MATYJASZEWSKI, K.; TSAREVSKY, Nicolay V. Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 136, no. 18, p. 6513–6533, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja408069v>.

MATYJASZEWSKI, K.; XIA, Jianhui. Atom Transfer Radical Polymerization. **Chemical Reviews**, vol. 101, no. 9, p. 2921–2990, 2001. <https://doi.org/10.1021/cr940534g>.

MATYJASZEWSKI, Krzysztof; JAKUBOWSKI, Wojciech; MIN, Ke; TANG, Wei; HUANG, Jinyu; BRAUNECKER, Wade A.; TSAREVSKY, Nicolay V. Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, vol. 103, no. 42, p. 15309–15314, Oct. 2006. <https://doi.org/10.1073/PNAS.0602675103>.

MIN, Ke; GAO, Haifeng; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Development of an ab Initio Emulsion Atom Transfer Radical Polymerization: From Microemulsion to Emulsion. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 128, no. 32, p. 10521–10526, 2006. <https://doi.org/10.1021/ja0629054>.

MIN, Ke; GAO, Haifeng; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Use of Ascorbic Acid as Reducing Agent for Synthesis of Well-Defined Polymers by ARGET ATRP. **Macromolecules**, vol. 40, no. 6, p. 1789–1791, 2007. <https://doi.org/10.1021/ma0702041>.

MUELLER, Philipp A.; RICHARDS, John R.; CONGALIDIS, John P. Polymerization Reactor Modeling in Industry. **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 5, no. 7–8, p. 261–277, 2011. <https://doi.org/10.1002/mren.201100011>.

ODIAN, George. Principles of Polymerization. New York: Wiley Interscience, ed. 4^a, p. 1–839, 2004. .

OH, Jung Kwon; SIEGWART, Daniel J; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Synthesis and Biodegradation of Nanogels as Delivery Carriers for Carbohydrate Drugs. **Biomacromolecules**, vol. 8, p. 3326–3331, 2007. .

PAN, Xiangcheng; FANG, Cheng; FANTIN, Marco; MALHOTRA, Nikhil; SO, Woong Young; PETEANU, Linda A.; ISSE, Abdirisak A.; GENNARO, Armando; LIU, Peng; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 138, no. 7, p. 2411–2425, 2016. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13455>.

PATTEN, Timothy E.; MATYJASZEWSKI, K. Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials. **Advanced Materials**, vol. 10, no. 12, p. 901–915, 1998. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199808\)10:12<901::AID-ADMA901>3.3.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199808)10:12<901::AID-ADMA901>3.3.CO;2-2).

PATTEN, Timothy E.; XIA, Jianhui; ABERNATHY, Teresa; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization. **Science**, vol. 272, no. 5263, p. 866–868, 1996. <https://doi.org/10.1126/science.272.5263.866>.

PIETRASIK, Joanna; DONG, Hongchen; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Synthesis of High Molecular Weight Poly(styrene-co-acrylonitrile) Copolymers with Controlled Architecture. **Macromolecules**, vol. 39, no. 19, p. 6384–6390, 2006. <https://doi.org/10.1021/ma0611927>.

POLIC, A. Loui; LONA, Liliane M.F.; DUEVER, Thomas A.; PENLIDIS, Alexander. A Protocol for the Estimation of Parameters in Process Models: Case Studies with Polymerization Scenarios. **Macromolecular Theory and Simulations**, vol. 13, no. 2, p. 115–132, 2004. <https://doi.org/10.1002/mats.200300015>.

PORRAS, Carolina Toloza; D'HOOGHE, Dagmar R.; VAN STEENBERGE, Paul H.M.; REYNIERS, Marie Françoise; MARIN, Guy B. A Theoretical Exploration of the Potential of ICAR ATRP for One- and Two-Pot Synthesis of Well-Defined Diblock Copolymers. **Macromolecular Reaction Engineering**, vol. 7, no. 7, p. 311–326, 2013. <https://doi.org/10.1002/mren.201200085>.

PRETURLAN, João G.D.; VIEIRA, Roniérík P.; LONA, Liliane M.F. Numerical simulation and parametric study of solution ARGET ATRP of styrene. **Computational Materials Science**, vol. 124, p. 211–219, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.07.038>.

RAMSEY, Bonnie L.; PEARSON, Ryan M.; BECK, Logan R.; MIYAKE, Garret M. Photoinduced Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization Using Continuous Flow. **Macromolecules**, vol. 50, no. 7, p. 2668–2674, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02791>.

RAY, W Harmon. On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors. **Journal of Macromolecular Science, Part C**, vol. 8, no. 1, p. 1–56, 1 Jan. 1972. <https://doi.org/10.1080/15321797208068168>.

RIBELLI, Thomas G.; KONKOLEWICZ, Dominik; BERNHARD, Stefan; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. How are Radicals (Re)Generated in Photochemical ATRP? **Journal of the American Chemical Society**, vol. 136, no. 38, p. 13303–13312, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja506379s>.

RIBELLI, Thomas G.; LORANDI, Francesca; FANTIN, Marco; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Atom Transfer Radical Polymerization : Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems. **Macromolecular rapid communications**, vol. 40, p. 1–44, 2019. <https://doi.org/10.1002/marc.201800616>.

RODRIGUES, Plínio Ribeiro; VIEIRA, Roniérík Pioli. Advances in atom-transfer radical polymerization for drug delivery applications. **European Polymer Journal**, vol. 115, p. 45–58, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.023>.

SHANMUGASUNDAR, S.; KANNAN, N.; SUNDARAVADIVEL, E.; ZSOLT, Sarang; MUKUNTHAN, K. S.; MANOKARAN, J.; NARENDRANATH, J.; KAMALAKANNAN, V. P.; KAVITHA, P.; PRABHU, V.; BALASUBRAMANIAN, N. Study on the inflammatory response of PMMA/polystyrene/silica nanocomposite membranes for drug delivery and dental applications. **PLoS ONE**, vol. 14, no. 3, p. 1–14, 2019. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0209948>.

SIEGWART, Daniel J.; OH, Jung Kwon; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. **Progress in Polymer Science**, vol. 37, no. 1, p. 18–37, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.08.001>.

SILVA, Ramon Victor. **Modelagem da Síntese de Poli(D-Limoneno) Via Polimerização Radicalar por Transferência de Átomo Organocatalisada**. 2020. 1–84 f. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2020.

SOCOL, G.; MACOVEI, A. M.; MIROIU, F.; STEFAN, N.; DUTA, L.; DORCIOMAN, G.; MIHAILESCU, I. N.; PETRESCU, S. M.; STAN, G. E.; MARCOV, D. A.; CHIRIAC, A.; POEATA, I. Hydroxyapatite thin films synthesized by pulsed laser deposition and magnetron sputtering on PMMA substrates for medical applications. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, vol. 169, no. 1–3, p. 159–168, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.011>.

SPANSWICK, James; PIKE, Bernard. Opportunities in Controlled Radical Polymerization. **ACS Symposium Series**, , p. 385–396, 2009. <https://doi.org/10.1021/bk-2009-1023.ch026>.

SUN, Ru; LIU, Wu; XU, Yu Jie; LU, Jian Mei; GE, Jian Feng; IHARA, Masataka. A cyanobenzo[a]phenoxazine-based near infrared lysosome-tracker for in cellulo imaging. **Chemical Communications**, vol. 49, no. 91, p. 10709–10711, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3cc46696e>.

TANG, Wei; TSAREVSKY, Nicolay V; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Determination of equilibrium constants for atom transfer radical polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 128, no. 5, p. 1598–604, Feb. 2006. <https://doi.org/10.1021/ja0558591>.

TEHFE, Mohamad Ali; LALEVÉE, Jacques; MORLET-SAVARY, Fabrice; GRAFF, Bernadette; BLANCHARD, Nicolas; FOUASSIER, Jean Pierre. Tunable Organophotocatalysts for Polymerization Reactions Under Visible Lights. **Macromolecules**, vol. 45, no. 4, p. 1746–1752, 2012. <https://doi.org/10.1021/ma300050n>.

THERIOT, Jordan C.; MCCARTHY, Blaine G.; LIM, Chern Hooi; MIYAKE, Garret M. Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: Perspectives on Catalyst Design and Performance. **Macromolecular Rapid Communications**, vol. 38, no. 13, p. 1–12, 2017. <https://doi.org/10.1002/marc.201700040>.

THERIOT, Jordan C.; MIYAKE, Garret M.; BOYER, Cyrille A. N, N-Diaryl Dihydrophenazines as Photoredox Catalysts for PET-RAFT and Sequential PET-RAFT/O-ATRP. **ACS Macro Letters**, vol. 7, no. 6, p. 662–666, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00281>.

THERIOT, Jordan C.; RYAN, Matthew D.; MUSGRAVE, Charles B.; MIYAKE, Garret M.; LIM, Chern-Hooi; YANG, Haishen. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light. **Science**, vol. 352, no. 6289, p. 1082–1086, 2016. <https://doi.org/10.1126/science.aaf3935>.

TREAT, Nicolas J.; SPRAFKE, Hazel; KRAMER, John W.; CLARK, Paul G.; BARTON, Bryan E.; READ DE ALANIZ, Javier; FORS, Brett P.; HAWKER, Craig J. Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 136, no. 45, p. 16096–16101, 2014. <https://doi.org/10.1021/ja510389m>.

TSAREVSKY, Nicolay V.; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. “Green” Atom Transfer Radical Polymerization: From Process Design to Preparation of Well-Defined Environmentally Friendly Polymeric Materials. **Chemical Reviews**, vol. 107, no. 6, p. 2270–2299, 2007. <https://doi.org/10.1021/cr050947p>.

VIEIRA, R. P.; LONA, Liliane M.F. Kinetic modeling of atom-transfer radical polymerization: inclusion of break reactions in the mechanism. **Polymer Bulletin**, vol. 73, no. 8, p. 2105–2119, Jan. 2016a. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1596-9>.

VIEIRA, R. P.; LONA, Liliane M.F. Optimization of reaction conditions in functionalized polystyrene synthesis via ATRP by simulations and factorial design. **Polymer Bulletin**, vol. 73, no. 7, p. 1795–1810, Nov. 2016b. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1577-z>.

VIEIRA, R. P.; LONA, Liliane Maria Ferrareso. Simulation of temperature effect on the structure control of polystyrene obtained by atom-transfer radical polymerization. **Polimeros**, vol. 26, no. 4, p. 313–319, 2016c. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2376>.

VIEIRA, R. P.; OSSIG, Andréia; PEREZ, Janaína M.; GRASSI, Vinícius G.; PETZHOLD, Cesar L.; PERES, Augusto; COSTA, João M.; LONA, Liliane M.F. Simulation of the Equilibrium Constant Effect on the Kinetics and Average Properties of Polystyrene Obtained by ATRP. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 24, no. 12, p. 2008–2014, 2013. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130251>.

WANG, Jin-Shan; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. **Macromolecules**, vol. 28, p. 7901–7910, 1995. .

WANG, Yu; SOERENSEN, Nicolai; ZHONG, Mingjiang; SCHROEDER, Hendrik; BUBACK, Michael; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. Improving the “Livingness” of ATRP by Reducing Cu Catalyst Concentration. **Macromolecules**, vol. 46, no. 3, p. 683–691, 2013. <https://doi.org/10.1021/ma3024393>.

WILLIAMS, Valerie A.; RIBELLI, Thomas G.; CHMIELARZ, Pawel; PARK, Sangwoo; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. A Silver Bullet: Elemental Silver as an Efficient Reducing Agent for Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 137, no. 4, p. 1428–1431, 2015. <https://doi.org/10.1021/ja512519j>.

YAMADA, Bunichiro; ZETTERLUND, Per B. General Chemistry of Radical Polymerization. **Handbook of Radical Polymerization**, , p. 117–186, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471220450.ch3>.

YILMAZ, Gorkem; YAGCI, Yusuf. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications. **Polymer Chemistry**, vol. 9, no. 14, p. 1757–1762, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8PY00207J>.

ZHANG, Yaozhong; WANG, Yu; MATYJASZEWSKI, Krzysztof. ATRP of Methyl Acrylate with Metallic Zinc, Magnesium, and Iron as Reducing Agents and Supplemental Activators. **Macromolecules**, vol. 44, no. 4, p. 683–685, 2011. <https://doi.org/10.1021/ma102492c>.

ZHOU, Yin-Ning; LUO, Zheng-Hong. An Old Kinetic Method for a New Polymerization Mechanism: Toward Photochemically Mediated ATRP. **AIChE Journal**, vol. 61, no. 6, p. 1947–1958, 2015. <https://doi.org/10.1002/aic>.

ZHOU, Yin-Ning Ning; LUO, Zheng-Hong Hong. Copper(0)-mediated reversible-deactivation radical polymerization: Kinetics Insight and Experimental Study. **Macromolecules**, vol. 47, no. 18, p. 6218–6229, Sep. 2014. <https://doi.org/10.1021/ma501335j>.

ZHU, Shiping. Modeling of molecular weight development in atom transfer radical polymerization. **Macromolecular Theory and Simulations**, vol. 8, no. 1, p. 29–37, 1 Jan. 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3919\(19990101\)8:1<29::AID-MATS29>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3919(19990101)8:1<29::AID-MATS29>3.0.CO;2-7).

APÊNDICE A – Detalhamento do programa Mathcad

Foi desenvolvido um programa computacional utilizando o Mathcad, este *software* representa um sistema eficaz para resolver problemas matemáticos, seus diversos recursos de exibição retrata uma vantagem significativa em comparação a outros sistemas.

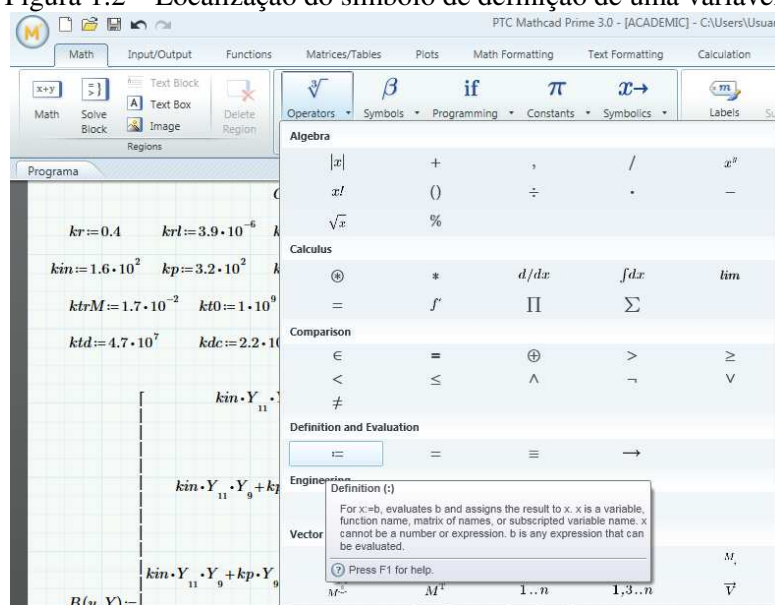
Primeiramente foi necessário definir os valores de todas as constantes cinéticas e o tempo de polimerização para o sistema, conforme Figura 1.1.

Figura 1.1 – Valores de todas as constantes cinéticas e tempo de polimerização.

<i>O – ATRP</i>			
$kr := 0.4$	$krl := 3.9 \cdot 10^{-6}$	$ka0 := 5.7 \cdot 10^7$	$kda0 := 3.4 \cdot 10^8$
$kin := 1.6 \cdot 10^2$	$kp := 3.2 \cdot 10^2$	$ka := 2 \cdot 10^8$	$kda := 1.7 \cdot 10^8$
$ktrM := 1.7 \cdot 10^{-2}$	$kt0 := 1 \cdot 10^9$	$kt1 := 1 \cdot 10^9$	$ktc := 1 \cdot 10^7$
$ktl := 4.7 \cdot 10^7$	$kdc := 2.2 \cdot 10^8$	$T1 := 30000$	

Para a inserção de uma variável utilizou-se o símbolo “:=” que simboliza a definição de uma variável. A Figura 1.2 demonstra a localização deste operador.

Figura 1.2 – Localização do símbolo de definição de uma variável.



Após a definição dos parâmetros cinéticos, foi empregado o método matricial para a resolução das equações diferenciais ordinárias. As Figuras 1.3 e 1.4 demonstram a localização

para a inserção de matriz e a matriz elaborada com todas as equações utilizadas, respectivamente.

Figura 1.3 – Inserção da matriz.

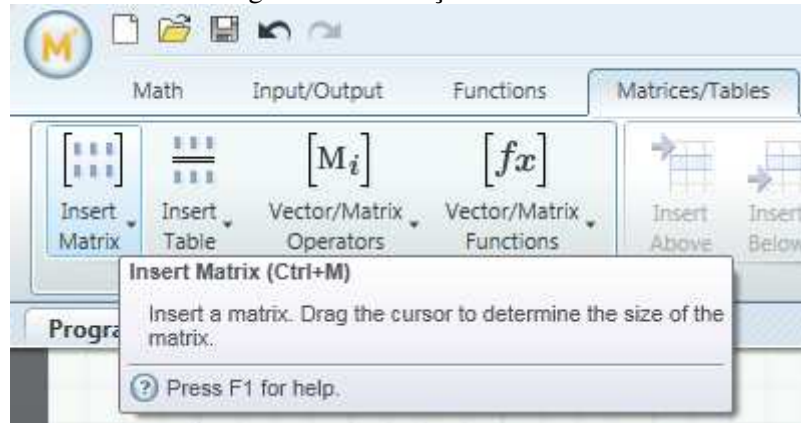


Figura 1.4 – Matriz com todas as equações utilizadas.

$$B(u, Y) := \begin{bmatrix} \begin{aligned} &kin \cdot Y_{11} \cdot Y_9 + ka \cdot Y_1 \cdot Y_{12} - kda \cdot Y_0 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} - kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_0 - (ktc + ktd) \cdot Y_0 \cdot Y_0 \\ &\quad - ka \cdot Y_1 \cdot Y_{12} + kda \cdot Y_0 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} \\ &kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_0 + (ktd + 0.5 \cdot ktc) \cdot Y_0 \cdot Y_0 + ktrM \cdot Y_9 \cdot Y_0 \end{aligned} \\ \begin{aligned} &kin \cdot Y_{11} \cdot Y_9 + kp \cdot Y_9 \cdot Y_0 + ka \cdot Y_4 \cdot Y_{12} - kda \cdot Y_3 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} - kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_3 - (ktc + ktd) \cdot Y_3 \cdot Y_0 \\ &\quad - ka \cdot Y_4 \cdot Y_{12} + kda \cdot Y_3 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} \\ &kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_3 + (ktd + ktc) \cdot Y_0 \cdot Y_3 + ktrM \cdot Y_9 \cdot Y_3 \end{aligned} \\ \begin{aligned} &kin \cdot Y_{11} \cdot Y_9 + kp \cdot Y_9 \cdot (Y_0 + 2 \cdot Y_3) + ka \cdot Y_7 \cdot Y_{12} - kda \cdot Y_6 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} - kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_6 - (ktc + ktd) \cdot Y_6 \cdot Y_0 \\ &\quad - ka \cdot Y_7 \cdot Y_{12} + kda \cdot Y_6 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} \\ &kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_6 + (ktd + ktc) \cdot Y_0 \cdot Y_6 + ktc \cdot Y_3 \cdot Y_3 + ktrM \cdot Y_9 \cdot Y_6 \end{aligned} \\ \begin{aligned} &-kin \cdot Y_{11} \cdot Y_9 - kp \cdot Y_0 \cdot Y_9 - ktrM \cdot Y_0 \cdot Y_9 \\ &-ka0 \cdot Y_{10} \cdot Y_{12} + kda0 \cdot Y_{11} \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} - krl \cdot Y_{10} \end{aligned} \\ \begin{aligned} &-kin \cdot Y_{11} \cdot Y_9 + ka0 \cdot Y_{10} \cdot Y_{12} - kda0 \cdot Y_{11} \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} - 2 \cdot kt0 \cdot Y_{11} \cdot Y_{11} - kt1 \cdot Y_{11} \cdot Y_0 + 2 \cdot krl \cdot Y_{10} \\ &kr \cdot Y_{14} - ka0 \cdot Y_{10} \cdot Y_{12} - ka \cdot Y_1 \cdot Y_{12} - kdc \cdot Y_{12} \end{aligned} \\ \begin{aligned} &ka0 \cdot Y_{10} \cdot Y_{12} - kda0 \cdot Y_{11} \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} + ka \cdot Y_1 \cdot Y_{12} - kda \cdot Y_0 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} \\ &-kr \cdot Y_{14} + kdc \cdot Y_{12} + kda0 \cdot Y_{11} \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} + kda \cdot Y_0 \cdot Y_{13} \cdot Y_{13} \end{aligned} \end{bmatrix}$$

Em seguida, foi necessário definir o tempo inicial, o número de pontos no intervalo e a matriz resposta no tempo inicial. A Figura 1.5 demonstra o tempo inicial que foi definido em zero, os números de pontos no intervalo definidos em mil e a matriz resposta contendo apenas monômero, iniciador e catalisador diferentes de zero, respectivamente.

Figura 1.5 – Matriz resposta no tempo inicial.

$z0 := 0$	$num := 1 \cdot 10^3$
$Y0 :=$	$\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \\ 0.05 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0.005 \end{bmatrix}$

A próxima etapa foi indicar o método empregado no programa. Foi utilizado o *solver* BDF (*backward differentiation formula*), que consiste em uma família de métodos implícitos para a integração numérica de equações diferenciais ordinárias rígidas, conforme Figura 1.6.

Figura 1.6 – Método BDF.

$S := \text{BDF}(Y0, z0, T1, num, B)$									
$t := S^{(0)}$	$\mu0 := S^{(1)}$	$\lambda0 := S^{(2)}$	$\tau0 := S^{(3)}$	$\mu1 := S^{(4)}$	$\lambda1 := S^{(5)}$	$\tau1 := S^{(6)}$	$\mu2 := S^{(7)}$	$\lambda2 := S^{(8)}$	
$\tau2 := S^{(9)}$	$M := S^{(10)}$	$I := S^{(11)}$	$Istar := S^{(12)}$	$Catstar := S^{(13)}$	$Catplus := S^{(14)}$	$Cat := S^{(15)}$			

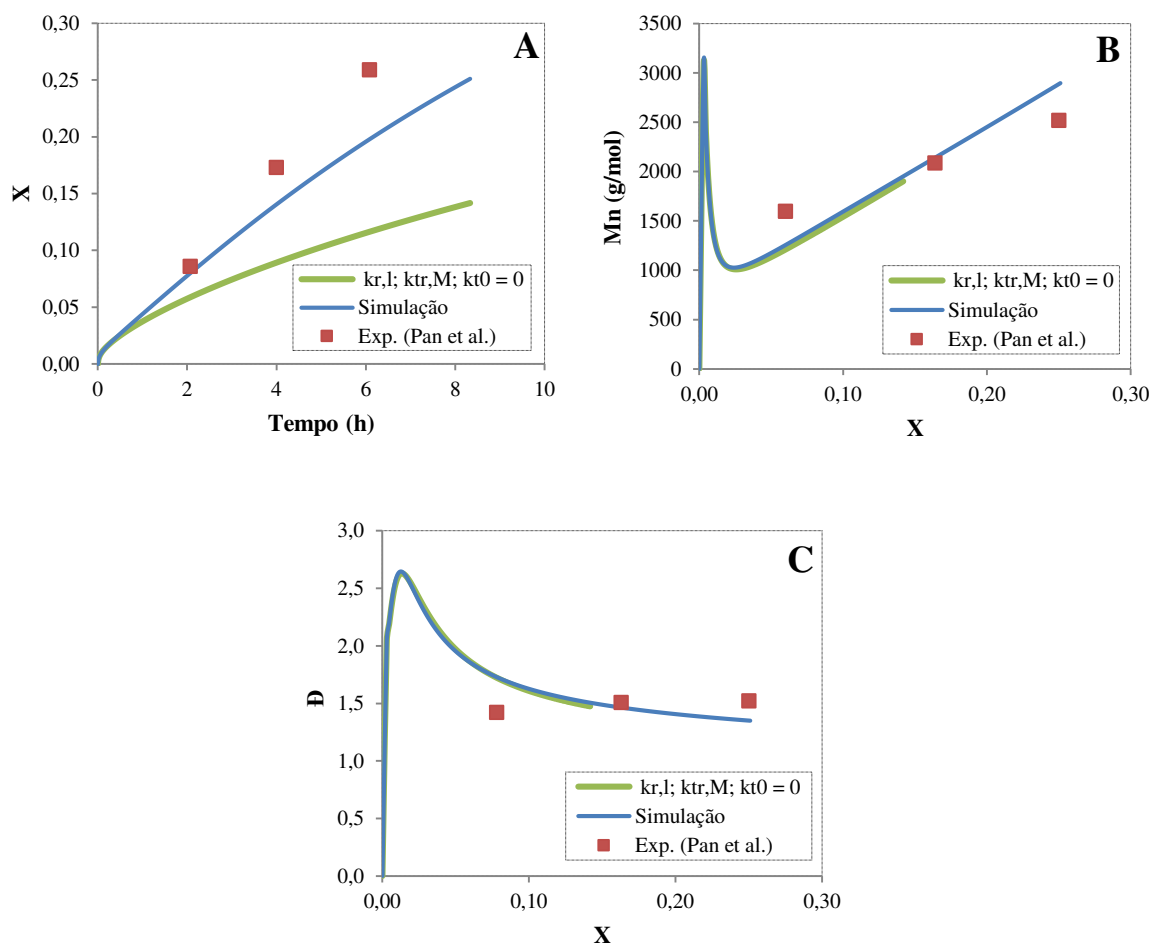
A última etapa consiste em indicar os cálculos das propriedades médias por meio de equações. Ressalta-se que foi necessário adicionar uma soma no denominador das frações com valores extremamente baixos, a fim de evitar que o resultado seja igual a um, conforme Figura 1.7.

APÊNDICE B – Análise do negligenciamento de parâmetros

As Figuras 2.1 a 2.9 fornecem uma comparação entre os resultados de duas simulações e os resultados experimentais obtidos da pesquisa de Pan *et al.* (2016). Essas figuras representam o efeito de algumas constantes que geraram incertezas no processo. A linha contínua verde retrata os parâmetros zerados e a linha contínua azul simboliza todas as constantes com seus respectivos valores originais (literatura).

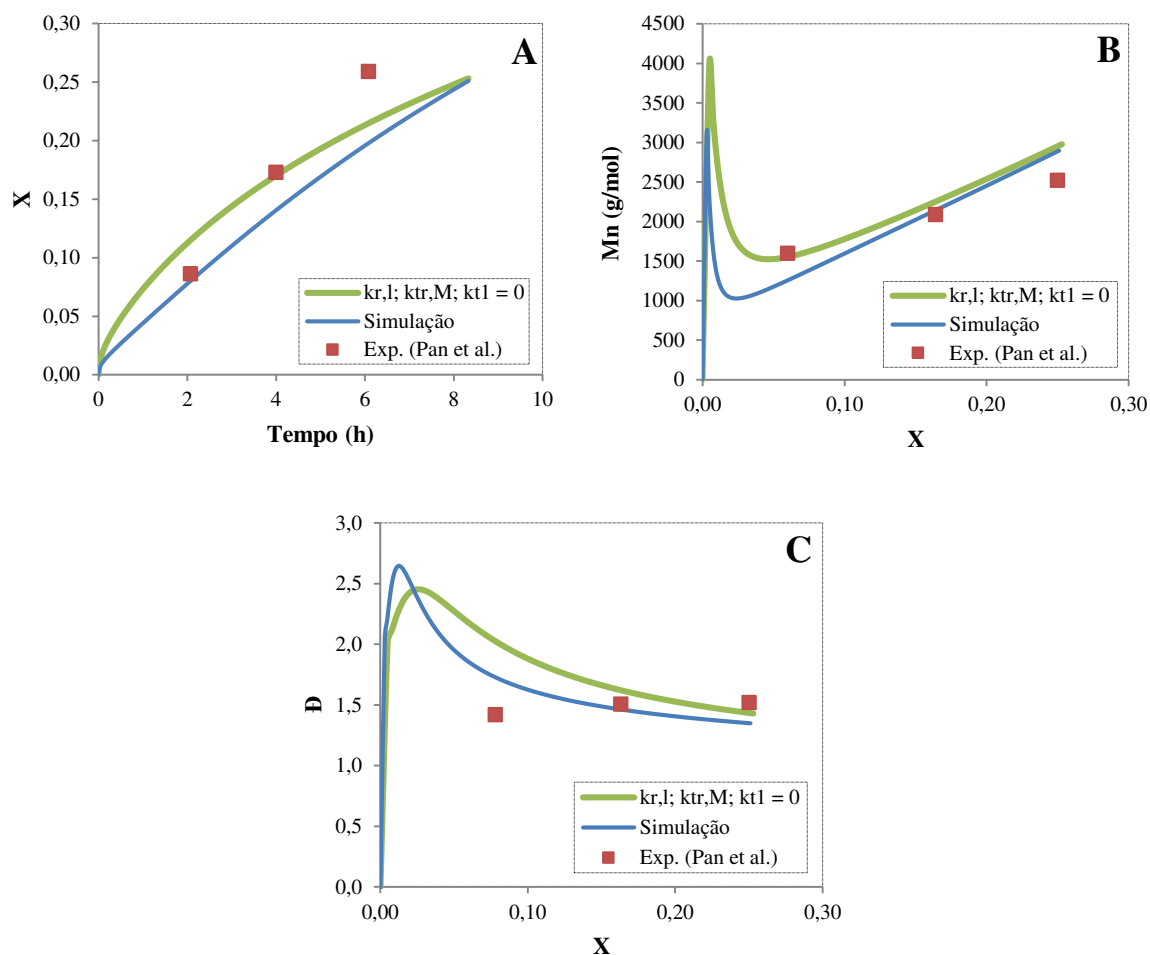
2.1 Constantes $k_{r,l}$, $k_{tr,M}$, $k_{t0} = 0$

Figura 2.1 – Efeito da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação (k_{t1}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



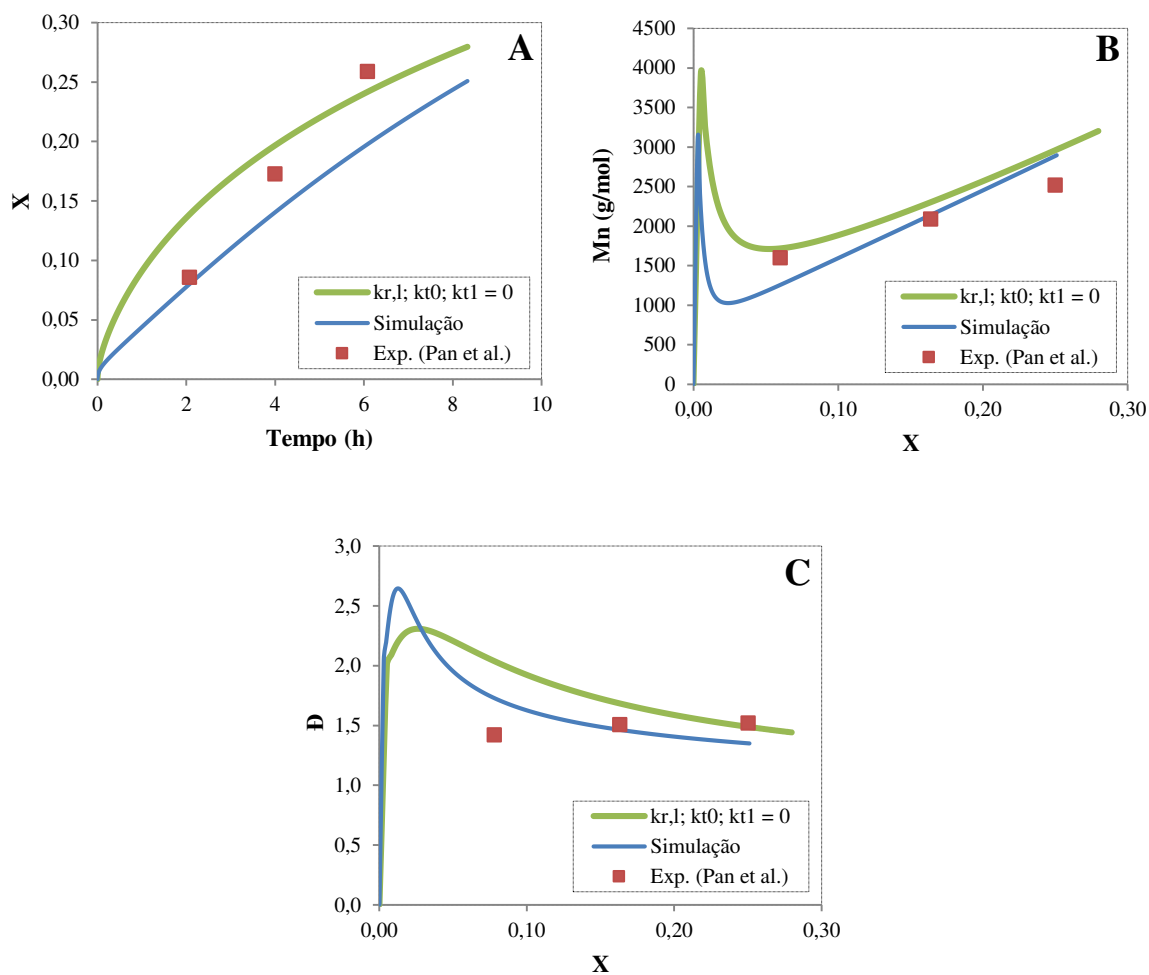
2.2 Constantes $k_{r,l}$, $k_{tr,M}$, $k_{t1} = 0$

Figura 2.2 – Efeito da constante de terminação entre radicais primários (k_{t0}), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



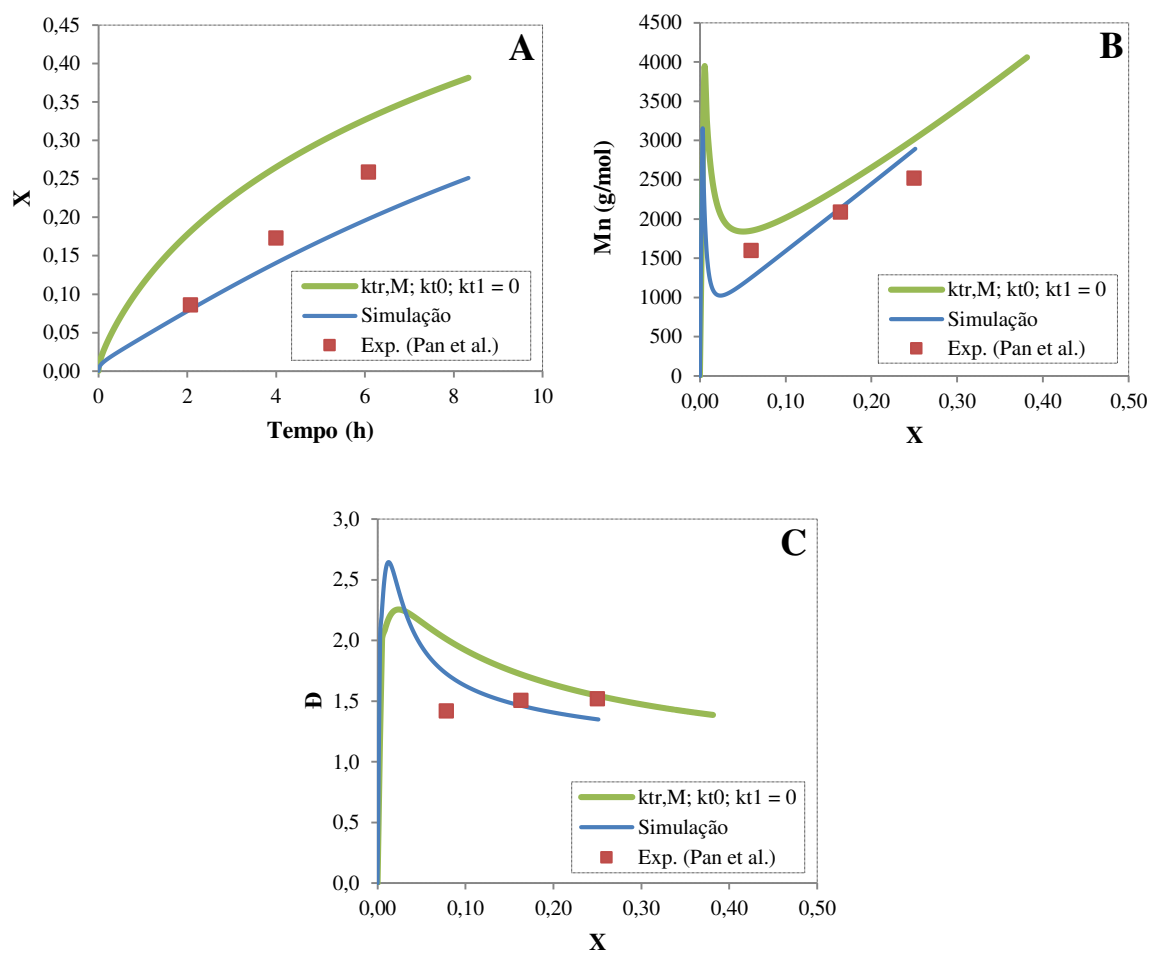
2.3 Constantes $k_{r,l}$, k_{t0} , $k_{t1} = 0$

Figura 2.3 – Efeito da constante de transferência de cadeia ($k_{tr,M}$), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



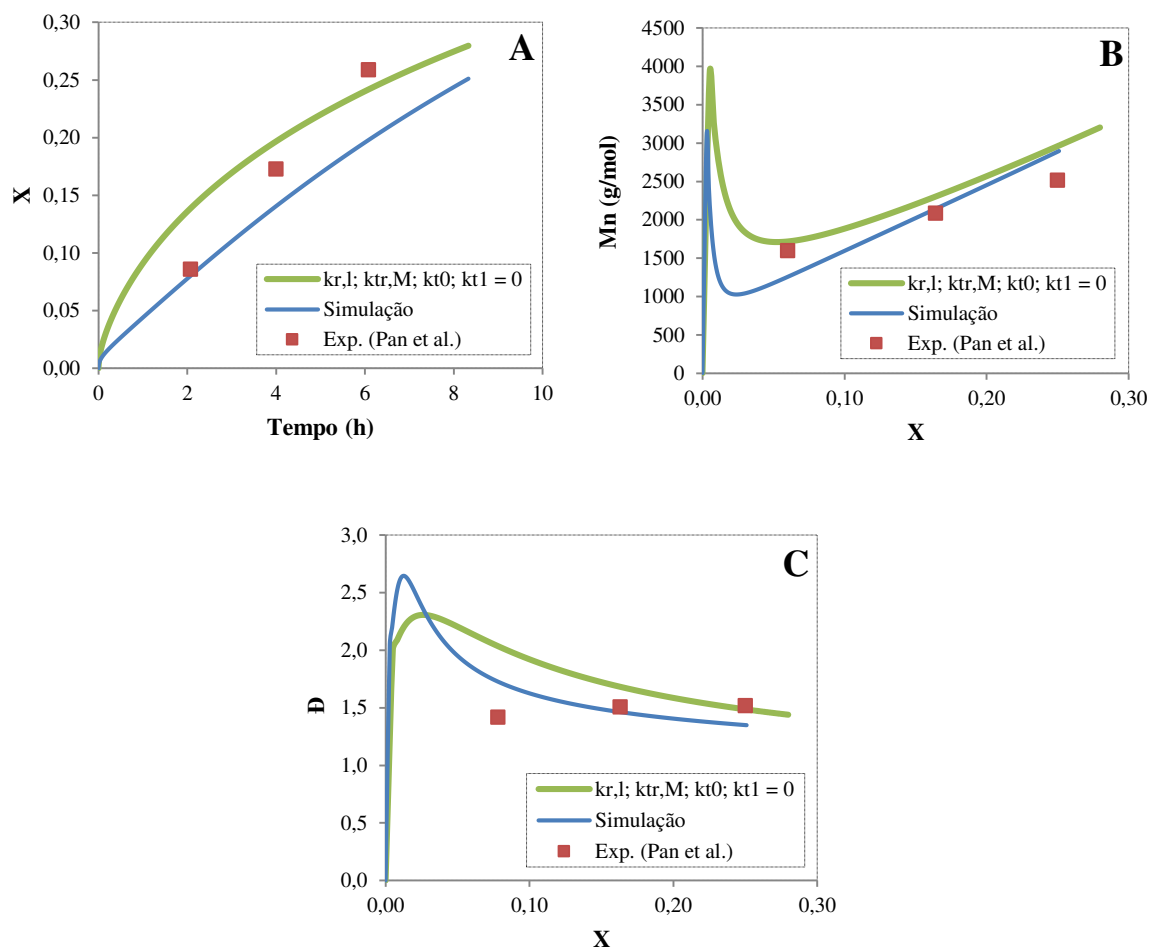
2.4 Constantes $k_{tr,M}$, k_{t0} , $k_{t1} = 0$

Figura 2.4 – Efeito da constante cinética de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,l}$), (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



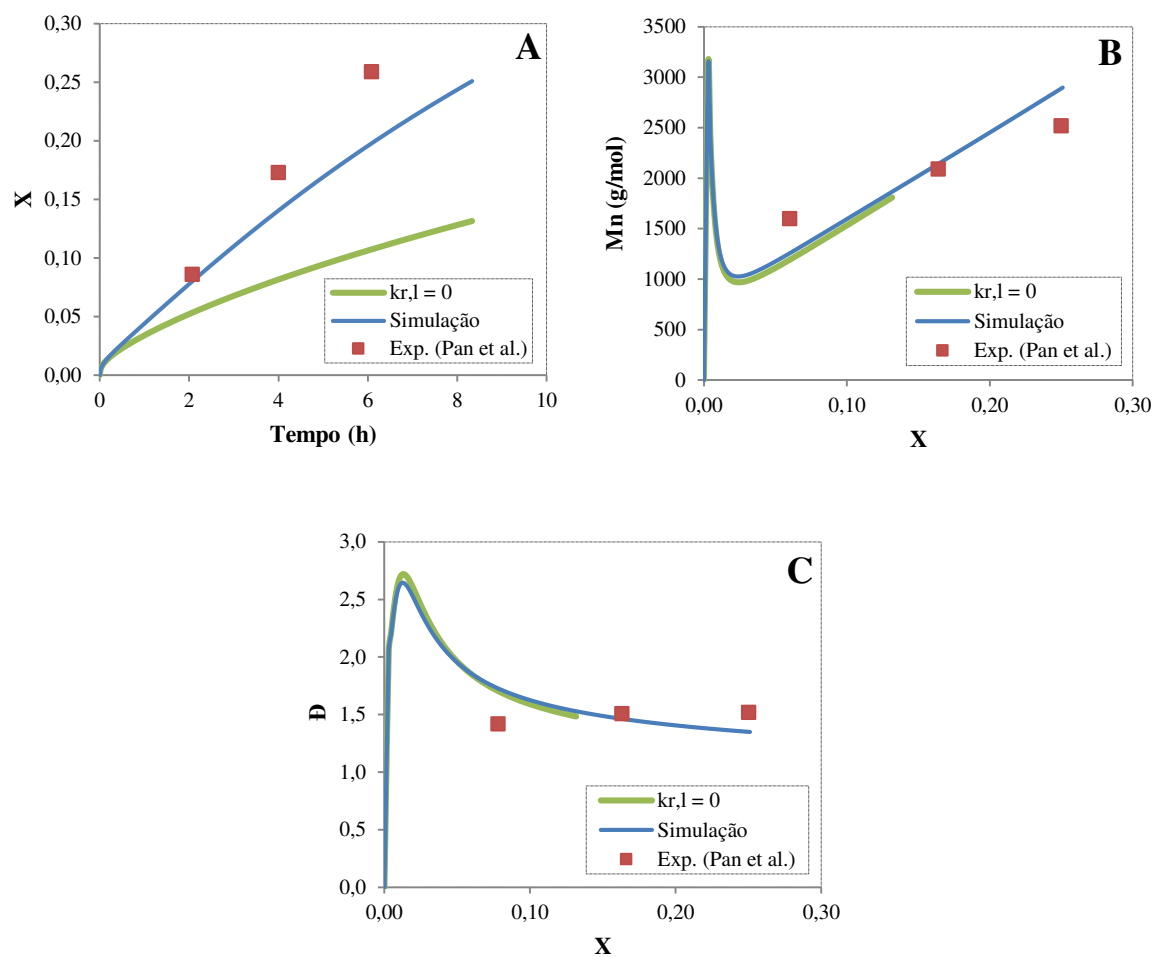
2.5 Constantes $k_{r,l}$, $k_{tr,M}$, k_{t0} , $k_{t1} = 0$

Figura 2.5 – Efeito das constantes $k_{r,l}$, $k_{tr,M}$, k_{t0} e k_{t1} quando nulas, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



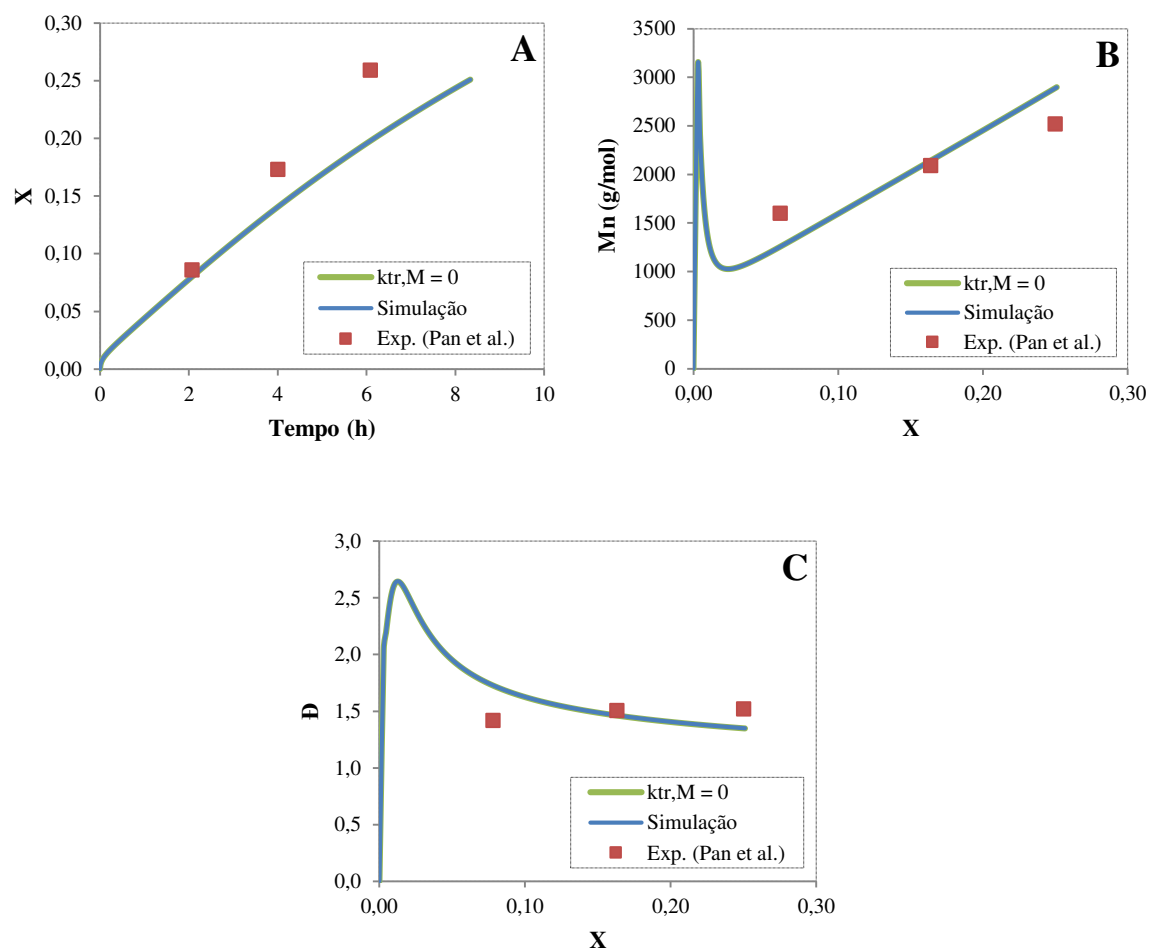
2.6 Constante $k_{r,l} = 0$

Figura 2.6 – Efeito da constante cinética de geração de radicais fotoquímicos ($k_{r,l}$) quando nula, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



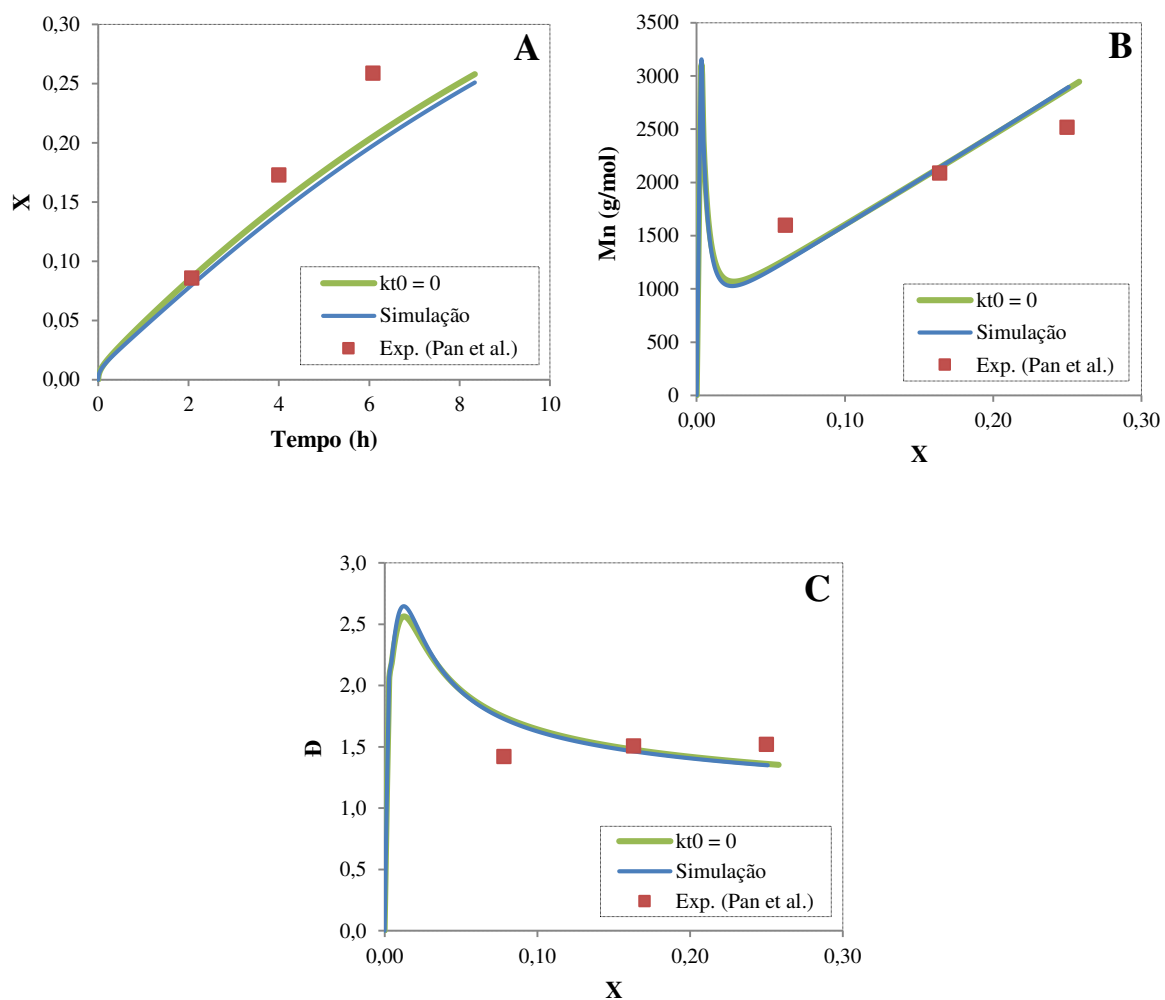
2.7 Constante $k_{tr,M} = 0$

Figura 2.7 – Efeito da constante de transferência de cadeia ($k_{tr,M}$) quando nula, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



2.8 Constante $k_{t0} = 0$

Figura 2.8 – Efeito da constante de terminação entre radicais primários (k_{t0}) quando nula, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.



2.9 Constante $k_{t1} = 0$

Figura 2.9 – Efeito da constante de terminação entre o radical primário e o radical em propagação (k_{t1}) quando nula, (A) conversão com o decorrer do tempo; (B) desenvolvimento da $\bar{M}_n$ com a conversão e (C) dispersidade em função da conversão.

