



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

Luiz Phelipe Medeiros Cunha

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA COPOLIMERIZAÇÃO
EM MINIEMULSÃO DE METACRILATO DE METILA E PIVALATO
DE VINILA**

MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO

Brasília - DF

2º/2018



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA – IQ

Luiz Phelipe Medeiros Cunha

**MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA COPOLIMERIZAÇÃO
EM MINIEMULSÃO DE METACRILATO DE METILA E PIVALATO
DE VINILA**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada à
Universidade de Brasília, como parte das exigências
do programa de graduação em Química Tecnológica,
para obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Fabricio Machado Silva
2º/2018

Seja a mudança que você quer ver no mundo.

“Mahatma Gandhi”

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família na qual sempre me apoiou e sempre me deu o suporte necessário para conclusão deste trabalho e da graduação, principalmente aos meus pais e à minha namorada.

Agradeço ao professor Dr.^o Fabrício pela oportunidade de orientação e todo auxílio dado a mim para execução do projeto. Além de confiar a mim o desenvolvimento deste plano de trabalho.

Agradeço a todo o pessoal do laboratório LDPQ por todo suporte que deram para realização do trabalho, o qual foi fundamental.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Polímeros	3
2.2 Processos de Polimerização	3
2.2.1 Processo de Polimerização em Miniemulsão	5
2.3 Monitoramento <i>in situ</i>	6
3. Metodologia Experimental	8
3.1 Teste da Sensibilidade da Sonda de Infravermelho	8
3.2 Sínteses Poliméricas	9
4. Caracterização das Partículas Poliméricas	10
5. Resultados e Discussões	12
5.1 Teste da Sonda de IV com relação à temperatura	12
5.2 Sínteses Poliméricas	12
5.2.1 Síntese de Poli(pivalato de vinila)	13
5.2.2 Síntese de Poli(metacrilato de metila)	16
5.2.3 Síntese de Poli(pivalato de vinila-co-metacrilato de metila)	19
5.3 Razão de Reatividade entre Pivalato de Vinila e Metacrilato de Metila	21

5.4 Determinação das Massas Molares Médias	24
6. Considerações Finais	28
7. Referências Bibliográficas.....	29
8. Apêndice	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades de reagentes utilizados para o PPVi, PMMA e o copolímero.

Tabela 2. Quantidades de reagentes utilizados.

Tabela 3. Valores vários de temperatura do meio reacional.

Tabela 4. Dados de conversão na polimerização do PVi.

Tabela 5. Dados de conversão na polimerização do MMA.

Tabela 6. Dados de conversão para a copolimerização.

Tabela 7. Dados das frações no monômero (f_2) e no polímero (F_2) para o PVi.

Tabela 8. Dados das frações no monômero (f_1) e no polímero (F_1) para o MMA.

Tabela 9. Valores de Massas Molares médias em função da conversão das espécies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química dos monômeros: **a)** PVi e **b)** MMA.

Figura 2. Espectros de infravermelho do **a)** Pivalato de Vinila e do **b)** Metacrilato de Metila.

Figura 3. Unidade Experimental A.

Figura 4. Rampa de Aquecimento.

Figura 5. Espectros obtidos para o teste da temperatura.

Figura 6. Gráfico com os Espectros para o PPVi em **a)** 2-D e **b)** 3-D.

Figura 7. Espectro para componente (PVi) obtido via *software*.

Figura 8. Perfil de conversão para a síntese do PPVi obtido **a)** pelo *software* e **b)** experimentalmente.

Figura 9. Espectros da síntese do PMMA em **a)** 2-D e em **b)** 3-D.

Figura 10. Espectro para componente MMA obtido via *software*.

Figura 11. Perfil de conversão para a síntese do PMMA obtido **a)** pelo *software* e **b)** experimentalmente.

Figura 12. Gráficos para síntese do copolímero de PVi e MMA. **a)** 2-D e **b)** 3-D.

Figura 13. Espectros das componentes para o copolímero de PVi e MMA.

Figura 14. Perfil de conversão para o copolímero de PVi e MMA.

Figura 15. Espectro de RMN ^1H para amostra com porções de 90 % PVi e 10 % MMA.

Figura 16. Frações monoméricas (f) e poliméricas (F) para ambos os monômeros.

Figura 17. Predição do modelo com $R^2 = 0,9931$. **a)** Preditos vs Observados e **b)** Descrição dos dados experimentais.

Figura 18. Distribuições de massa molar ao longo do tempo de reação para **a)** PVi puro **b)** MMA puro e **c)** copolímero de PVi e MMA.

Figura 19. Perfis de conversão e massa molar ponderal (M_w) para o **a)** PVi, **b)** MMA e **c)** copolímero.

Figura 20. Espectro de RMN da copolimerização contendo 20 % de PVi e 80 % de MMA.

Figura 21. Espectro de RMN da copolimerização contendo 30 % de PVi e 70 % de MMA.

Figura 22. Espectro de RMN da copolimerização contendo 40 % de PVi e 60 % de MMA.

Figura 23. Espectro de RMN da copolimerização contendo 50 % de PVi e 50 % de MMA.

Figura 24. Espectro de RMN da copolimerização contendo 60 % de PVi e 40 % de MMA.

Figura 25. Espectro de RMN da copolimerização contendo 70 % de PVi e 30 % de MMA.

Figura 26. Espectro de RMN da copolimerização contendo 80 % de PVi e 20 % de MMA.

SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

\bar{M}_w – Dispersão de Massa Molar

GPC – *Gel Permeation Chromatography* (Cromatografia de Permeação em Gel)

HD – Hexadodecano

M_N – Massa Molar Numérica Média

M_w – Massa Molar Ponderal Média

MMA – Metacrilato de Metila

PBO – Peróxido de Benzoíla

PMMA – Poli(Metacrilato de Metila)

PPVi – Poli(Pivalato de Vinila)

PPVi/PMMA - poli(Pivalato de Vinila-co-Metacrilato de Metila)

PVi – Pivalato de Vinila

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

THF – Tetrahydro Furano

χ – Conversão

Resumo

Cunha, Luiz Phelipe Medeiros. **Monitoramento em Tempo Real da Copolimerização em Miniemulsão de Metacrilato de Metila e Pivalato de Vinila**, Universidade de Brasília, Dezembro de 2018. Orientador: Fabrício Machado Silva.

Utilização de ferramentas para análises *in situ* vem ganhando grande notoriedade no meio acadêmico e industrial. A simplicidade de manuseio e de obtenção dos dados de forma fácil agregam valor às técnicas de monitoramento em tempo real, o que fez com que grandes negócios, como a área farmacêutica e no ramo de processos de polímeros, incorporassem metodologias de sínteses assistidas em linha durante a fabricação. Neste trabalho, visou-se um estudo prévio do potencial do monitoramento a partir de espectroscopia vibracional, em regiões do infravermelho médio, na copolimerização de pivalato de vinila (PVi) e metacrilato de metila (MMA) via polimerização em miniemulsão. Os espectros obtidos foram analisados e associados aos perfis de conversão das respectivas espécies. As amostras foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), observando-se a variação de massa molares médias ao decorrer da reação e por ressonância magnética (RMN ^1H), a qual foi de suma importância para determinação da razão de reatividade entre PVi e MMA com base na composição do copolímero. Os resultados preliminares indicaram que a técnica empregada tem grande potencial para uso combinado com estratégias de modelagem e controle de processos, visando a obtenção de polímeros com propriedades sob medida.

Palavras-chaves: Polimerização, miniemulsão, monitoramento.

Abstract

Cunha, Luiz Phelipe Medeiros. **Real Time Monitoring of Methyl Methacrylate and Vinyl Pivalate Copolymerization**, University of Brasília, December 2018. Advisor: Fabrício Machado Silva.

Use of tools for in situ analyzes are getting great notoriety at the academic and industrial field. The simplicity of uses and the easy way for data achievement add value for those real time monitoring tools. Important business, as pharmaceutical and polymers fields, are introducing new real time monitored synthetic routes at their fabrication's procedures. In this work, a previously study was aimed at the monitoring tool's potential of vibration spectroscopy, like mid infrared region, in the copolymerization of vinyl pivalate (VPi) and methyl methacrylate (MMA) trough miniemulsion polymerization process. The obtained spectra were analyzed and associated with the conversion profiles of the reaction. The polymer samples were characterized by chromatography (Gel Permeation Chromatography) and magnetic resonance (proton Nuclear Magnetic Resonance), which was most important for the determination of reactivity ratio of monomer pair (VPi and MMA) based on the copolymer composition. Preliminary results indicated that the MIR technique has great potential for use in combination with modeling and process control strategies, aiming to obtain tailor-made polymers.

Keywords: Polymerization, miniemulsion, monitoring.

1. Introdução

A inserção de instrumentação analítica para análises *in situ* ou em linha no desenvolvimento de processos químicos é de grande utilidade para acompanhamento da conversão do meio reacional, obtenção de resultados com boa reprodutibilidade e o acompanhamento dos processos de forma segura, além de associar baixo custo ao gerenciamento apropriado de resíduos. É possível obter desde informações fundamentais até mesmo detalhes mais aprofundados dos processos envolvidos com o auxílio do monitoramento *in situ*.^[1,2]

A aplicação de técnicas de monitoramento em linha é viável até mesmo em processos químicos os quais demandam grande complexidade, assim como, reações de polimerização, produção de fármacos e reações eletroquímicas. Além das diversas ferramentas presentes nos vários sensores de medição, a utilização de métodos interdisciplinares concerne em análises mais robustas, para tal, a conciliação de modelagem matemática fenomenológica com processamento de dados por técnicas quimiométricas, além do entendimento do processo químico em conjunto ao projeto da planta, em específico, do reator.^[3]

O emprego de técnicas como densimetria, viscosimetria, calorimetria, espalhamento de luz, cromatografia tanto gasosa quanto líquida, espectroscópicas (fluorescência, infravermelho e Raman) é bastante viável para monitoramento em linha, destacando-se as espectroscopias vibracionais ao tratar-se de processos químicos em que se deseja realizar o acompanhamento em tempo real do processo. A utilização de técnicas como da espectroscopia na região do infravermelho, possibilita inferir informações acerca das composições, rendimentos e conversões das espécies presentes no meio reacional, a partir de dados espectrais obtidos em tempo real.^[4-8]

Monitoramento em tempo real com utilização de técnicas vibracionais, como na região do infravermelho, possibilita aquisição e armazenamento de grande quantidade de dados que retratam o comportamento reacional, correspondendo a uma ótima alternativa ao se referir a processos químicos em que variações das variáveis de processo como temperatura, pressão, vazões e concentrações possam apresentar dinâmica rápida.^[9]

Este trabalho de conclusão de curso visa o monitoramento em regiões do infravermelho médio de duas espécies monoméricas bem reativas: pivalato de vinila e metacrilato de metila; cujas respectivas estruturas químicas estão demonstradas na Figura 1.

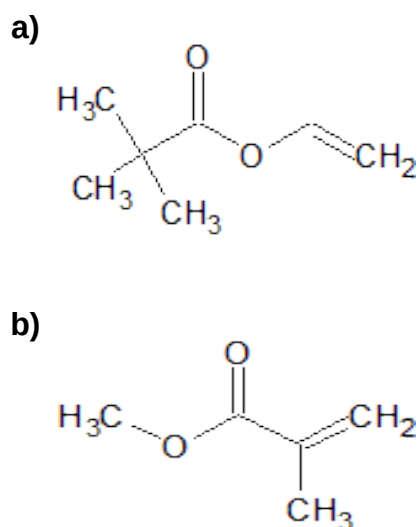


Figura 1. Estrutura química dos monômeros a) Pivalato de vinila e b) Metacrilato de metila.

As demais seções do texto contêm desde as etapas determinantes para a elucidação do trabalho até seus resultados acompanhados de suas respectivas discussões. Até o momento, não foi encontrado na literatura um trabalho no qual apresentasse resultado da copolimerização entre o pivalato de vinila e o metacrilato de metila em miniemulsão. Como objetivo final, a razão de reatividade entre os monômeros foi determinada, uma

ótima contribuição, principalmente, para aplicações industriais onde busca-se descrever o comportamento de tais reações via modelagem fenomenológica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Polímeros

A partir da etimologia da palavra: do grego, *poli* (muito) e *mero* (unidade de repetição); polímeros são macromoléculas compostas por diversas unidades de repetição. Sintetizados a partir dos monômeros, os polímeros apresentam ligações covalentes entre os múltiplos meros, diferindo-os de macromoléculas pela presença dos mesmos, as quais não apresentam unidade de repetição.^[10]

Denomina-se homopolímeros aqueles que apresentam apenas um tipo de mero em sua cadeia. Na presença de dois ou mais meros, são denominados de copolímeros. Os polímeros são caracterizados pelo seu peso molecular (ou massa molar), tamanho, respectiva estrutura química, interações tanto intermoleculares quanto intramoleculares e pelo grau de polimerização, determinado pela repetição dos meros.^[10]

2.2 Processos de Polimerização

A polimerização de fato pode ser realizada de diversas maneiras, podendo, por exemplo, ser por etapas (ou policondensação), em polimerizações caracterizadas via reação através de grupos funcionais. Já as reações denominadas de reações via radicais livres (por exemplo, pelo uso de iniciadores organossolúveis ou hidrossolúveis), estereoespecíficas (por catalisadores Ziegler-Natta) ou iônicas (catiônicas ou aniônicas)

são classificadas por polimerização em cadeia (ou poliadição), respondendo pela maior produção de polímeros em escala industrial.^[11]

Em reações via radicais livres, o foco deste trabalho, as polimerizações apresentam etapas reacionais bem definidas: iniciação tendo-se a formação dos radicais a partir da homólise do iniciador, o qual vai reagir e já gerar os primeiros radicais poliméricos; propagação em que estes radicais poliméricos reagem com os meros de forma sucessiva, observando-se o crescimento das cadeias; terminação caracterizada pela presença de cadeias poliméricas ditas mortas por não apresentarem mais um radical, causada ou por combinação ou por desproporcionamento; além das reações de transferência de cadeia para diversas espécies no meio (monômero, polímero, solventes, entre outros) que também contribuem para a morte das cadeias poliméricas. As etapas descritas estão demonstradas abaixo pelas Equações de 1 a 4 para o caso particular de homopolimerizações:^[11,12]

Iniciação:



Propagação:



Terminação:

Cominação:



Desproporcionamento:



Transferência de Cadeia:



Nas reações apresentadas, **I** é o iniciador, **k_d** a constante cinética de dissociação, **R[·]** o radical produzido, **M** a espécie monomérica, **k_i** a constante cinética de iniciação da polimerização, **M₁·** o radical polimérico contendo 1 mero, **k_p** a constante cinética da polimerização propriamente dita, **M₂·** o radical polimérico contendo 2 meros, **M_n·** o e-nésimo radical polimérico contendo n meros, **M_m·** o e-mésimo radical polimérico contendo m meros, **k_t** a constante cinética de terminação; **P_n** é o polímero morto contendo n meros em sua cadeia e **Z** representa qualquer espécie no meio capaz de participar de reações de transferência de cadeia.^[12]

2.2.1 Processo de Polimerização em Miniemulsão

Polimerizações em miniemulsão se caracterizam por serem sistemas heterogêneos, nos quais a fase monomérica reativa é dispersa em uma fase contínua (normalmente a água) com o auxílio de estabilizadores, co-estabilizadores, emulsificantes em baixas concentrações, abaixo da concentração micelar crítica (logo não se observa a presença de micelas no sistema), o iniciador (organossolúvel ou hidrossolúvel), onde as reações em cadeia podem ser conduzidas.^[13-19]

Esse método sintético proporciona a produção de materiais em escala nanométrica. A presença dos emulsificantes acompanhados dos co-estabilizadores (respectivamente, os tensoativos e os hidrófobos) proporcionam a formação e a estabilização de gotas do material monomérico da ordem de nanômetros, que ao longo da reação são

transformadas em partículas poliméricas de tamanho similar às gotas precursoras .^[13-15,17,18,20]

Para a preparação das nanodispersões, a mistura é exposta a altas energias de cisalhamento mecânico com auxílio de sistemas ultrassônicos a fim de cisalhar a mistura e diminuir o tamanho das gotas monoméricas para tamanhos nanométricos. A partir das nanogotas, ou também chamados de nanorreatores, será realizada a polimerização propriamente dita.^[13,14,16,20]

2.3 Monitoramento *in situ*

Realizar o monitoramento *in situ* tem se tornado popular. A possibilidade de adquirir inúmeros dados de forma rápida, capazes de determinar propriedades determinantes do processo químico, faz com que essa ferramenta tenha chamado atenção. No ramo de indústrias farmacêuticas, por exemplo, o monitoramento em linha se tornou um ótimo utensílio para análises mecanísticas de reações catalíticas. Em polímeros, tanto na academia quanto nas indústrias, a implementação de análises de monitoramento *in situ* tem se tornado vital.^[21-23]

O monitoramento *in situ* realizado por infravermelho funciona pela inserção de uma sonda de fibra óptica no meio reacional a fim de acompanhar o andamento da reação em que o espectro é obtido pela absorção de ondas com número de onda na faixa desde o infravermelho próximo até o médio (de 4000 cm^{-1} a 640 cm^{-1}) pelas moléculas do meio reacional.^[23]

Nesta região de altos valores de número de onda, as energias associadas a tal intervalo são com relação aos modos vibracionais das moléculas. A utilização desta

técnica é ótima para o caso em destaque, já que os modos vibracionais das espécies monoméricas (por exemplo, PVl e MMA) se enquadram na região de trabalho.

A Figura 2 apresenta os respectivos espectros de infravermelho das espécies de interesse obtidos em um banco de dados na literatura.^[24,25]

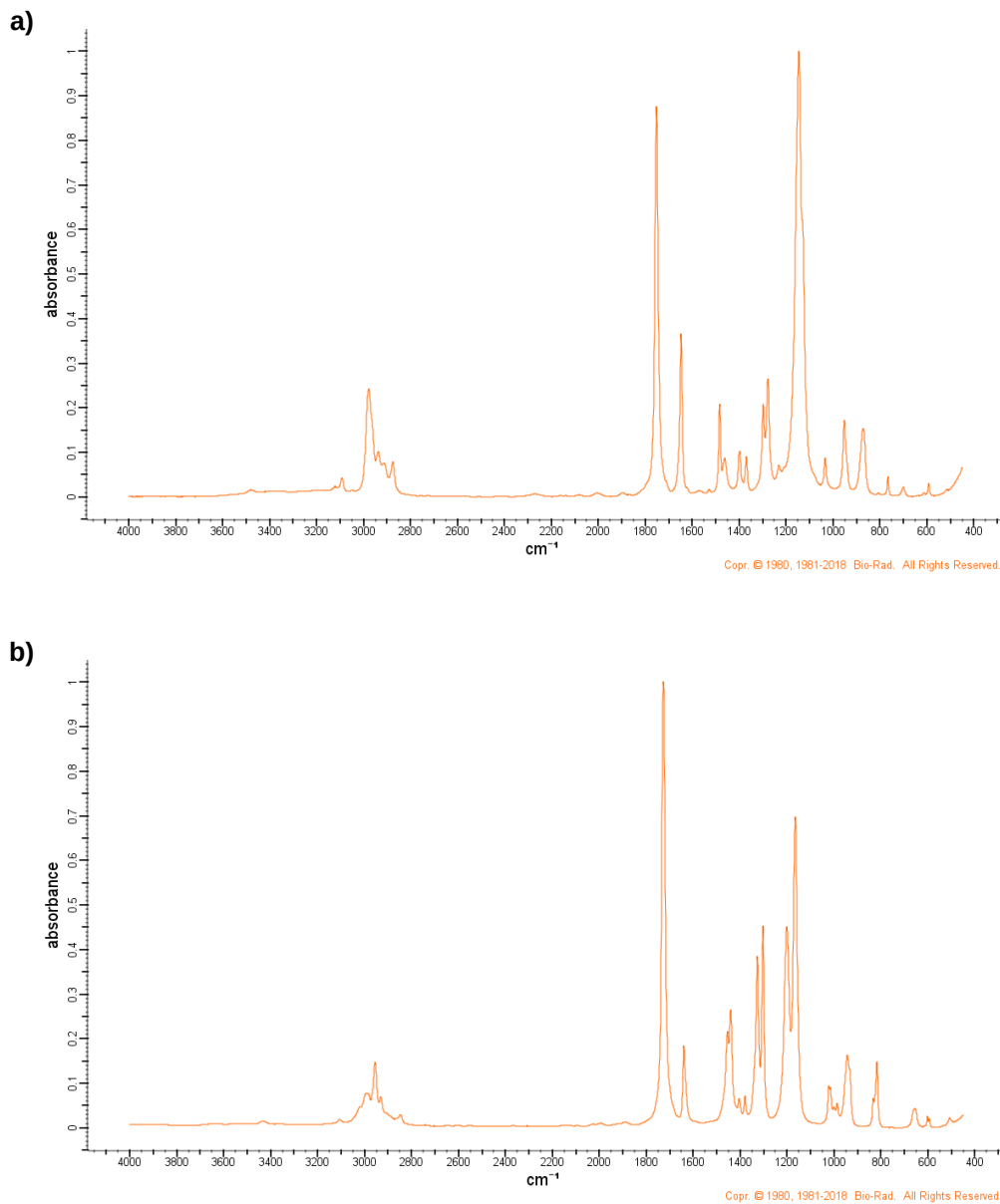


Figura 2. Espectros de infravermelho do **a)** Pivalato de vinila e **b)** Metacrilato de metila.^[24,25]

Pela observação de ambos os espectros, a região entre 1100 e 1200 cm^{-1} é de fácil distinção entre ambos pela presença ou falta de um duplete, o que será avaliado posteriormente pelos dados obtidos experimentalmente.

3. Metodologia Experimental

3.1 Teste de Sensibilidade da Sonda de Infravermelho

Foi avaliado o comportamento da sonda de Infravermelho, (ReactIR 15, *Mettler Toledo*) perante às variações de temperatura do meio contendo heptano mantido sob agitação constante. Para tal etapa utilizou-se a unidade experimental A, mostrada na Figura 3.



Figura 3. Unidade Experimental A.

O aparato experimental é composto basicamente por uma placa de aquecimento com agitação magnética, banho de óleo, agitador magnético, balão tritubular, heptano, sonda de IV, condensador e termômetro. Realizou-se uma rampa de aquecimento com cerca de 150 mL do reagente, como mostrada na Figura 4, em que foi feita sob aquecimento de 50 °C até 80 °C e depois resfriada novamente a 50 °C, com uma frequência de agitação magnética constante. A sonda foi programada para capturar espectros de infravermelho a cada dois minutos do meio reacional.

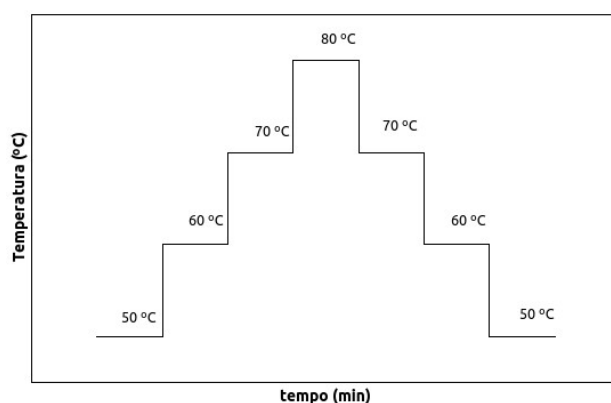


Figura 4. Rampa de Aquecimento.

3.2 Sínteses dos Polímeros

Reagentes utilizados: Água destilada, dodecil lauril éter 90 % de pureza da Reagen, pivalato de vinila 99 % da Sigma-Aldrich, metacrilato de metila 99 % da Sigma-Aldrich, hexadodecano 99 % da Sigma-Aldrich e peróxido de benzoíla 75 % da Sigma-Aldrich.

Procedimento experimental:

Preparou-se primeiramente a fase aquosa, contendo apenas água e dodecil lauril éter, posteriormente sendo homogeneizada. Logo em seguida, fez-se a fase orgânica contendo hexadodecano, peróxido de benzoíla e o(s) monômero(s) de interesse (foram

feitas sínteses apenas com PVi, apenas com MMA e uma com 50 % de cada monômero). Após a homogeneização da fase orgânica, misturou-se ambas as fases e submeteu-se o meio a um sistema ultrassônico.

Após conclusão, adicionou-se as misturas nos meios reacionais convenientes. Foram realizadas sínteses de polimerização dos monômeros puros (PVi e MMA) e copolimerização dos mesmos em iguais proporções (1:1 m/m) submetidas ao meio reacional da Unidade Experimental A (Figura 3). Outro tipo de síntese foi realizado, mas em ampolas, varrendo uma gama de proporções entre os monômeros, desde 0 % até 100 % variando de 10 % em 10 %, com o intuito de avaliar as razões de reatividade do par monomérico.

As quantidades utilizadas para sínteses poliméricas estão dispostas em Tabelas no Apêndice. A Tabela 1 apresenta as quantidades utilizadas para as sínteses realizadas na unidade experimental A. A Tabela 2 apresenta os valores utilizados para as sínteses realizadas em ampolas. Durante as sínteses foram recolhidas amostras e posteriormente secas em estufa a 50 °C para cálculo de conversão e caracterizações via GPC e RMN.

4. Caracterização das Partículas Poliméricas

Foram realizadas análises em cromatografia de permeação em gel (*Gel Permeation Chromatography* – GPC) em um Viscotek RImax, da Malvern Instruments em amostras escolhidas no início, meio e fim das reações de polimerização mencionadas na Seção 3.2, com intuito de avaliar a variação de massa molar. A preparação das amostras foi realizada pela filtração de soluções poliméricas de concentração igual a 1,5 mg mL⁻¹ (solubilizadas em THF) em filtros de teflon com espessura de malha de 45 µm. As amostras foram

dispostas em *vials* os quais foram identificados e colocados no equipamento, contendo bandeja com suporte para 60 amostras. As soluções foram injetadas de forma automática, 100 μL de cada. O equipamento apresenta detector de índice de refração, colunas Shodex, KF-802.5, KF-804L e KF-805L em série, controle de temperatura em 40 $^{\circ}\text{C}$, curva de calibração com padrões de poliestireno, com variações mássicas (M_w) entre $1,2 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $4,5 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, com dispersão de massa molar de valores próximos a 1,0.

A partir dos resultados das sínteses descritas na Seção 3.3, foram feitas análises de RMN de ^1H de 600 MHz em um Magneto Ascend 600, da Bruker. O equipamento apresenta uma sonda ATB de 5,0 mm de diâmetro, operando em 600 MHz, cerca de 15 mg de amostra foram solubilizados em 0,5 mL de Clorofórmio Deuterado, que posteriormente foi inserido em tubos de RMN para análise, os espectros foram obtidos a 25 $^{\circ}\text{C}$ utilizando-se TMS como referência.

Ambas análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química.

5. Resultados e Discussões

5.1 Teste da Sonda de IV com relação à temperatura

Ao fim do teste obteve-se 35 espectros os quais estão apresentados na Figura 5.

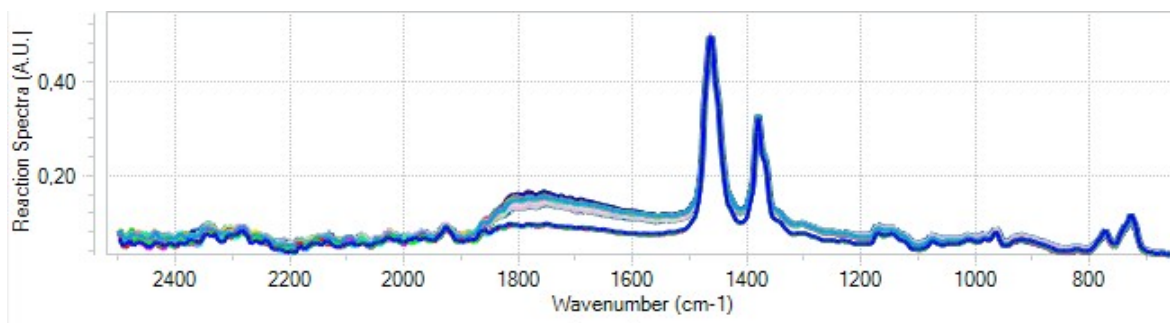


Figura 5. Espectros obtidos para o teste da temperatura.

Pela observação da totalidade dos espectros obtidos na primeira etapa, pode-se concluir uma não dependência apreciável dos resultados com a temperatura, já que se tem o mesmo espectro em todas as imagens. Apenas uma pequena variação é vista pelo aumento da intensidade da banda por volta de 1800 cm^{-1} que pode ser explicada por efeito de mistura do meio reacional, já que uma vez alterada a informação se manteve.

5.2 Sínteses Poliméricas

Pela limitação dos procedimentos experimentais realizados, foi impossível obter uma isoterma durante as análises. A temperatura no meio reacional variou nos momentos iniciais da reação e manteve-se no patamar adequado mais ao fim, o que é explicado pela baixa troca térmica do sistema (Unidade Experimental A) não encamisado. Vide no apêndice, Tabela 3, os valores de temperatura ao longo de cada reação. Apesar disso,

a diminuição de temperatura observada no princípio da reação não pode ser encarado como uma limitação ao processo de polimerização, dado que esta limitação pode ser superada pela modificação do sistema de troca térmica.

5.2.1 Síntese de Poli(pivalato de vinila)

A Figura 6 apresenta os gráficos em 2-D (intensidade e comprimento de onda) e 3-D (intensidade e comprimento de onda ao longo do tempo).

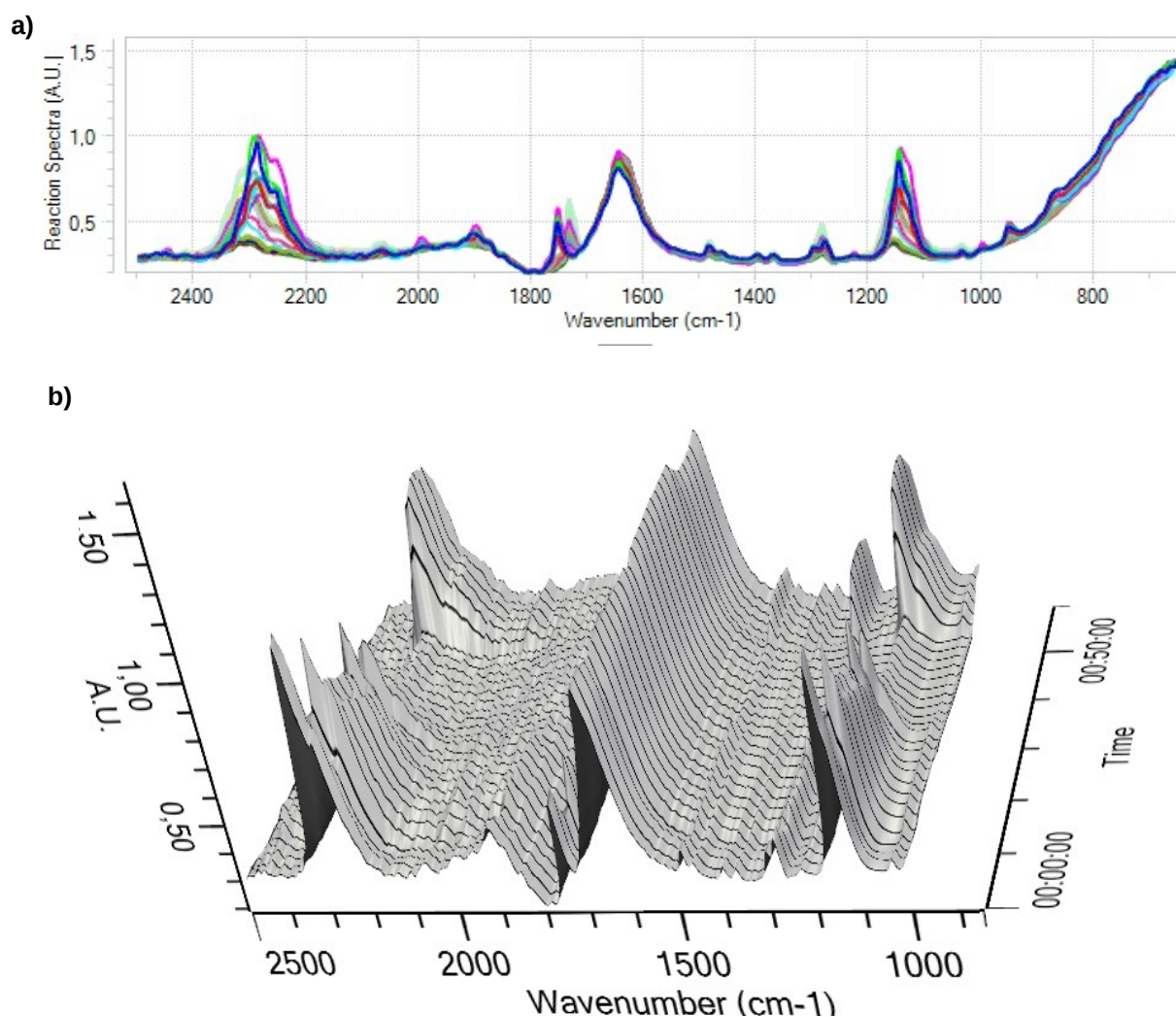


Figura 6. Variação espectral para homopolimerização do pivalato de vinila a) 2-D e b) 3-D.

As variações estão correlacionadas com o andamento da síntese. O pico da região de 1200 cm^{-1} é característico do monômero PVi, podendo ser observado sua gama de variação na Figura 6a), assim como as variações ao longo do tempo na Figura 6b).^[24] Observa-se uma variação do pico entre 10 e 20 minutos além de uma queda repentina e brusca elevação do sinal entre 30 e 50 minutos, normalmente associada ao fenômeno de autoaceleração de reações de polimerização. Ambas variações espectrais estão relacionadas a pontos relevantes da reação.

O *software iC IR* (Mettler Toledo) tem a disposição ferramentas bem robustas, mas no momento ainda pouco exploradas. O programa proporciona a identificação de componentes no meio reacional e ainda constrói curvas de conversão para as mesmas. Na Figura 7 apresenta o espectro da componente delegada. As Figuras 8a) e 8b), são os perfis de conversão tanto computacional quanto experimental.

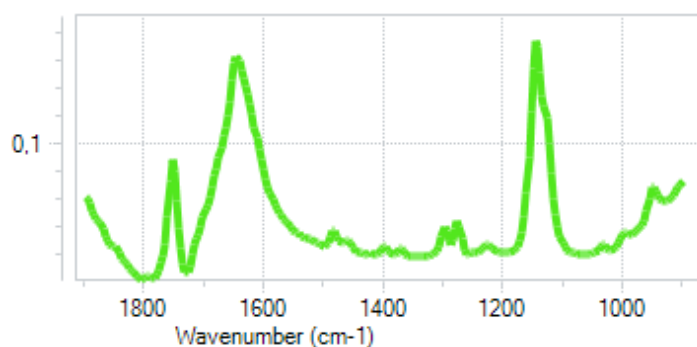


Figura 7. Espectro para componente (PVi) obtido via *software*.

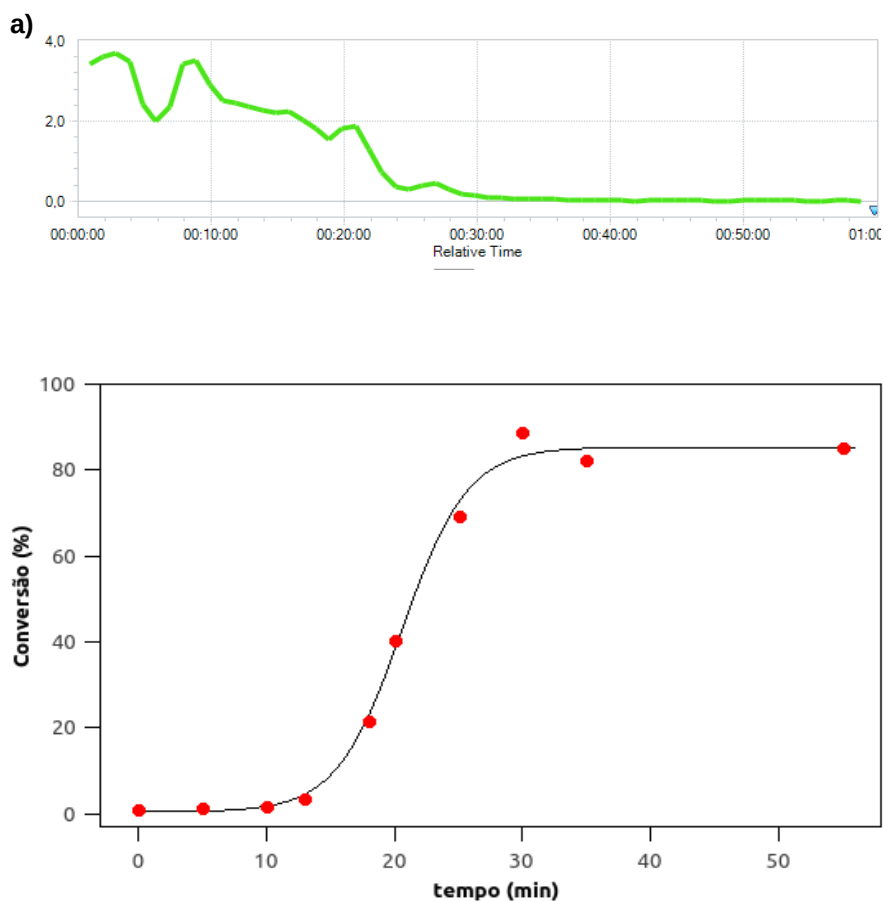


Figura 8. Perfil de conversão para a síntese do PPVi obtido **a)** pelo *software* e **b)** experimentalmente.

O espectro obtido pelo *software* na Figura 7 para a componente em consumo condiz com as regiões de atividade espectral da espécie PVi, vide Figura 2a).

Uma boa convergência entre os perfis de conversão, gerado pelo programa com o perfil determinado experimentalmente, foi alcançada. A conversão em cada ponto do gráfico da Figura 8b) foi calculada segundo a Equação 7, a seguir, obtendo-se os valores expostos na Tabela 4, presente no apêndice.

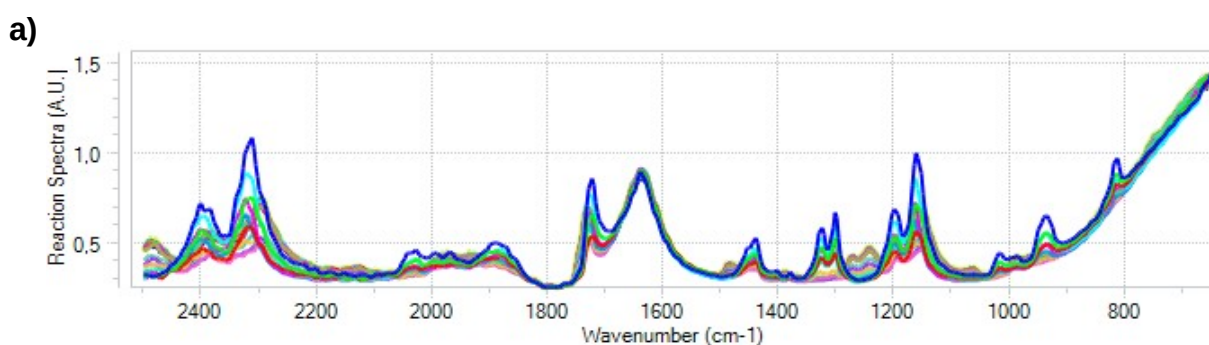
$$\chi = \frac{(M_{Polímero\ seco} - M_{DodecilLaurilÉter\ seco} - M_{Hexadecano\ seco})}{M_{Polímero} \phi_{Fracção\ da\ Fase\ Orgânica}} \cdot 100\% \quad (7)$$

Retomando as análises realizadas nos espectros da Figura 6, os tempos entre 10 e 20 minutos da primeira queda coincide com o pico de variação da conversão, já os tempos entre 30 e 50 minutos refere-se ao período onde não ocorre mais incorporação de monômero às cadeias poliméricas no reacional, em que a curva de conversão mantém-se constante.

5.2.2 Síntese de Poli(metacrilato de metila)

A Figura 9 apresenta a evolução espectral ao decorrer do tempo durante a reação de polimerização do metacrilato de metila.

A presença do duplete em 1200 cm^{-1} é a identidade do monômero MMA.^[25] Na Figura 9a) infere-se qualitativamente as variações presentes nas regiões pertinentes. Na Figura 9b), observa-se uma queda de ambos nos tempos entre 10 e 20 minutos bem branda, seguida de autoaceleração da reação.



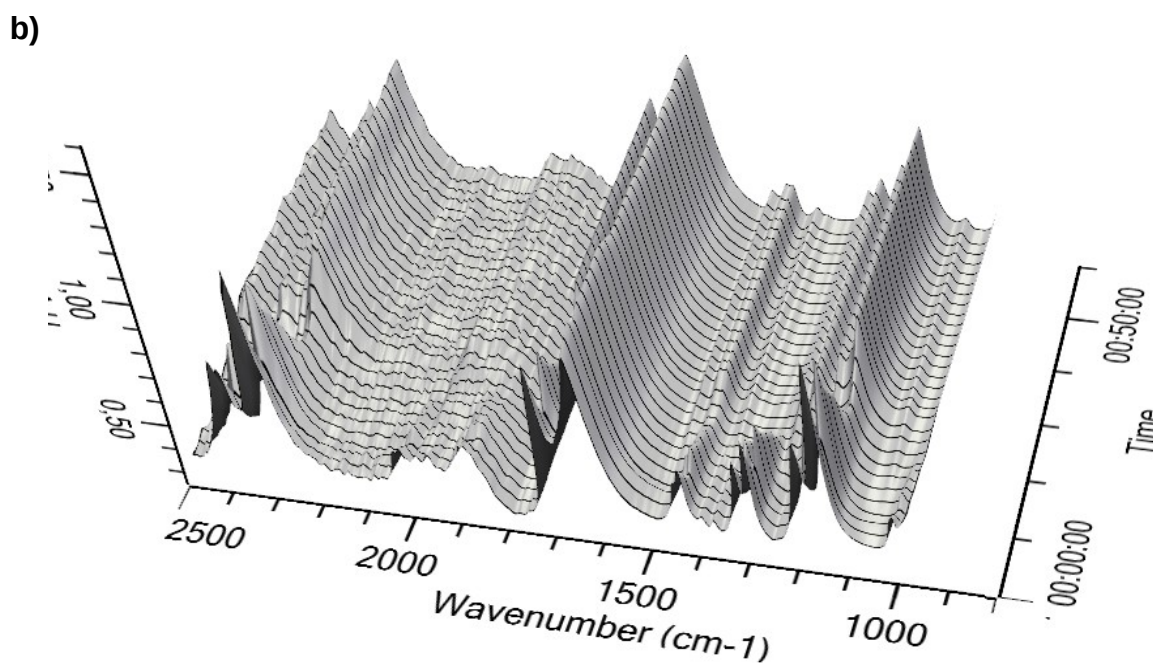


Figura 9. Espectros da síntese do poli(metacrilato de metila) em **a)** 2-D e em **b)** 3-D.

A partir das ferramentas dispostas pelo *iC IR*, obteve-se os espectros das componentes, Figura 10, e seus respectivos perfis de conversão, Figura 11a), componente essa identificada pelo próprio *software*, além do gráfico da conversão experimental Figura 11b). O espectro obtido para a componente na Figura 10 apresenta as regiões das vibrações realizadas pelo MMA, indicando uma ótima correlação da ferramenta computacional com o consumo do monômero envolvido.

A análise conjunta das Figuras 11a) e 11b) permite inferir uma boa correlação dos perfis gerados experimentalmente com os gerados pelo *software*. Os dados para construção do gráfico da Figura 11b) foram calculados segundo a Equação 7 e dispostos respectivamente na Tabela 5 apresentada no apêndice.

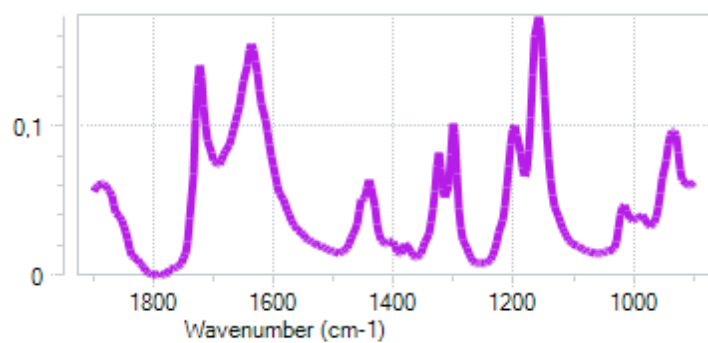


Figura 10. Espectro para componente MMA obtido via *software*.

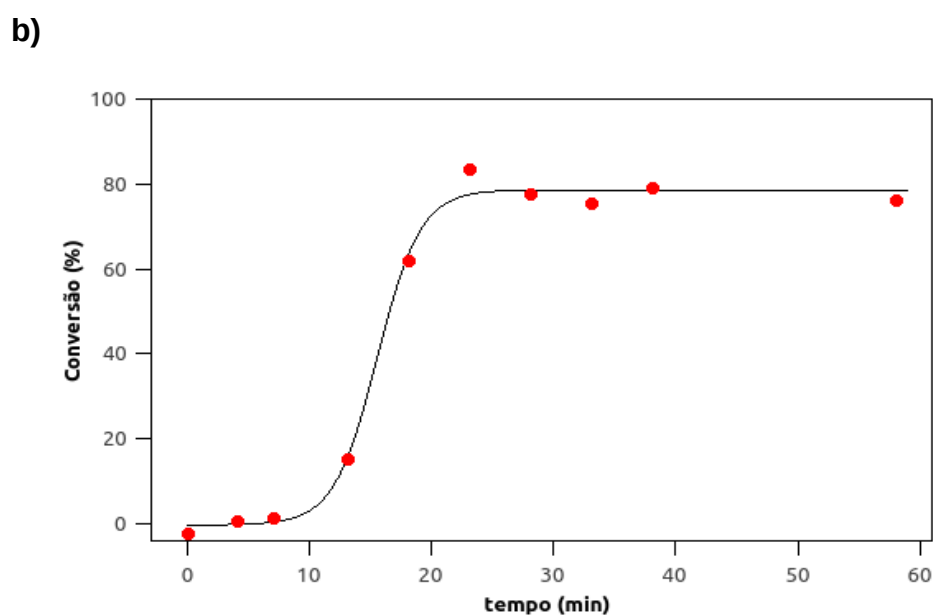
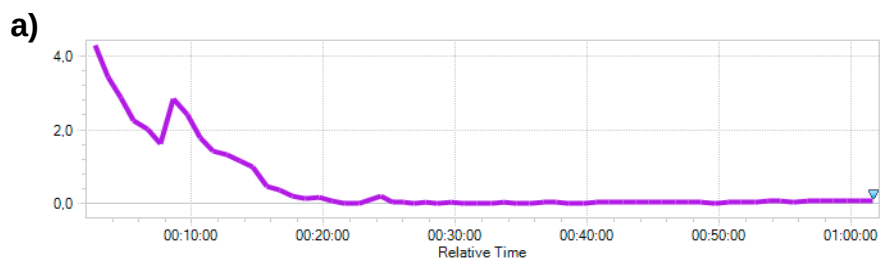


Figura 11. Perfil de conversão para a síntese do PMMA obtido a) pelo *software* e b) experimentalmente.

Após visualização dos perfis de conversão, a retomada aos espectros da Figura 9 é bem conveniente. O período de variação espectral, por volta de 10 e 20 minutos, é exatamente a região de máxima variação da conversão da síntese polimérica.

5.2.3 Síntese de Poli(pivalato de vinila-co-metacrilato de metila)

A Figura 12 apresenta os gráficos em 2-D e em 3-D para a síntese do copolímero poli(PVi-co-MMA) em reação realizada na proporção de 1:1 em base mássica. Observa-se nos eixos a intensidade de sinal e comprimento de onda, com acréscimo de mais um eixo de tempo de reação na Figura 12b).

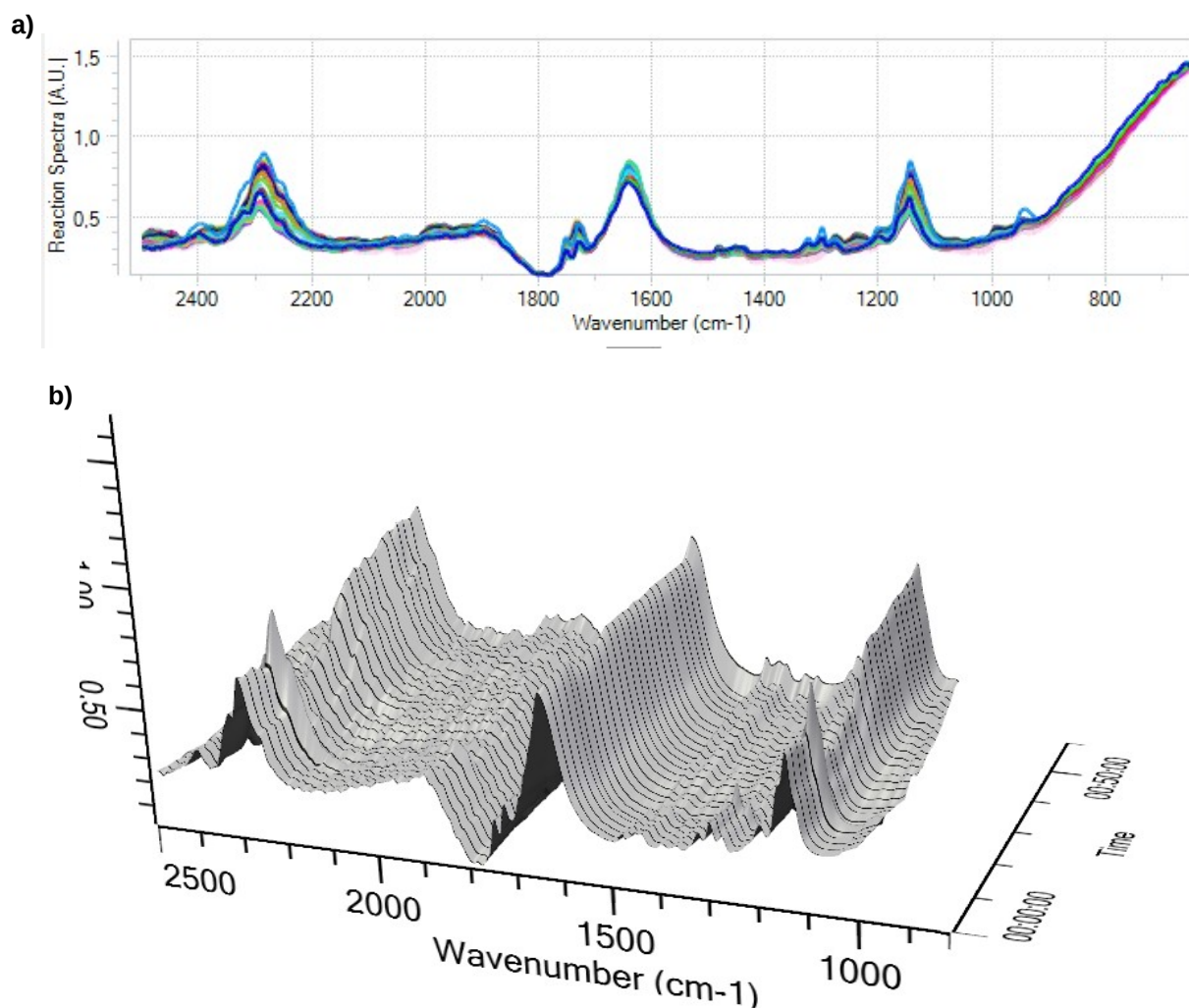


Figura 12. Gráficos para síntese do copolímero de PVI e MMA. **a)** 2-D e **b)** 3-D.

É possível observar uma queda de intensidade do sinal entre os tempos de 10 e 30 minutos, na qual poderá ser correlacionada com os dados a seguir.

Na Figura 13 estão apresentados os espectros obtidos para cada componente. Não foi possível obtenção dos perfis de conversão sugeridos pelo *software* para cada componente, como feito nas sínteses anteriores.

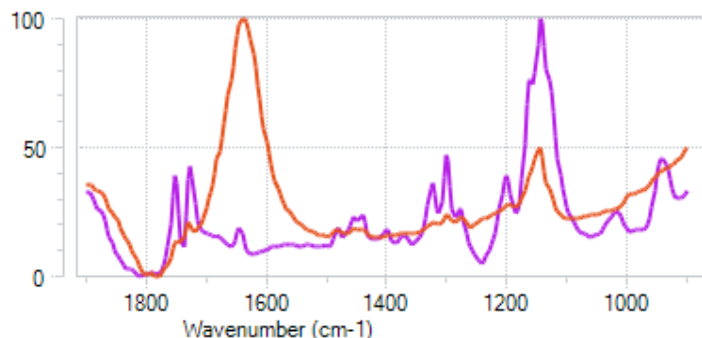


Figura 13. Espectros das componentes para o copolímero de PVi e MMA.

Os espectros obtidos de cada componente, Figura 13, se relaciona muito bem com os espectros obtidos para os monômeros separados, Figuras 7 e 10, onde pode ser associado a curva em laranja com a espécie do PVi, assim como o espectro de cor roxa representa de forma qualitativa o monômero do MMA.

Obtidas as massas antes e após a secagem do polímero, fez-se um gráfico de conversão *versus* tempo, o qual pode ser observado na Figura 14 a seguir.

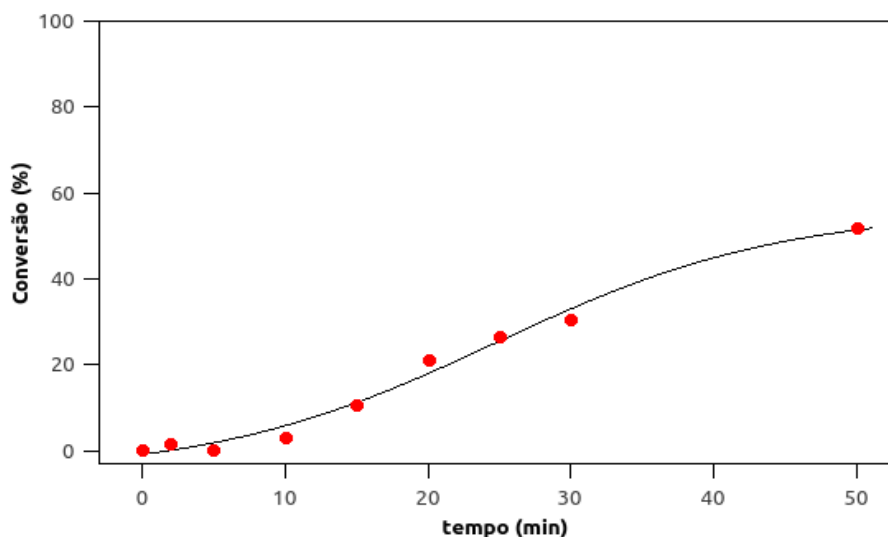


Figura 14. Perfil de conversão para o copolímero de PVi e MMA.

Reação de baixa conversão, atingindo valores próximos a 55 %, bem menor quando comparada às reações contendo os monômeros separados. Uma alternativa de processo para melhora da eficiência de conversão é o aumento da quantidade de iniciador presente. Os valores utilizados para construção do gráfico da Figura 14 estão dispostos na Tabela 6, vide apêndice.

5.3 Razão de Reatividade entre Pivalato de Vinila e Metacrilato de Metila

A Figura 15 contém um espectro obtido pela análise de RMN ^1H , amostra cuja composição inicial de monômeros foi de 90 % PVi e 10 % MMA.

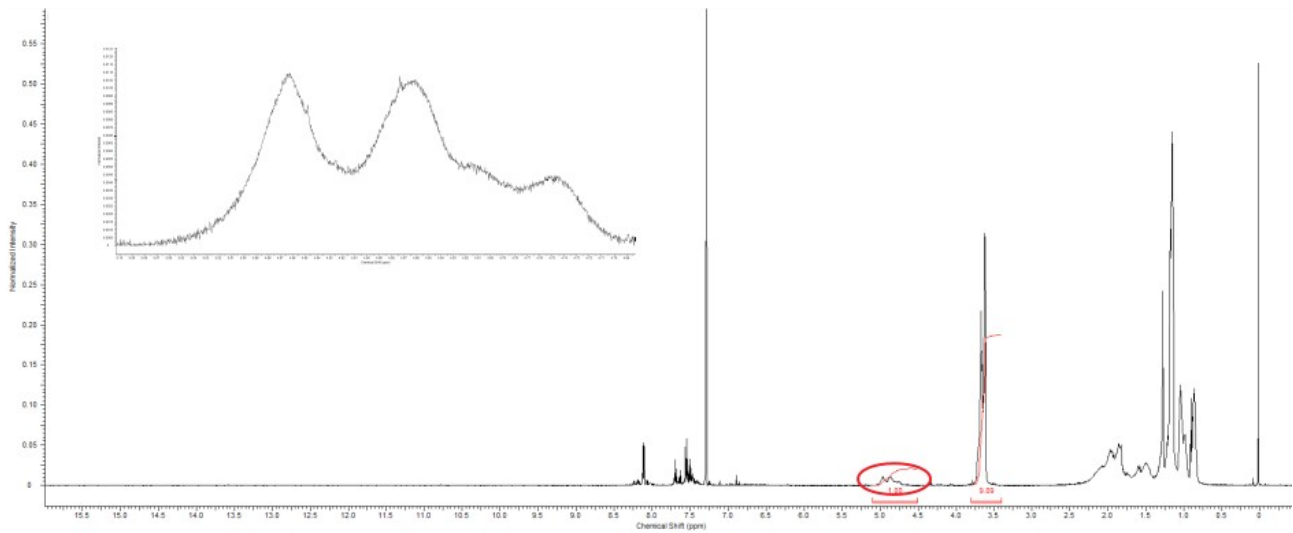


Figura 15. Espectro de RMN ^1H para amostra com porções de 90 % PVI e 10 % MMA no início da reação.

No espectro da Figura 15, ampliou-se separadamente a região por volta de 5,0 ppm afim de melhor visualização por ser uma área de interesse. As regiões de 5,0 ppm e 3,7 ppm condizem com os hidrogênios chaves nas estruturas tanto do pivalato de vinila (5,0 ppm) quanto do metacrilato de metila (3,7 ppm).^[26,27] Após aquisição de todos espectros, respectivos a todas as sínteses, Figuras 20-26 presentes no apêndice, foi possível determinar as frações de incorporação de cada monômero a partir da Equação 8 a seguir:

$$X_{PVi} = \frac{N_{MMA} I_{PVi}}{N_{PVi} I_{MMA} + N_{MMA} I_{PVi}} \quad (8)$$

N : Número de hidrogênios relacionados ao pico.

I : Intensidade da integral do pico respectivo no espectro.

Valores de N são obtidos visualizando a Figura 1. Para o PVI, tem-se N igual a 1, pois tal pico em 5 ppm se retrata ao H da olefínico para o MMA, N é igual a 3, já que o pico em

3,7 ppm diz respeito aos H da metila do grupo acrilato.^[26,27] Os dados de intensidade, juntamente com os resultados de fração de incorporação para ambos os polímeros, estão dispostos nas Tabelas 7 e 8, presente no apêndice. A Figura 16 apresenta o gráfico gerado a partir dos valores das Tabelas 7 e 8.

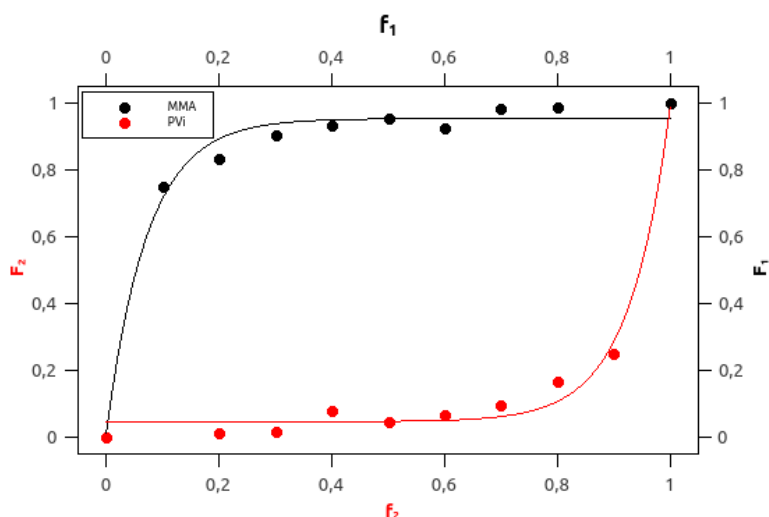


Figura 16. Frações monoméricas (f) e poliméricas (F) para ambos os monômeros.

Os pontos para o MMA foram obtidos por simples subtração, já que ambas frações são complementares (ambas somadas são igual a 1). A resposta gráfica correspondeu ao esperado para determinação das frações em reações de copolimerizações.^[12]

O Esquema 1, apresentado no apêndice, contém as demonstrações presentes para determinação da razão de reatividade entre os monômeros. As equações foram implementadas e certificadas pela aplicação em dados da literatura, os quais convergiram.^[28] Foram determinadas as razões de reatividade (r_1 e r_2), representadas na Equação 9, via técnica de estimação de parâmetros de modelos algébricos não-lineares de acordo com o método de Gauss-Newton. Já os erros paramétricos (ou incertezas paramétricas) foram determinados com base no método da máxima verossimilhança,

considerando a inexistência de erros nas variáveis independentes e que a medida dos diferentes experimentos são independentes. De acordo com metodologia de estimação de parâmetros e avaliação do erro experimental adotada, obteve-se os seguintes valores com 95 % de grau de confiança ($\alpha=0,050$): $r_1 = 18,42 \pm 1,28$ e $r_2 = 0,00229 \pm 0.00794$.

$$F_1 = \frac{f_1^2 r_1 + f_1 f_2}{f_1^2 r_1 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (9)$$

A Figura 17 mostra a capacidade de predição do modelo. Embora o modelo apresente um coeficiente de correlação elevado ($R^2 = 0,9931$) de que a razão de reatividade r_2 não é significativa, mas a despeito disto, a mesma deve ser considerada no modelo, dado que a forma funcional do modelo não-linear (Equação 9) deriva do mecanismo cinético da copolimerização, considerando estritamente a etapa de propagação.

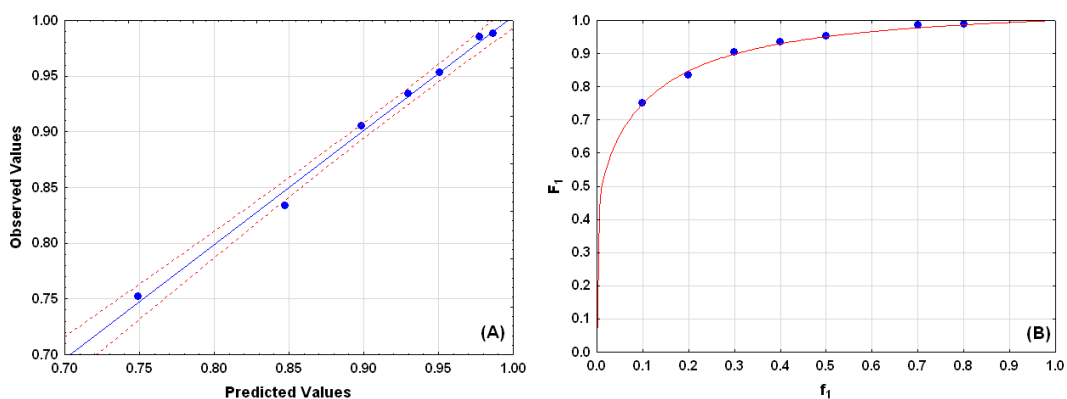


Figura 17. Predição do Modelo com $R^2 = 0,9931$. **a)** Preditos vs Observados e **b)** Descrição dos dados Experimentais.

5.4 Determinação da Massa Molar do Polímeros

Como resultado da técnica de GPC, obteve-se as distribuições de massa molares representadas na Figura 18.

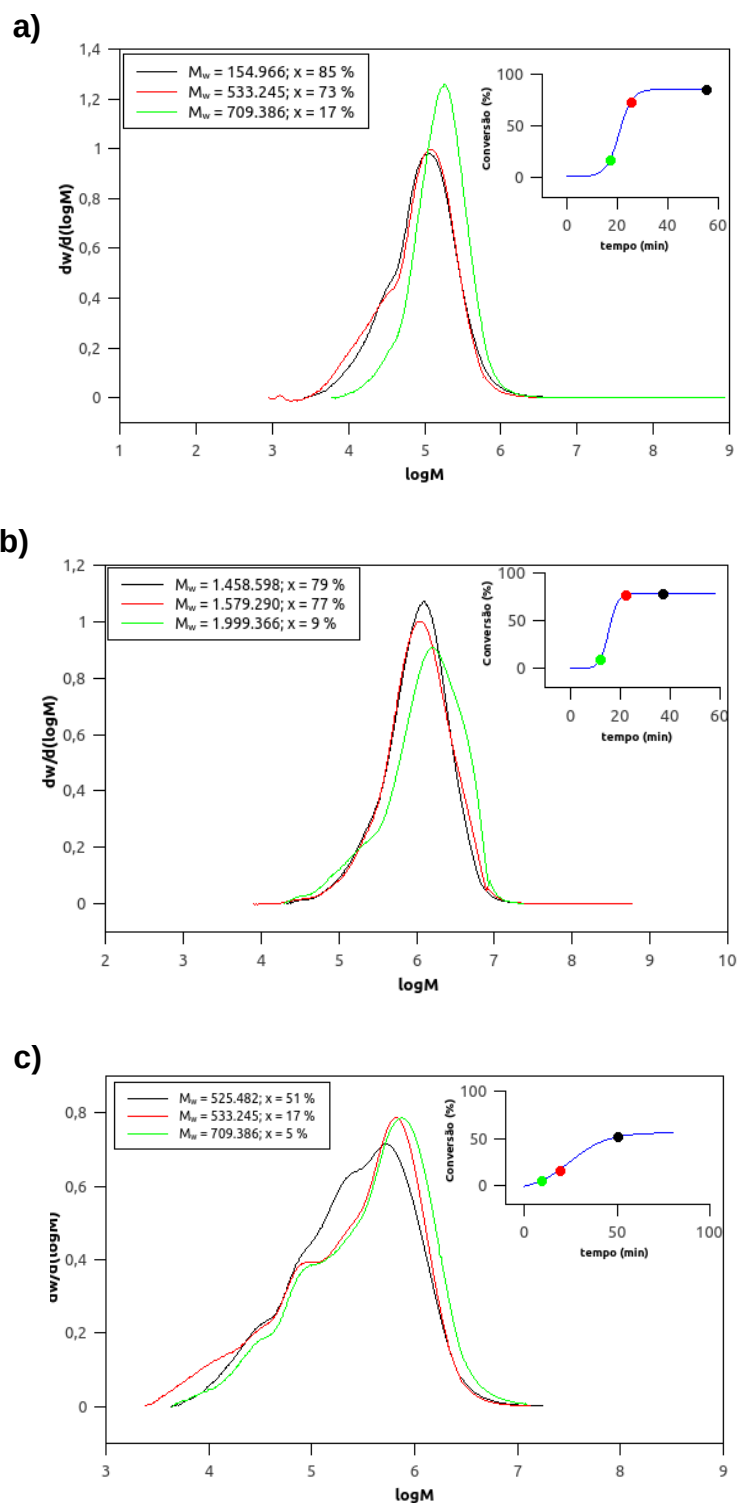


Figura 18. Distribuições de massa molar ao longo do tempo de reação para **a)** PVi puro, **b)** MMA puro e **c)** copolímero de PVi e MMA.

As análises revelaram uma queda na massa molar média ponderal, a qual leva em consideração a concentração das cadeias presentes no meio. Além das informações

gráficas, a Tabela 9 apresenta dados de M_w , M_n , \bar{M}_w e χ . As massas decrescem ao longo do tempo de reação, o que é esperado para polimerizações de poliadição e pode ser observado na Figura 19, abaixo, o decréscimo também em comparação à conversão.

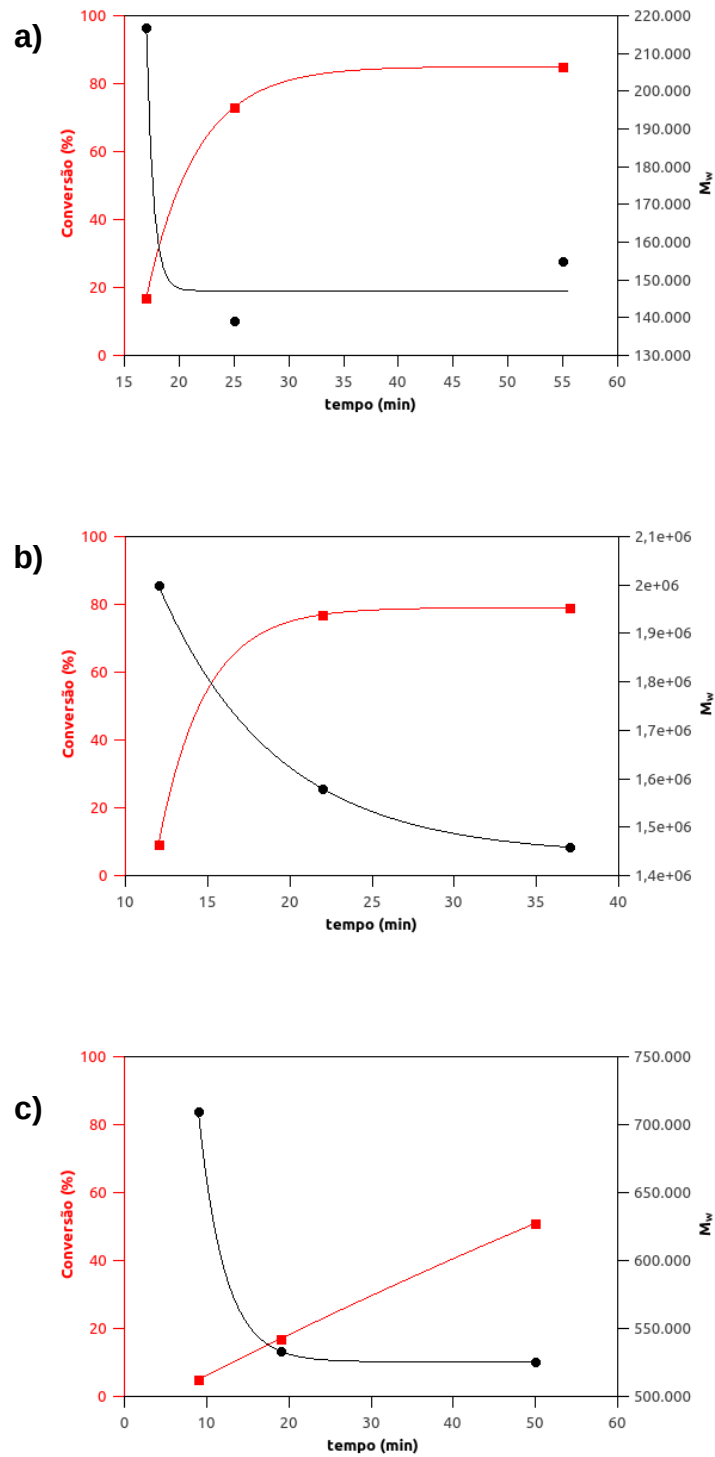


Figura 19. Perfis de conversão e massa molar ponderal (M_w) para o a) PVI, b) MMA e c) copolímero.

A Figura 19 apenas reforça o comportamento observado nas reações de poliadição, onde se tem um decréscimo da massa média ponderal (M_w) ao longo do tempo de reação, de forma inversamente proporcional ao perfil de conversão.

O comportamento da dispersão não é semelhante em todos os casos, o que está diretamente relacionado as etapas que determinam a morte das cadeias poliméricas. Para o PPVi, a dispersão aumentou ao longo do tempo de reação, enquanto que para o PMMA, a mesma diminuiu. Para o copolímero, poli(PVi-co-MMA) variou bastante conforme o desenvolvimento da reação.

6. Considerações Finais

O trabalho desenvolvido durante três meses de pesquisa e desenvolvimento experimental, para o Trabalho de Conclusão de Curso, foi bem satisfatório. Obteve-se resultados significativos com relação a ferramenta de monitoramento, alguns espectros ao longo dos tempos de reação. Certas caracterizações foram realizadas, sendo bem-sucedidas, GPC e RMN, acompanhado de implementação de modelagem quanto a necessidade de determinar a razão de reatividade dos monômeros e os erros paramétricos de tais parâmetros.

Para continuidade do trabalho, tem-se perspectiva de realizar análise fenomenológica associada à modelagem química para estabelecer estratégias de controle de processos no sistema de copolimerização assistida por sonda de infravermelho em linha. Para atingir o objetivo proposto, é fundamental incluir no projeto análise multivariada (conversão, composição, massa molar, diâmetro de partícula, temperatura de transição vítrea, entre outras) para obter uma curva de calibração fiel ao processo, fazendo com que, em sistemas de semi-batelada, apenas a leitura de diversos espectros ao longo do tempo de reação seja necessário para identificar ações imediatas a serem tomadas no meio reacional, pela correlação da curva de calibração adotada.

7. Referências Bibliográficas

- [1] A. F. Santos, F. M. Silva, M. K. Lenzi, J. C. Pinto, *Infrared (MIR, NIR), Raman, and Other Spectroscopic Methods*, in *Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications*, W.F. Reed, A.M. Alb, Editors. **2013**, Wiley: New York. (IN PRESS - Novembro de 2013).
- [2] A. F. Santos, F. M. Silva, M. K. Lenzi, J. C. Pinto, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2005**, *44(1)*, 1.
- [3] F. Machado, E. L. Lima, J. C. Pinto, *Polímeros* **2007**, *17(2)*, 166.
- [4] J. M. De Faria Jr, F. Machado, E. L. Lima, J. C. Pinto, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4(8)*, 486.
- [5] J. M. De Faria Jr., F. Machado, E. L. Lima, J. C. Pinto, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4(1)*, 11.
- [6] J. M. R. Fontoura, A. F. Santos, F. M. Silva, M. K. Lenzi, E. L. Lima, J. C. Pinto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90(5)*, 1273.
- [7] H. L. Pereira, F. Machado, E. L. Lima, J. C. Pinto, *Macromol. Symp.* **2011**, *299-300*, 1.
- [8] L. F. Padilha, C. C. Ferreira, F. Machado, M. Nele, J. C. Pinto, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, (Submitted).
- [9] J. F. Macgregor, C. Jaeckle, C. Kiparissides, M. Koutoud, *AIChE J.* **1994**, *40(5)*, 826.
- [10] CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, p. 110-115, 2002.
- [11] Machado, F., Lima, E. L., Pinto, J. C., Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão, *Polímeros* **2007**, *17*, 166.
- [12] Odian, G., Principles of Polymerization. Fourth Edition ed, John Wiley & Sons, Inc.Hoboken, New Jersey. **2004** Vol.
- [13] Asua, J. M., Miniemulsion polymerization, *Progress in Polymer Science* 2002, *27*, 1283.
- [14] Schork, F. J., Luo, Y., Smulders, W., Russum, J., Butté, A., Fontenot, K., Miniemulsion Polymerization, in *Polymer Particles*, Okubo, M., Editor. **2005**, Springer Berlin Heidelberg. p. 129.
- [15] Steinmacher, F. R., Bernardy, N., Moretto, J. B., Barcelos, E. I., Araújo, P. H. H., Sayer, C., Kinetics of MMA and VAc Miniemulsion Polymerizations Using Miglyol and Castor Oil as Hydrophobe and Liquid Core, *Chemical Engineering & Technology* **2010**, *33*, 1877.

- [16] Samer, C. J., Schork, F. J., The Role of High Shear in Continuous Miniemulsion Polymerization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, 38, 1801.
- [17] Landfester, K., Bechthold, N., Tiarks, F., Antonietti, M., Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules* **1999**, 32, 5222.
- [18] Cardoso, P. B., Araújo, P. H. H., Sayer, C., Encapsulation of Jojoba and Andiroba Oils by Miniemulsion Polymerization. Effect on Molar Mass Distribution, *Macromolecular Symposia* **2013**, 324, 114.
- [19] BAO, Zhiyi; SMITH, Kenneth W. **Miniemulsion polymerization to prepare drag reducers**. U.S. Patent n. 9,951,151, 24 abr. **2018**.
- [20] BURUGA, Kezia; KALATHI, Jagannathan T. Fabrication of γ -MPS-Modified HNT-PMMA Nanocomposites by Ultrasound-Assisted Miniemulsion Polymerization. *JOM*, p. 1-6, **2018**.
- [21] LIU, Shunjie et al. In Situ Monitoring of RAFT Polymerization by Tetraphenylethylene-Containing Agents with Aggregation-Induced Emission Characteristics. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, n. 21, p. 6274-6278, **2018**.
- [22] MOWER, Matthew P.; BLACKMOND, Donna G. In-Situ Monitoring of Enantiomeric Excess During a Catalytic Kinetic Resolution. *ACS Catalysis*, **2018**.
- [23] SANTOS, Alexandre F. et al. Infrared (MIR, NIR), Raman, and other spectroscopic methods. In: **Monitoring Polymerization Reactions: From Fundamentals to Applications**. John Wiley & Sons, Inc. New York, **2014**. p. 107-134.
- [24] SpectraBase, <https://spectrabase.com/spectrum/G2sB7guwMPr>, acessado em 12/11/2018 às 08:23 horas.
- [25] SpectraBase, <https://spectrabase.com/spectrum/9tdmYEv9lil>, acessado em 12/11/2018 às 08:24 horas.
- [26] SDBS (Spectral Database for Organic Compounds), https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, acessado em 13/11/2018 às 10:12
- [27] SDBS (Spectral Database for Organic Compounds), https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, acessado em 13/11/2018 às 10:14
- [28] KAZEMI, Niousha et al. Reactivity ratio estimation in radical copolymerization: from preliminary estimates to optimal design of experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 18, p. 7305-7312, 2014.

8. Apêndice

Tabela 1. Quantidades de reagentes utilizados para PPVi, PMMA e o copolímero.

		PPVi	PMMA	Copolímero
Fase Aquosa	H ₂ O (g)	128,330	128,375	133,884
	Dodecil Lauril Éter (g)	0,505	0,495	0,497
Fase Orgânica	Pivalato de Vinila (g)	32,0472	-	16,0416
	Metacrilato de Metila (g)	-	32,2021	16,0722
	Hexadodecano (g)	1,2979	1,3345	1,3003
	Peróxido de Benzoíla (g)	0,4318	0,4360	0,4325

Tabela 2. Quantidades de reagentes utilizados.

	Fase Aquosa		Fase Orgânica			
	H ₂ O (g)	Dodecil Lauril Éter (g)	Pivalato de Vinila (g)	Metacrilato de Metila (g)	Hexadodecano (g)	Peróxido de Benzoíla (g)
100 % PVi 0 % MMA	15,9932	0,0696	4,0198	-	0,1625	0,0537
90 % PVi 10 % MMA	16,0110	0,0696	3,6214	0,4680	0,1651	0,0542
80 % PVi 20 % MMA	16,0989	0,0700	3,2390	0,8087	0,1680	0,0529
70 % PVi 30 % MMA	16,0925	0,0700	2,8061	1,2278	0,1589	0,0528
60 % PVi 40 % MMA	16,0014	0,0696	2,4467	1,6413	0,1872	0,0542
50 % PVi 50 % MMA	16,0186	0,0697	2,0489	2,0093	0,1778	0,0527
40 % PVi 60 % MMA	16,0127	0,0696	1,6768	2,4814	0,1844	0,0543
30 % PVi 70 % MMA	15,9991	0,0696	1,2092	2,8233	0,1676	0,0533
20 % PVi 80 % MMA	15,9969	0,0696	0,8054	3,2209	0,1585	0,0545
10 % PVi 90 % MMA	16,0016	0,0696	0,4211	3,6140	0,1609	0,0535

0 % PVi 100 % MMA	15,9974	0,0696		-	4,1160	0,1633	0,1633
----------------------	---------	--------	--	---	--------	--------	--------

Tabela 3. Valores vários de temperatura do meio reacional.

PVi Puro		MMA Puro		Copolímero	
Tempo Relativo (min)	Temperatura (°C)	Tempo Relativo (min)	Temperatura (°C)	Tempo Relativo (min)	Temperatura (°C)
0	< 60	0	< 60	0	< 60
5	60	4	60	2	60
10	67	7	70	5	70
13	70	13	82	10	83
18	78	18	82	15	85
20	82	23	81	20	85
25	87	28	79	25	85
30	84	33	78	30	84
35	82	38	77	50	86
55	79	58	73		

Tabela 4. Dados de conversão na polimerização do PVi.

Tempo Relativo (min)	Conversão (%)
0	1,08
5	1,18
10	1,54
13	3,55
18	21,63
20	40,55
25	69,36
30	88,65
35	82,13
55	85,01

Tabela 5. Dados de conversão na polimerização do MMA.

Tempo Relativo (min)	Conversão (%)
0	-2,22
4	0,61
7	1,39
13	15,42
18	61,87
23	83,59
28	77,90
33	75,64
38	79,17
58	76,43

Tabela 6. Dados de conversão para a copolimerização.

Tempo Relativo (min)	Conversão (%)
0	0,35
2	1,58
5	0,11
10	3,28
15	10,55
20	21,11
25	26,64
30	30,67
50	51,77

Tabela 7. Dados das frações no monômero (f_2) e no polímero (F_2) para o PVi.

Porção de PVi no monômero (%)	Intensidade da Integral (PVi)	Intensidade da Integral (MMA)	Porção de PVi no polímero (%)
0,2	1	249,59	0,012
0,3	1	196,29	0,015
0,4	1	35,85	0,077
0,5	1	60,97	0,047
0,6	1	42,29	0,066
0,7	1	28,64	0,095
0,8	1	15,03	0,166
0,9	1	9,09	0,248
1,0	1	0	1

Tabela 8. Dados das frações no monômero (f_1) e no polímero (F_1) para o MMA.

Porção de MMA no monômero (%)	Intensidade da Integral (PVi)	Intensidade da Integral (MMA)	Porção de MMA no polímero (%)
0,8	1	249,59	0,988
0,7	1	196,29	0,985
0,6	1	35,85	0,923
0,5	1	60,97	0,953
0,4	1	42,29	0,934
0,3	1	28,64	0,905
0,2	1	15,03	0,834
0,1	1	9,09	0,752
0,0	1	0	0

Tabela 9. Dados de distribuição mássica em função da conversão.

Amostra	M_w	M_n	\bar{D}_M	χ
PPVi	216.747	108.998	1,9885	17
	139.315	46.780	2,9781	73
	154.966	51.737	2,9953	85
PMMA	1.999.366	545.704	3,6638	9
	1.579.290	571.185	2,7649	77
	1.458.598	570.988	2,5545	79
PPVi/PMMA	709.386	119.867	5,9181	5
	533.245	66.800	7,9827	17
	525.482	101.480	5,1782	51

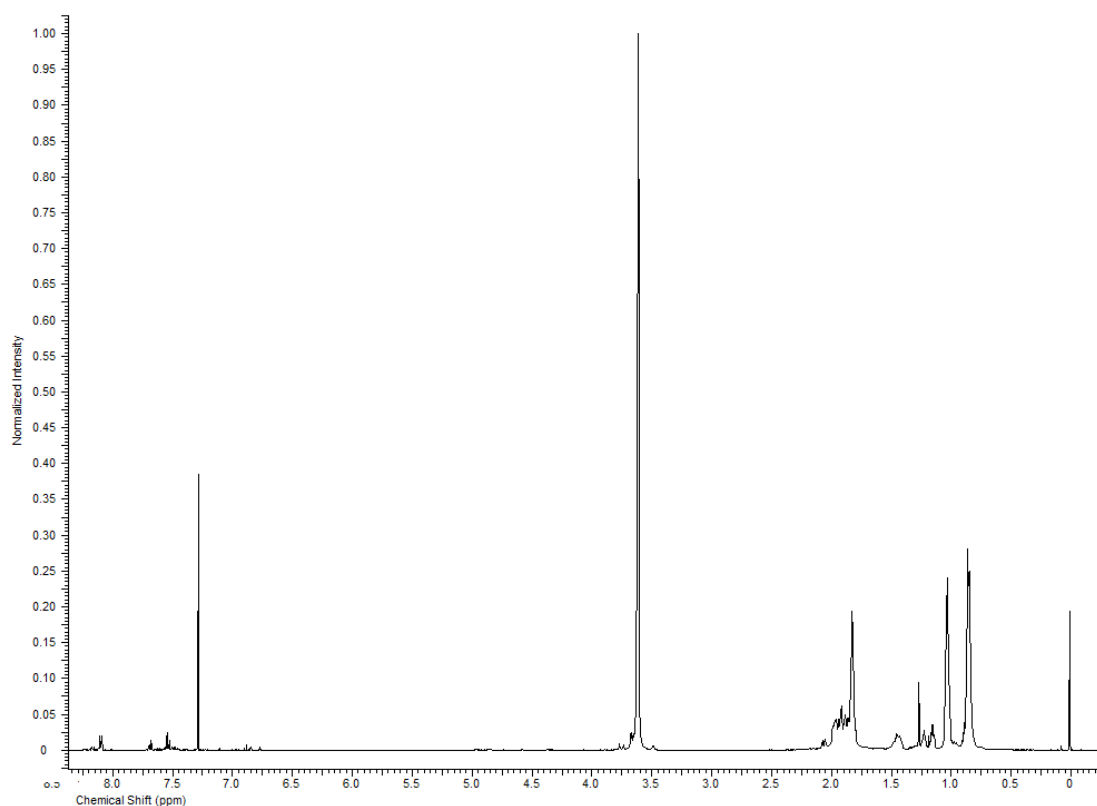


Figura 20. Espectro de RMN da copolimerização contendo 20 % de PVI e 80 % de MMA.

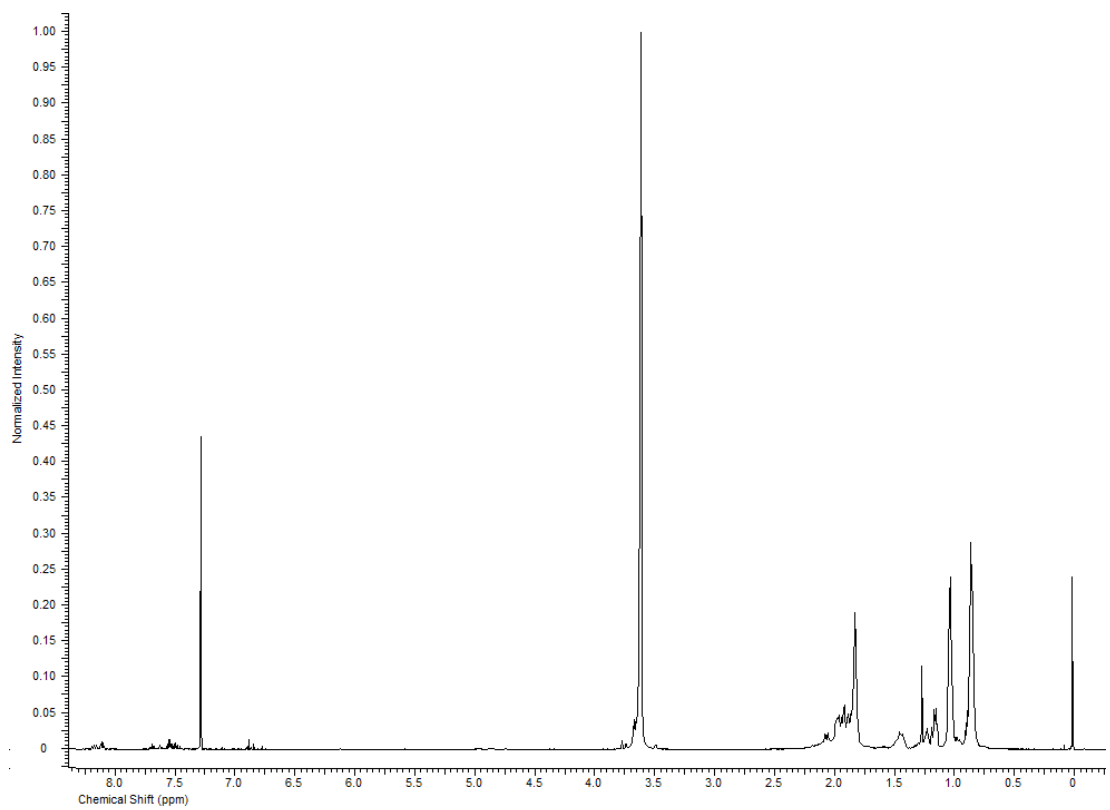


Figura 21. Espectro de RMN da copolimerização contendo 30 % de PVI e 70 % de MMA.

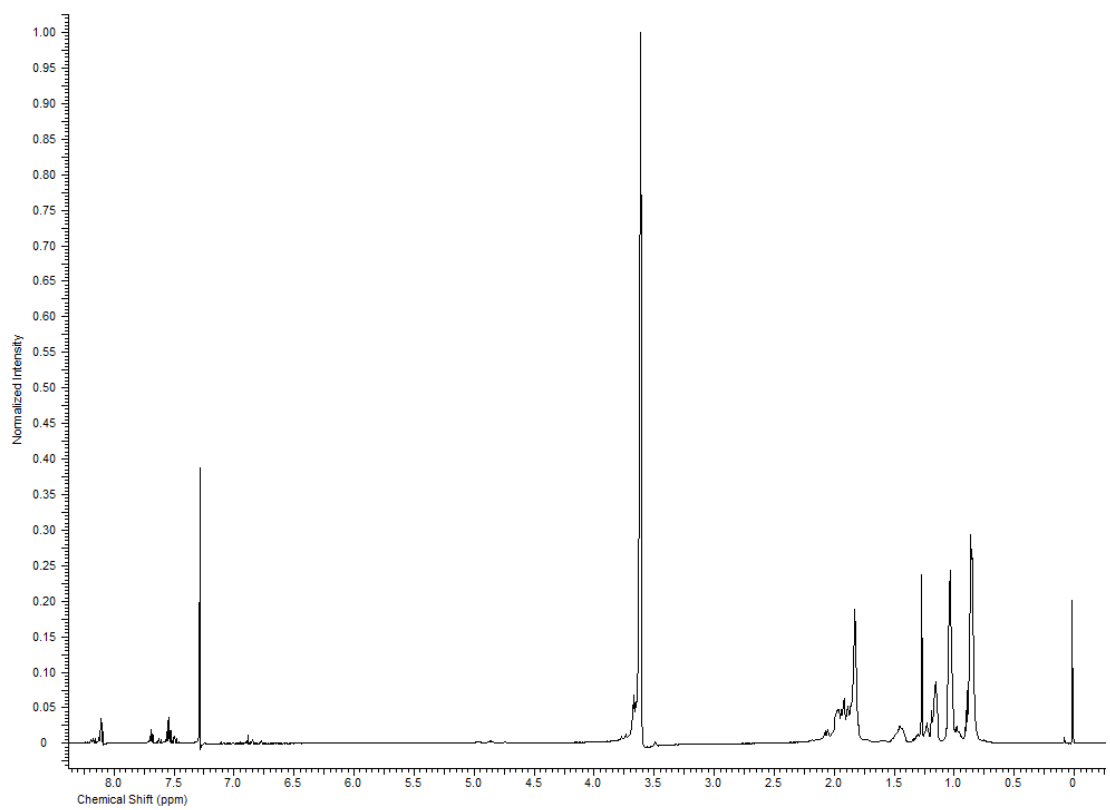


Figura 22. Espectro de RMN da copolimerização contendo 40 % de PVI e 60 % de MMA.

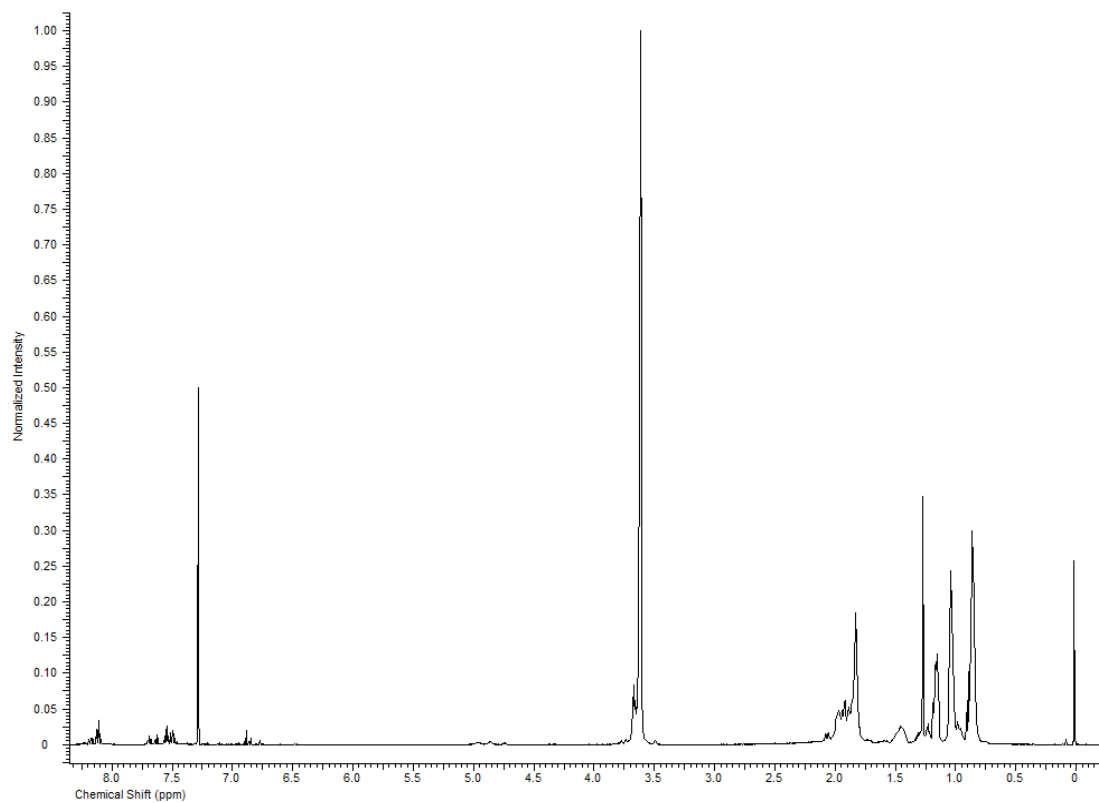


Figura 23. Espectro de RMN da copolimerização contendo 50 % de PVI e 50 % de MMA.

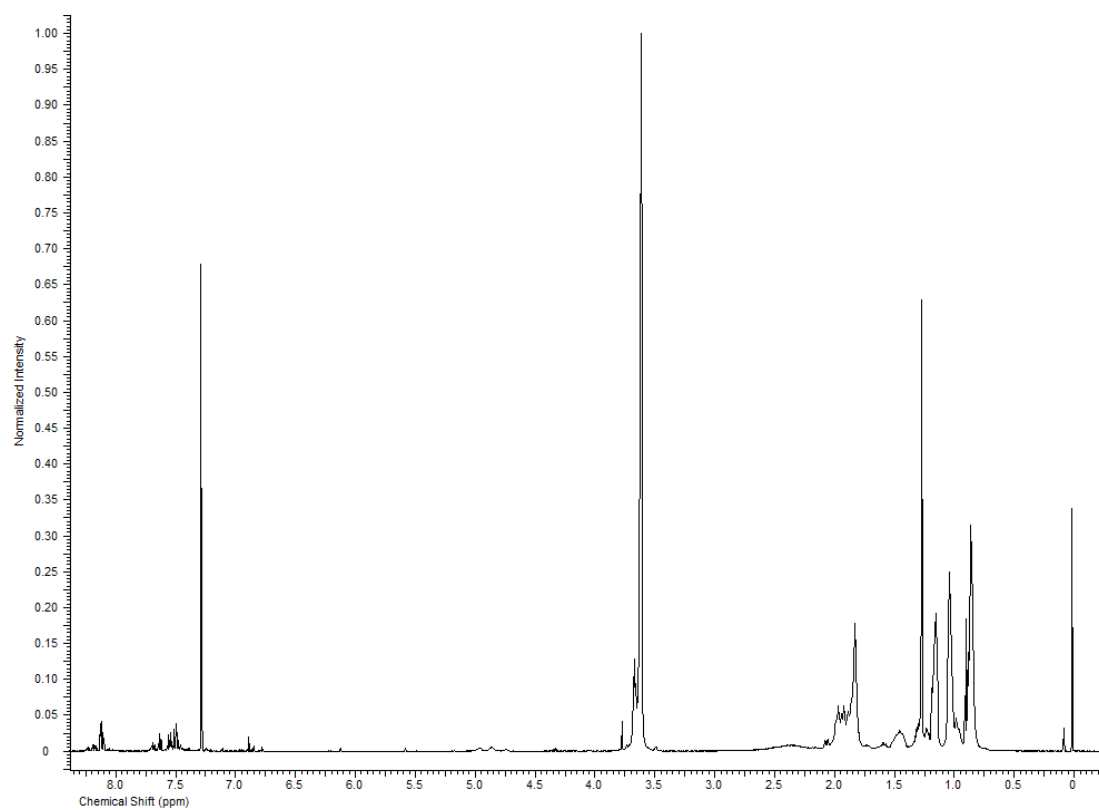


Figura 24. Espectro de RMN da copolimerização contendo 60 % de PVI e 40 % de MMA.

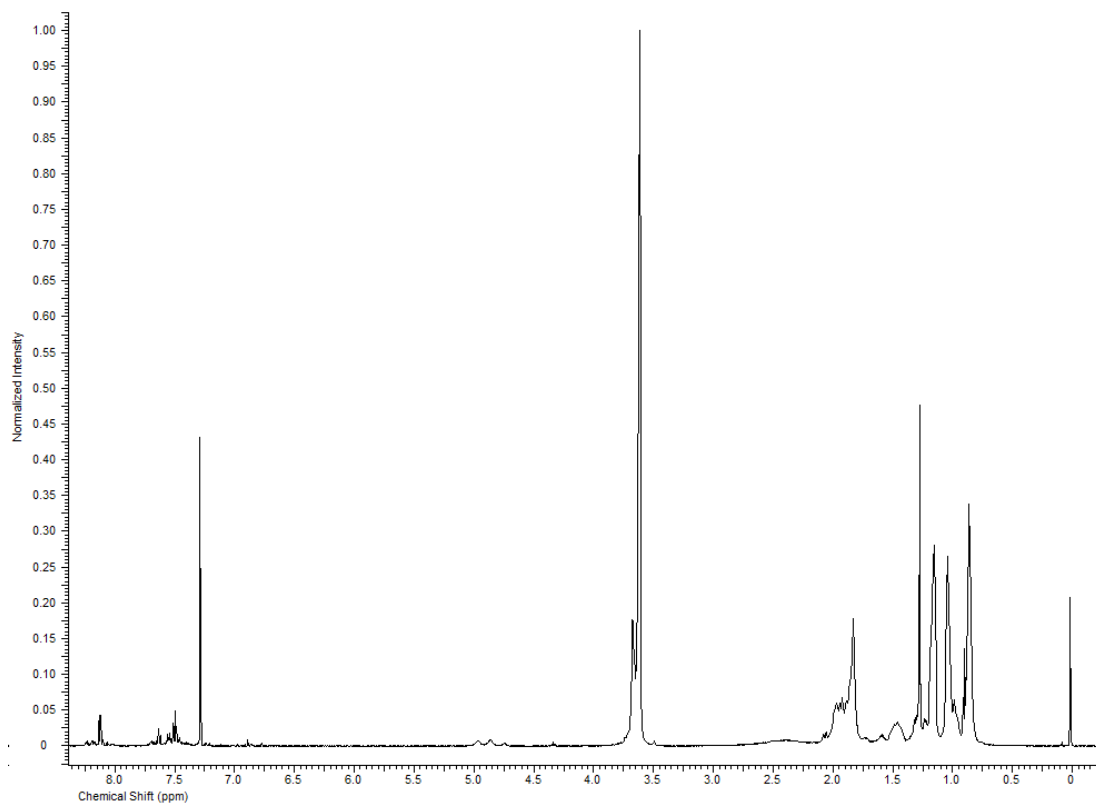


Figura 25. Espectro de RMN da copolimerização contendo 70 % de PVI e 30 % de MMA.

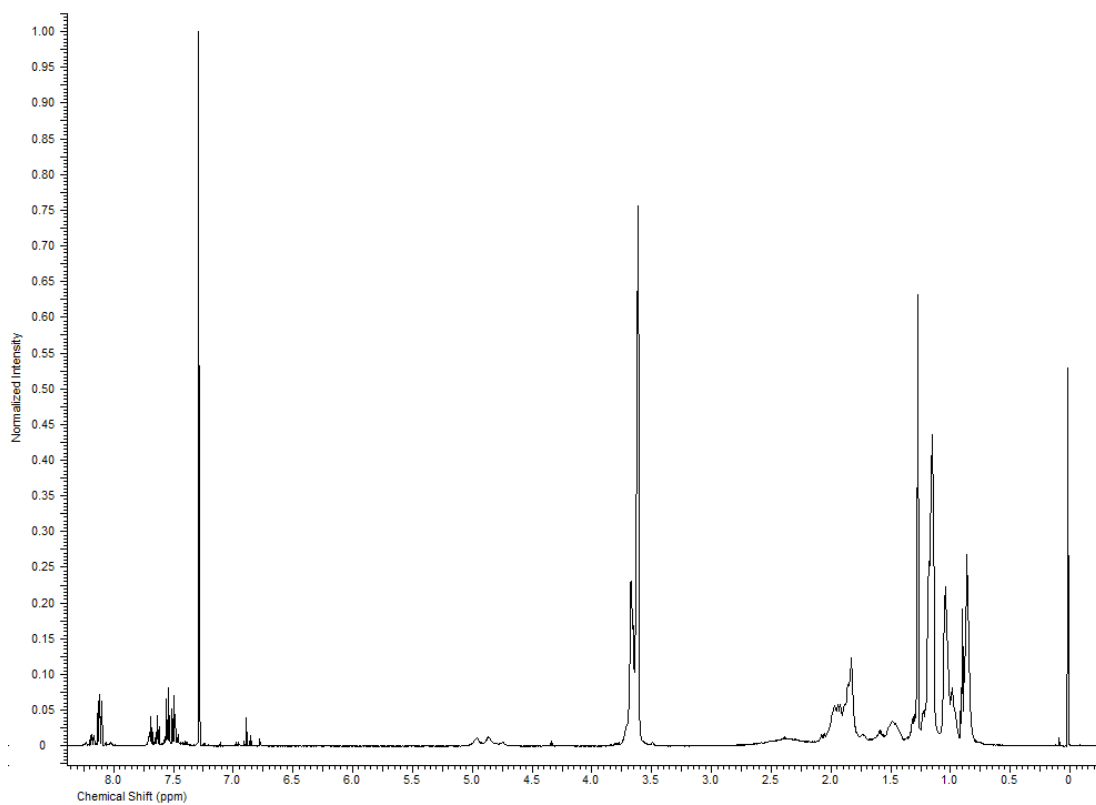


Figura 26. Espectro de RMN da copolimerização contendo 80 % de PVI e 20 % de MMA.

Esquema 1 – Demonstrações algébricas da razão de reatividade.

Neste processo de copolimerização tem-se cadeias poliméricas terminais com mero do PVI, identificados por Q, assim como cadeias poliméricas terminais com mero do MMA, identificados por P. A incorporação de mais meros (M_2 para o PVI e M_1 para o MMA) é observada nas reações abaixo:



As leis de velocidade para cada componente é:

$$\frac{dM_1}{dt} = -(Kp_{11}PM_1 + Kp_{21}QM_1) \quad (14)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -(Kp_{12}PM_2 + Kp_{22}QM_2) \quad (15)$$

$$\frac{dP}{dt} = -Kp_{12}PM_2 + Kp_{21}QM_1 \quad (16)$$

$$\frac{dQ}{dt} = Kp_{12}PM_2 - Kp_{21}QM_1 \quad (17)$$

Em Estado Estacionário:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{dQ}{dt} = 0 \quad (18)$$

Logo,

$$K p_{12} P M_2 = K p_{21} Q M_1 \quad (19)$$

$$Q = \frac{K p_{12} P M_2}{K p_{21} M_1} \quad (20)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{-M_1 (K p_{11} P + K p_{21} Q)}{-M_2 (K p_{12} P + K p_{22} Q)} \quad (21)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{-M_1 (K p_{11} P + \frac{K p_{12} P M_2}{M_1})}{-M_2 (K p_{12} P + K p_{22} \frac{K p_{12} P M_2}{K p_{21} M_1})} \quad (22)$$

As razões de reatividade são definidas por:

$$r_1 = \frac{K p_{11}}{K p_{12}} \quad (23)$$

$$r_2 = \frac{K p_{22}}{K p_{21}} \quad (24)$$

Desta forma,

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{-M_1 (r_1 K p_{12} P + \frac{K p_{12} P M_2}{M_1})}{-M_2 (K p_{12} P + r_2 K p_{21} \frac{K p_{12} P M_2}{K p_{21} M_1})} \quad (25)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{M_1 K p_{12} P (r_1 + \frac{M_2}{M_1})}{M_2 K p_{12} P (1 + r_2 \frac{M_2}{M_1})} \quad (26)$$

$$\frac{d M_1}{d M_2} = \frac{M_1 (M_1 r_1 + M_2)}{M_2 (M_1 + r_2 M_2)} \quad (27)$$

As frações monoméricas e poliméricas são definidas como:

$$f_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \quad (28)$$

$$f_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \quad (29)$$

$$F_1 = \frac{d M_1}{d M_1 + d M_2} \quad (30)$$

$$F_1^{-1} = \frac{d M_1 + d M_2}{d M_1} \quad (31)$$

$$F_1^{-1} = 1 + \frac{d M_2}{d M_1} \quad (32)$$

Substituindo-se a equação 27 em 32:

$$F_1^{-1} = 1 + \frac{M_2(M_1 + r_2 M_2)}{M_1(M_1 r_1 + M_2)} \quad (33)$$

$$F_1^{-1} = \frac{M_1(M_1 r_1 + M_2) + M_2(M_1 + r_2 M_2)}{M_1(M_1 r_1 + M_2)} \quad (34)$$

$$F_1 = \frac{M_1^2 r_1 + M_1 M_2}{M_1^2 r_1 + M_1 M_2 + M_1 M_2 + r_2 M_2^2} \quad (35)$$

$$F_1 = \frac{M_1^2 r_1 + M_1 M_2}{M_1^2 r_1 + 2 M_1 M_2 + r_2 M_2^2} \cdot \left(\frac{1}{\frac{M_1 + M_2}{M_1 + M_2}} \right) \quad (36)$$

Retomando às frações monoméricas, Equações 28 e 29:

$$F_1 = \frac{f_1^2 r_1 + f_1 f_2}{f_1^2 r_1 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (37)$$

Equação 37 foi usada para estimação de parâmetros, cuja estratégia foi implementada em linguagem Fortran para cálculo das razões de reatividade a partir dos valores das frações monoméricas indicadas na Tabela 3.