

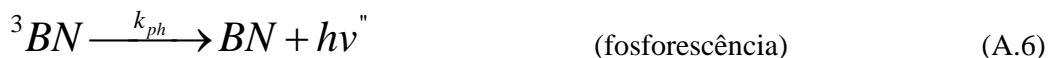
Anexo A

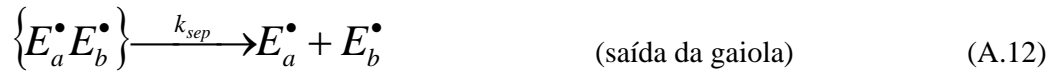
Definição de eficiência de iniciação f e do rendimento quântico

Φ .

Nos trabalhos de Plácido (2000) e Teixeira (2003), foram apresentadas as deduções para determinação das eficiências de iniciação f e dos rendimentos quânticos do iniciador e do monômero. Estas deduções foram desenvolvidas em sua maior parte pela Prof.a. Dr. Esther Oliveros e pelo Prof. Dr. André M. Braun, no Laboratório de Medidas do Meio Ambiente da Universidade de Karlsruhe, Alemanha.

Na dedução da eficiência de iniciação e do rendimento quântico presente nas equações das taxas das reações fotoquímicas considera-se todas as etapas envolvidas durante a absorção de radiação, durante os processos de desativação do estado excitado da molécula e a posterior geração dos radicais primários responsáveis pela iniciação da polimerização em cadeia. As possíveis reações observadas para benzoína durante essas etapas são as seguintes:





Os radicais formados a partir da fotólise da benzoína encontram-se envoltos por moléculas de monômero que formam uma “gaiola” (Equação A.9), podendo participar de reações secundárias como as Equações A.10 e A.11. Após se difundirem para fora da gaiola, estes radicais reagem preferencialmente com as moléculas de monômero, devido a sua alta concentração no meio, dando origem às cadeias poliméricas.



Baseado nas equações apresentadas acima e adotando-se a hipótese do estado quase estacionário (QSSH, “*Quasi Steady State Hypothesis*”), válida neste caso devido ao curto tempo de meia vida dos estados excitados, pode-se escrever as seguintes equações de desaparecimento do iniciador em seus estados de excitação singleto [1BN] e tripleto [3BN]:

$$[{}^1BN] = \frac{\Phi P_{abs,BN}}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_{QS}[MMA]} = \frac{\Phi P_{abs,BN}}{k_{singleto}} \quad (\text{A.14})$$

$$[{}^3BN] = \frac{k_{ISC}[{}^1BN]}{k_{ph} + k_{IC} + k_1 + k_{QT}[MMA]} = \frac{k_{ISC}[{}^1BN]}{k_{tripleto}} \quad (\text{A.15})$$

Ao balanço de massa dos radicais primários na gaiola $\{E_a^\bullet E_b^\bullet\}$ também é adotada a hipótese do estado quase estacionário. Substituindo-se as equações de [1BN] e [3BN] no balanço de massa de $\{E_a^\bullet E_b^\bullet\}$ obtém-se:

$$[\{E_a^\bullet + E_b^\bullet\}] = \frac{k_1 k_{ISC} \Phi P_{abs,BN}}{k_{singleto} k_{tripleto} (k_2 + k_3 + k_{sep})} \quad (\text{A.16})$$

Desta forma, baseado nas definições acima a taxa líquida de formação de iniciador pode ser escrita da seguinte forma:

$$R_{BN} = -\Phi P_{abs,BN} + \left[{}^1BN \right] (k_f + k_{IC} + k_{QS} [MMA]) + \left[{}^3BN \right] (k_{ph} + k_{IC'} + k_{QT} [MMA]) + k_3 \{E_a^* + E_b^*\} \quad (A.17)$$

Rearranjando-se a equação A.16 tem-se:

$$R_{BN} = \Phi P_{abs,BN} \left(\frac{(k_f + k_{IC} + k_{QS} [MMA])}{k_{singleto}} + \frac{k_{ISC} (k_{ph} + k_{IC'} + k_{QT} [MMA])}{k_{tripleto} k_{singleto}} + \frac{k_3 k_1 k_{ISC}}{k_{singleto} k_{tripleto} (k_2 + k_3 + k_{sep})} - 1 \right) \quad (A.18)$$

Adotando-se as seguintes definições para as eficiências das etapas envolvidas após a absorção de radiação,

$$\begin{aligned} f_f &= \frac{k_f}{k_{singleto}}; f_{IC} = \frac{k_{IC}}{k_{singleto}}; f_{QS} = \frac{k_{QS} [MMA]}{k_{singleto}}; f_{ph} = \frac{k_{ph}}{k_{singleto}} \\ f_{IC'} &= \frac{k_{IC'}}{k_{tripleto}}; f_1 = \frac{k_1}{k_{tripleto}}; f_{sep} = \frac{k_{sep}}{k_2 + k_3 + k_{sep}}; f_{QT} = \frac{k_{QT} [MMA]}{k_{tripleto}} \\ f_3 &= \frac{k_3}{k_2 + k_3 + k_{sep}}; f_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_{singleto}}; \Phi = 1 \end{aligned} \quad (A.19)$$

a equação da taxa líquida de formação de iniciador é dada por:

$$R_{BN} = \Phi P_{abs,BN} (f_f + f_{IC} + f_{QS} + f_{ISC} (f_{ph} + f_{IC'} + f_{QT} + f_1 f_3) - 1) \quad (A.20)$$

Assim o rendimento quântico global para a decomposição da benzoína será definido como:

$$\Phi_{BN} = \Phi (f_f + f_{IC} + f_{QS} + f_{ISC} (f_{ph} + f_{IC'} + f_{QT} + f_1 f_3) - 1) = \Phi f_T \quad (A.21)$$

Onde:

$$f_T = f_f + f_{IC} + f_{QS} + f_{ISC} (f_{ph} + f_{IC'} + f_{QT} + f_1 f_3) - 1$$

O rendimento quântico Φ_{BN} que aparece nas equações das taxas de reação da benzoína (Equação 7.30) e dos radicais primários (Equações 7.31 e 7.32) depende de todas as eficiências que aparecem na Equação A.21.

Assim, para se definir a eficiência de iniciação f_{BN} , escreve-se a taxa de reação dos radicais primários E_a^\bullet :

$$R_{E_a^\bullet} = k_{sep} \left[\{E_a^\bullet + E_b^\bullet\} \right] - k_i [E_a^\bullet] [MMA] \quad (A.22)$$

Substituindo-se a Equação A.16 na Equação A.22 e escrevendo esta em função do rendimento quântico global Φ_{BN} , obtém-se:

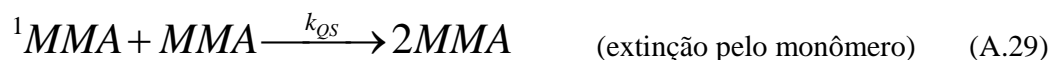
$$R_{E_a^\bullet} = \frac{k_{sep} k_1 k_{ISC} \Phi P_{abs,BN}}{k_{singlet} k_{tripleto} (k_2 + k_3 + k_{sep})} - k_i [E_a^\bullet] [MMA] \quad (A.23)$$

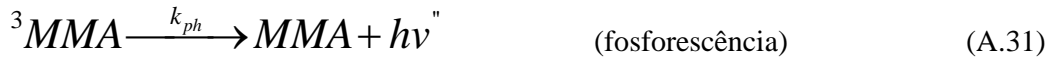
$$R_{E_a^\bullet} = f_{sep} f_1 f_{ISC} \Phi P_{abs,BN} - k_i [E_a^\bullet] [MMA] = \frac{f_{sep} f_1 f_{ISC}}{f_T} \Phi_{BN} P_{abs,BN} - k_i [E_a^\bullet] [MMA] \quad (A.24)$$

Desta forma, a eficiência de iniciação f_{BN} , que caracteriza a eficiência de separação dos radicais da gaiola e subsequente iniciação da polimerização é definida por:

$$f_{BN} = \frac{f_{sep} f_1 f_{ISC}}{f_T} \quad (A.25)$$

Teixeira (2003) utilizou o mesmo desenvolvimento acima para determinar a eficiência de iniciação dos di-radicaís monoméricos f_{MMA} e o rendimento quântico da reação Φ_{MMA} . No entanto, neste caso não há a formação de um par de radicais e sim de um único di-radical.





Baseado nas equações apresentadas acima e adotando-se a hipótese do estado quase estacionário (QSSH, “*Quasi Steady State Hypothesis*”), válida neste caso devido ao curto tempo de meia vida dos estados excitados, pode-se escrever as seguintes equações de desaparecimento do MMA em seus estados de excitação singlete [1MMA] e tripleto [3MMA]:

$$[{}^1MMA] = \frac{\Phi P_{abs,MMA}}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_{QS}[MMA]} = \frac{\Phi P_{abs,MMA}}{k_{singlete}} \quad (\text{A.36})$$

$$[{}^3MMA] = \frac{k_{ISC}[{}^1MMA]}{k_{ph} + k_{IC'} + k_d + k_{QT}[MMA]} = \frac{k_{ISC}\Phi P_{abs,MMA}}{k_{tripleto}k_{singlete}} \quad (\text{A.37})$$

A taxa de reação de consumo do MMA pode ser escrita da seguinte forma:

$$R_{MMA} = -\Phi P_{abs,MMA} + [{}^1MMA](k_f + k_{IC} + k_{QS}[MMA]) + [{}^3MMA](k_{ph} + k_{IC'} + k_{QT}[MMA]) \quad (\text{A.38})$$

Substituindo-se as Equações A.36 e A.37 na equação acima, tem-se:

$$R_{MMA} = \Phi P_{abs,MMA} \left(\frac{(k_f + k_{IC} + k_{QS}[MMA])}{k_{singlete}} + \frac{f_{ISC}(k_{ph} + k_{IC'} + k_{QT}[MMA])}{k_{tripleto}} - 1 \right) \quad (\text{A.39})$$

Desta forma, pode-se escrever a equação para o rendimento quântico global, Φ_{MMA} , da reação de formação do di-radical.

$$\Phi_{MMA} = -\Phi f_{ex} \quad (A.40)$$

Onde:

$$f_{ex} = \frac{(k_f + k_{IC} + k_{QS} [MMA])}{k_{singlete}} + \frac{f_{ISC} (k_{ph} + k_{IC'} + k_{QT} [MMA])}{k_{triplete}} - 1 \quad (A.41)$$

A eficiência de iniciação f_{MMA} é determinada a partir da equação da taxa de reação do di-radical.

$$R_{B_1^{\bullet\bullet}} = k_d [^3MMA] - k_i [B_1^{\bullet\bullet}] [MMA] = \frac{k_d k_{ISC} \Phi P_{abs,MMA}}{k_{triplete} k_{singlete}} - k_i [B_1^{\bullet\bullet}] [MMA] \quad (A.42)$$

$$R_{B_1^{\bullet\bullet}} = \frac{f_{ISC} k_d}{k_{triplete} f_{ex}} \Phi_{MMA} P_{abs,MMA} - k_i [B_1^{\bullet\bullet}] [MMA] \quad (A.43)$$

Desta forma, a eficiência de iniciação f_{MMA} , que caracteriza a eficiência de iniciação fotoquímica dos di-radicais e subsequente iniciação da polimerização é definida por:

$$f_{MMA} = \frac{f_{ISC} k_d}{k_{triplete} f_{ex}} \quad (A.44)$$

Deste modo, ficam definidas as eficiências e rendimentos quânticos da benzoína e do monômero, para a etapa de iniciação da polimerização fotoiniciada. Como citado as deduções apresentadas neste anexo foram desenvolvidas em sua maior parte pela Prof. Esther Oliveros e pelo Prof. André M. Braun, no Laboratório de Medidas do Meio Ambiente da Universidade de Karlsruhe, Alemanha, e apresentadas nas teses de doutorado de Plácido (2000) e Teixeira (2003).