

Sumário

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	x
Lista de símbolos	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
<u>Capítulo 1</u> <i>Introdução</i>	1
1.1. <u>Aspectos gerais</u>	1
1.2. <u>Motivação</u>	2
<u>Capítulo 2</u> <i>Princípios da Fotoquímica</i>	4
2.1. <u>Introdução</u>	4
2.2. <u>Absorção de radiação</u>	4
2.3. <u>Transição eletrônica</u>	7
2.4. <u>Espectro de absorção</u>	11
2.5. <u>Processos desativação do estado excitado</u>	13
2.6. <u>Rendimento quântico</u>	16
<u>Capítulo 3</u> <i>Polimerização Fotoiniciada</i>	17
3.1. <u>Introdução</u>	17
3.2. <u>Polimerização de monômeros insaturados iniciada fotoquimicamente</u>	19
3.2.1. <i>Distribuição de massas moleculares (MWD)</i>	21

3.3. <u>Fotoiniciadores</u>	23
<u>Capítulo 4 Análises e Sistemas Experimentais Utilizados</u>	27
4.1. <u>Introdução</u>	27
4.2. <u>Cromatografia líquida por exclusão de tamanho e cromatografia em fase reversa</u>	27
4.2.1. <i>Equipamento utilizado nas análises de cromatografia</i>	28
4.2.2. <i>Método de preparação das amostras para análises de cromatografia</i>	32
4.2.3. <i>Princípio do método de cromatografia por exclusão de tamanho – SEC</i>	32
4.2.4. <i>Cálculo das massas moleculares mássicas e numéricas médias e da</i> <i>freqüência de distribuição de massas moleculares</i>	36
4.2.5. <i>Princípio do método de cromatografia em fase reversa</i>	39
4.3. <u>Espectrofotometria UV-Visível-Infravermelho próximo</u>	43
4.3.1. <i>Determinação do coeficiente de absorção molar da benzoína e do MMA</i>	45
4.4. <u>Sistemas experimentais</u>	48
4.4.1. <i>Primeiro sistema experimental</i>	48
4.4.1.1 <i>Lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão</i>	49
4.4.2. <i>Segundo sistema experimental</i>	51
4.4.2.1 <i>Fonte de radiação de excímeros de xenônio e cloro (XeCl)</i>	53
4.5. <u>Análises de actinometria</u>	57
4.5.1 <i>Análise de actinometria para o primeiro sistema experimental</i>	61
4.5.2 <i>Análises de actinometria para o segundo sistema experimental</i>	65
<u>Capítulo 5 Resultados Experimentais</u>	70
5.1. <u>Introdução</u>	70
5.2. <u>Metodologia de planejamento experimental</u>	71

5.3. <u>Planejamento e resultados experimentais do primeiro sistema experimental</u>	72
5.3.1. <i>Planejamento experimental e condições experimentais</i>	72
5.3.2. <i>Resultados dos experimentos de controle</i>	77
5.3.3. <i>Distribuição das massas moleculares dos polímeros (PMMA) produzidos</i>	79
5.3.4. <i>Análise de superfície de resposta</i>	83
5.3.5. <i>Discussão</i>	87
5.4. <u>Planejamento e resultados experimentais do segundo sistema experimental</u>	88
5.4.1. <i>Planejamento experimental e condições experimentais</i>	88
5.4.2. <i>Resultados dos experimentos de controle</i>	91
5.4.3. <i>Efeitos da frequência de pulsos de excitação sobre a distribuição de massas moleculares do PMMA</i>	93
5.4.4. <i>Análise de superfície de resposta</i>	95
5.4.5. <i>Discussão</i>	99
5.5. <u>Comentários finais</u>	100

<u>Capítulo 6 Modelos Matemáticos para Descrição do Transporte de Radiação</u>	102
6.1. <u>Introdução</u>	102
6.2. <u>Propriedades de um campo de radiação em um meio participante</u>	104
6.3. <u>Equação de transporte de fótons</u>	108
6.4. <u>Modelos matemáticos para reatores fotoquímicos</u>	109
6.5. <u>Conclusões</u>	114

<u>Capítulo 7</u> <i>Modelagem Matemática do Reator Fotoquímico Aplicado a Polimerização Fotoiniciada do Metacrilato de Metila</i>	115
7.1. <u>Introdução</u>	115
7.2. <u>Modelo cinético</u>	116
7.2.1. <i>Modelo cinético adotado para a reação fotoquímica dos íons férricos</i> ..	116
7.2.1.1. <i>Parâmetros do modelo e propriedade físico-químicas</i>	117
7.2.2. <i>Modelo cinético para polimerização fotoiniciada do MMA</i>	119
7.2.2.1. <i>Modelo cinético adotado</i>	122
7.2.2.2. <i>Parâmetros do modelo e propriedades físico-químicas</i>	128
7.3. <u>Técnica de solução do modelo</u>	131
7.4. <u>Equacionamento do modelo matemático</u>	134
7.4.1. <i>Reator fotoquímico</i>	135
7.4.1.1. <i>Equação da continuidade</i>	136
7.4.1.2. <i>Conservação da quantidade de movimento</i>	136
7.4.1.3. <i>Conservação da massa</i>	138
7.4.1.4. <i>Conservação de fótons</i>	140
7.4.1.5. <i>Definição Geométrica e discretização do reator fotoquímico</i>	145
7.4.2. <i>Tanque de recirculação</i>	146
7.4.2.1. <i>Conservação da massa</i>	147
<u>Capítulo 8</u> <i>Resultados das Simulações e Validação dos Modelos Matemáticos</i>	149
8.1. <u>Introdução</u>	149
8.2. <u>Avaliação da resolução numérica da equação de transporte de fótons</u>	149

8.3. <u>Resultados das simulações dos experimentos de actinometria</u>	155
8.3.1. <i>Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo</i>	159
8.3.2. <i>Avaliação da possibilidade de uma análise de actinometria econômica.</i> ..	160
8.4. <u>Resultados das simulações dos experimentos de polimerização fotoiniciada do metacrilato de metila</u>	162
8.4.1. <i>Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo</i>	184
<u>Capítulo 9 Conclusões</u>	187
9.1. <u>Conclusões</u>	187
9.2. <u>Sugestões para trabalhos futuros</u>	193
<u>Anexo A Definição de eficiência de iniciação f e do rendimento quântico Φ</u>	197
<u>Referências Bibliográficas</u>	203