

## Lista de Figuras

Figura 2.1: (a) Diagrama de energia do orbital molecular do etileno no estado fundamental e sua distribuição eletrônica neste estado; (b) diagrama de energia dos estados eletrônicos: fundamental (EF) e excitado (EE) (Braun 1991). .....	8
Figura 2.2: Configurações de spins do estado singlete fundamental $S_0$ (EF) e dos primeiros estados excitados singlete e tripleto (EE) $S_1$ e $T_1$ (ISC: cruzamento intersistemas) (Braun 1991). .....	9
Figura 2.3: Energia relativa dos orbitais e as diferentes transições eletrônicas entre os orbitais (Rabek, 1987). .....	10
Figura 2.4: Orbitais moleculares do grupo carbonilo (Braun, 1991). .....	10
Figura 2.5: Curvas de energia potencial do estado fundamental e do estado excitado de uma molécula modelo AB ( $r_{AB}$ : distância entre os núcleos de A e B), transição eletrônica vertical (absorção) (Braun 1991). .....	11
Figura 2.6: Transição eletrônica entre os estados fundamental e excitado de uma molécula modelo AB e sua banda de absorção correspondente (Braun 1991). .....	13
Figura 2.7: Diagrama de Jablonski para os possíveis processo de desativação de uma molécula em seu estado excitado; (1) absorção $S_0 \rightarrow S_2$ , (2) absorção $S_0 \rightarrow S_1$ , (3) fluorescência, (4) fosforescência, (5) absorção $T_1 \rightarrow T_2$ (Braun 1991). .....	15
Figura 3.1: Distribuição de massas moleculares do PMMA produzido através da polimerização fotoinduzida do metacrilato de metila. ....	21
Figura 3.2: Representação esquemática das configurações eletrônicas dos orbitais da molécula de benzofenona em diferentes estados. ....	24
Figura 4.1: Esquema e desenho ilustrativo do equipamento utilizado nas análises de cromatografia líquida (série HP 1100, Hewlett Packard). .....	29
Figura 4.2: Esquema do detector de índice de refração -RID. ....	30
Figura 4.3: Esquema do detector de matriz de diodos - DAD. ....	31
Figura 4.4: Separação das moléculas com diferentes massas moleculares obtida empregando-se o equipamento de cromatografia por exclusão de tamanho. ....	33
Figura 4.5: Cromatogramas das treze amostras padrões empregadas na calibração das análises de SEC. ....	34

Figura 4.6: Curva de calibração obtida para coluna cromatográfica (PL Gel MIXED-B 10 $\mu\text{m}$ , 1000 $\text{\AA}$ , 7,5 x 300 mm, Hewlett Packard). Vazão do eluente no interior da coluna igual a 0,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .	35
Figura 4.7: Curva de calibração obtida para a determinação da concentração de MMA nas amostras padrões.	36
Figura 4.8: Cromatograma de uma amostra de polímero desconhecida. Determinação da frequência de distribuição de massas moleculares em função da altura de cada ponto da curva e os respectivos volumes de eluição.	38
Figura 4.9: Frequência de distribuição de massas moleculares obtida a partir dos dados da Figura 4.8.	39
Figura 4.10: Esquema do sistema analítico empregado para separar os polímeros do resto das moléculas presentes nas amostras.	40
Figura 4.11: Resultados de cromatografia em fase reversa obtidos nas análises de soluções contendo benzoína e MMA, apenas benzoína e apenas MMA.	42
Figura 4.12: Curva de calibração para determinação da concentração de benzoína em uma amostra.	42
Figura 4.13: Esquema e desenho ilustrativo do equipamento de espectrofotometria Cary 500 (Varian, Inc., EUA).	43
Figura 4.14: Tubo fotomultiplicador: (a) seção transversal do tubo (b) circuito elétrico (Skoog 2002).	45
Figura 4.15: Espectro de absorção na região do UV-Visível obtido experimentalmente para solução de benzoína ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e de MMA ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) em THF.	46
Figura 4.16: a) Gráfico de absorbância em função da concentração molar do fotoiniciador a 308 nm, b) Gráfico de absorbância em função da concentração molar do MMA a 308 nm.	47
Figure 4.17: Esquema do primeiro sistema experimental: 1 entrada da água de resfriamento; 1' saída da água de resfriamento; 2 Hg arco (Heraeus Noblelight, TQ 150); 3 camisa de resfriamento; 4 filtro (Duran <sup>®</sup> ); 5 meio de reação; 6 tanque de recirculação; 7 bomba de engrenagem; 8 e 9 amostragem.	49
Figure 4.18. Lâmpada de imersão de mercúrio de média pressão modelo TQ 150 usada nos experimentos (Heraeus Noblelight, Alemanha) (a) medidas da lâmpada e (b) foto da lâmpada empregada.	50

Figura 4.19: Distribuição espectral da lâmpada TQ 150; transmitância do vidro Duran® e espectros de absorção da benzoína e do MMA. ....	51
Figura 4.20: Esquema do segundo sistema experimental: 1 reator fotoquímico; 2 tanque de recirculação; 3 amostragem; 4 bomba de engrenagem; 5 válvula de descarga; 6 suporte de fixação da fibra óptica; 7 fonte de radiação; 8 fibra óptica; 9 termopares e equipamento de leitura; 10, 11 banhos termostatizados; 12 tubo fotomultiplicador; 13 fonte do tubo fotomultiplicador; 14 microcomputador; 15 osciloscópio; 16 amplificador de sonda de corrente; 17 gerador de pulsos elétricos; 18 sonda de voltagem e 19 sonda de corrente. ....	53
Figura 4.21: (a) Seção transversal do reator fotoquímico; (b) Foto ilustrativa do reator fotoquímico. ....	53
Figura 4.22: Diferentes possibilidades de geometria para fontes de radiação de excímeros de descarga dielétrica. ....	54
Figura 4.23: Fotos da fonte de radiação de excímeros de XeCl. ....	56
Figura 4.24: Espectro da fonte de radiação de excímeros de XeCl; transmitância do vidro de quartzo e espectros de absorção da benzoína e do MMA. ....	56
Figura 4.25: Espectros de absorção dos complexos de 1,10-fenantrolina com íons ferrosos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e com íons férricos ( $\text{Fe}^{2+}$ ). ....	60
Figura 4.26: Variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação para o experimento de actinometria do primeiro sistema de reação. ....	62
Figura 4.27: Variação do número de moles de íons ferrosos em função do tempo de irradiação para os experimentos de actinometria do segundo sistema de reação. ....	67
Figura 4.28: Medidas do potencial elétrico e da corrente elétrica aplicada a fonte de radiação para as diferentes condições de frequência de pulsos de radiação. ....	69
Figura 4.29: Medidas das potências elétricas aplicadas a fonte de radiação para as diferentes condições de frequência de pulsos de radiação. ....	69
Figura 4.30: Medidas da radiação emitida pela fonte de excímeros de XeCl obtidas através do tubo fotomultiplicador para as diferentes condições de frequência de pulsos de radiação. ....	69
Figura 5.1: Geometria da matriz Doehlert clássica para duas variáveis; $X_1$ é a concentração inicial normalizada do iniciador e $X_2$ é a vazão de circulação normalizada. ....	73
Figura 5.2: Conversão do MMA obtida para o experimento em ausência do fotoiniciador. ....	77

- Figura 5.3: Conversão do MMA obtida para o experimento que se irradiou uma solução de MMA e benzoína ( $[BN] = 0,55 \text{ g L}^{-1}$  e vazão de circulação de  $7,8 \text{ mL s}^{-1}$ ) por 10 minutos e circulou-se a solução por mais 110 minutos em ausência de radiação. ....78
- Figura 5.4: (a) Cromatogramas de análise de SEC para as amostras de PMMA obtidos através da polimerização fotoiniciada do MMA para diferentes tempos de irradiação ( $[BN]_0 = 0,25 \text{ g L}^{-1}$ , vazão de circulação =  $48,9 \text{ mL s}^{-1}$  e  $T = 30^\circ\text{C}$ ); (b) ampliação dos picos de polímero. (Picos que aparecem entre volumes de eluição de 6 mL e 9 mL estão relacionados com a exclusão dos polímeros de diferentes massas moleculares da coluna e picos entre 10 mL e 11 mL estão relacionados com a exclusão do monômero da coluna). ....80
- Figura 5.5: Frequência de distribuição de massas moleculares das amostras de PMMA obtidas na polimerização fotoiniciada do MMA: (a)  $[BN]_0 = 0,25 \text{ g L}^{-1}$ ; vazão de circulação =  $48,9 \text{ mL s}^{-1}$  e  $T = 30^\circ\text{C}$ . (b)  $[BN]_0 = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ ; vazão de circulação =  $48,9 \text{ mL s}^{-1}$  e  $T = 30^\circ\text{C}$ . ....81
- Figura 5.6: Efeito da polimerização em ausência de radiação após um período de 10 minutos de tempo de irradiação sobre a distribuição de massas moleculares. ....81
- Figura 5.7: Frequência de distribuição de massas moleculares para amostras de PMMA obtidas no experimento com adição contínua de fotoiniciador ao sistema experimental. ....83
- Figura 5.8: Evolução da conversão de MMA e da concentração normalizada da benzoína ( $[BN]/[BN]_0$ ) na polimerização fotoiniciada do MMA sob adição contínua de uma solução de fotoiniciador em MMA ao sistema experimental. ....83
- Figura 5.9 Polidispersidade em função do tempo de irradiação para todos os experimentos da matriz Doehrlert (Tabela 5.1). ....84
- Figura 5.10: a) Superfície de resposta obtida para polidispersidade do PMMA produzido pela polimerização fotoiniciada do MMA sob condições variáveis de concentração inicial de fotoiniciador e vazão de circulação (após 120 minutos de tempo de irradiação); b) Linhas de contorno da superfície de resposta (resultados obtidos a partir das previsões feitas empregando-se a Equação 5.10). ....86
- Figura 5.11: a) Superfície de resposta obtida para conversão do MMA obtida pela polimerização fotoiniciada do MMA sob condições variáveis de concentração inicial do iniciador e vazão de circulação (após 120 minutos de tempo de irradiação); b) Linhas de contorno da superfície de resposta (resultados obtidos a partir das previsões feitas empregando-se a Equação 5.11). ....87

Figura 5.12: Geometria da matriz Doehrlert clássica para três variáveis; $X_1$ é a frequência de pulsos de excitação normalizada, $X_2$ é a concentração inicial normalizada do iniciador e $X_3$ é a vazão de circulação normalizada. ....	89
Figura 5.13: Evolução da conversão do MMA e da polidispersidade do polímero produzido em função do tempo de irradiação. ....	92
Figura 5.14: Evolução da conversão do MMA e da polidispersidade do polímero produzido em função do tempo de irradiação. ....	92
Figura 5.15: Efeitos da frequência de pulsos de excitação sobre a distribuição de massas moleculares, (i) frequência = 46,40 kHz; (ii) frequência = 0,84kHz. ....	93
Figura 5.16: a) Evolução das conversões do MMA e da benzoína em função do tempo de irradiação para diferentes condições de frequência; b) evolução da polidispersidade em função do tempo de irradiação para diferentes condições de frequência. ....	95
Figura 5.17: Efeitos das variáveis: frequência de pulsos de excitação, concentração inicial do iniciador e vazão de circulação; sobre a polidispersidade. ....	98
Figura 5.18: Efeitos das variáveis: frequência de pulsos de excitação, concentração inicial do iniciador e vazão de circulação; sobre a conversão do MMA. ....	99
Figura 6.1: Caracterização de um campo de radiação (Cassano, 1995). ....	105
Figura 6.2: Caracterização da distribuição de fótons em uma dada direção e frequência (Cassano, 1995). ....	106
Figura 6.3: Geometria do Modelo LSPP (Alfano et al., 1986). ....	110
Figura 6.4: Geometria para o Modelo LSSE ( Alfano et al., 1986). ....	111
Figura 6.5: (a) Ilustração esquemática do Modelo LSDE e (b) Geometria anular do reator (Alfano et al., 1986). ....	111
Figura 6.6: Geometria para o Modelo ESVE ( Alfano et. al., 1986). ....	112
Figura 6.7: Modelo de fonte extensa com emissão superficial (Alfano et al., 1986). ....	113
Figura 6.8: Geometria para o modelo ESDE (Alfano et al., 1986). ....	113
Figura 7.1: Orientação de um volume diferencial. ....	133
Figura 7.2: Geometria definida para o reator fotoquímico nas simulações do modelo matemático. ....	146
Figura 7.3: Discretização do espaço anular do reator fotoquímico em volumes finitos; malha empregada nas simulações numéricas. ....	146
Figura 7.4: Conexão dos domínios do sistema experimental empregado. ....	148

Figura 8.1: Comparação entre os resultados obtidos analiticamente na resolução da equação de transporte de fótons (Equação 8.5) e obtidos numericamente empregando-se o programa PHOENICS para o primeiro caso simulado. ....	152
Figura 8.2: Comparação entre os resultados obtidos analiticamente na resolução da equação de transporte de fótons (Equação 8.8) e obtidos numericamente empregando-se o programa PHOENICS para o segundo caso simulado. ....	153
Figura 8.3: Perfis radiais de velocidade obtidos empregando-se diferentes malhas. ....	154
Figura 8.4: Perfis radiais de radiação incidente obtidos empregando-se diferentes malhas. ....	154
Figura 8.5: Resultados experimentais das análises de actinometria e resultados das simulações destes experimentos. ....	156
Figura 8.6: Perfil de velocidade no interior do espaço anular. ....	157
Figura 8.7: Perfil de concentração de íons férricos no interior do espaço anular. ....	157
Figura 8.8: Perfil de concentração de íons ferrosos no interior do espaço anular. ....	158
Figura 8.9: Perfil de radiação incidente no interior do espaço anular. ....	158
Figura 8.10: Análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo matemático empregado para simular os experimentos de actinometria. ....	159
Figura 8.11: Perfil de concentração de íons férricos no interior do espaço anular. ....	160
Figura 8.12: Perfil de concentração de íons ferrosos no interior do espaço anular. ....	161
Figura 8.13: Perfil de radiação incidente no interior do espaço anular. ....	161
Figura 8.14: Comparação das conversões de MMA e de benzoína experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	162
Figura 8.15: Comparação das massas moleculares médias mássica e numérica experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	163
Figura 8.16: Comparação das conversões de MMA e de benzoína experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	164
Figura 8.17: Comparação das massas moleculares médias mássica e numérica experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	164
Figura 8.18: Comparação das conversões de MMA e de benzoína experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	165
Figura 8.19: Comparação das massas moleculares médias mássica e numérica experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	165
Figura 8.20: Comparação das conversões do MMA experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	166

Figura 8.21: Comparação das massas moleculares médias mássica e numérica experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	166
Figura 8.22: Comparação das conversões de MMA e de benzoína experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	167
Figura 8.23: Comparação das massas moleculares médias mássica e numérica experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	168
Figura 8.24: Comparação das conversões de MMA e de benzoína experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	168
Figura 8.25: Comparação das massas moleculares médias mássica e numérica experimentais e simuladas em função do tempo de irradiação. ....	168
Figura 8.26: Perfil de velocidade no interior do espaço anular. ....	169
Figura 8.27: Perfil de radiação incidente no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	170
Figura 8.28: Perfil de radiação incidente no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	170
Figura 8.29: Perfil de concentração de radicais iniciais no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	171
Figura 8.30: Perfil de concentração de radicais iniciais no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	171
Figura 8.31: Perfil de concentração de benzoína no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	172
Figura 8.32: Perfil de concentração de benzoína no interior do espaço anular após 10 segundo de tempo de irradiação. ....	172
Figura 8.33: Perfil de concentração de benzoína no interior do espaço anular após 20 segundo de tempo de irradiação. ....	173
Figura 8.34: Perfil de concentração de benzoína no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	173
Figura 8.35: Perfil de concentração de MMA no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	174
Figura 8.36: Perfil de concentração de MMA no interior do espaço anular após 10 segundo de tempo de irradiação. ....	174
Figura 8.37: Perfil de concentração de MMA no interior do espaço anular após 20 segundo de tempo de irradiação. ....	174

Figura 8.38: Perfil de concentração de MMA no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	175
Figura 8.39: Perfil de concentração dos di-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	176
Figura 8.40: Perfil de concentração dos di-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 10 segundo de tempo de irradiação. ....	176
Figura 8.41: Perfil de concentração dos di-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 20 segundo de tempo de irradiação. ....	176
Figura 8.42: Perfil de concentração dos di-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	177
Figura 8.43: Perfil de concentração dos mono-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	178
Figura 8.44: Perfil de concentração dos mono-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 10 segundo de tempo de irradiação. ....	178
Figura 8.45: Perfil de concentração dos mono-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 20 segundo de tempo de irradiação. ....	178
Figura 8.46: Perfil de concentração dos mono-radicais poliméricos no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	179
Figura 8.47: Perfil de concentração das cadeias poliméricas inativas no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	180
Figura 8.48: Perfil de concentração das cadeias poliméricas inativas no interior do espaço anular após 10 segundo de tempo de irradiação. ....	180
Figura 8.49: Perfil de concentração das cadeias poliméricas inativas no interior do espaço anular após 20 segundo de tempo de irradiação. ....	180
Figura 8.50: Perfil de concentração das cadeias poliméricas inativas no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....	181
Figura 8.51: Perfil de massas moleculares médias mássicas no interior do espaço anular após 1 segundo de tempo de irradiação. ....	182
Figura 8.52: Perfil de massas moleculares médias mássicas no interior do espaço anular após 10 segundo de tempo de irradiação. ....	182
Figura 8.53: Perfil de massas moleculares médias mássicas no interior do espaço anular após 20 segundo de tempo de irradiação. ....	182



- Figura 8.54: Perfil de massas moleculares médias mássicas no interior do espaço anular após 30 segundo de tempo de irradiação. ....183
- Figura 8.55: (a) Resultados de conversão do MMA e da benzoína obtidos a partir da análise de sensibilidade do modelo. (b) Magnificação dos resultados da conversão do MMA. 184
- Figura 8.56: Resultados de massas moleculares médias mássicas e numéricas obtidos a partir da análise de sensibilidade do modelo. ....185