

PRINCIPAIS MECANISMOS E ETAPAS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DE MACROMOLÉCULAS POLIMÉRICAS

Débora da Silva Paulo

Graduanda em Engenharia Química
Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Grasielle Aparecida Pereira dos Santos

Graduanda em Engenharia Química
Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Ingrid Ferreira Bartolomeu

Graduanda em Engenharia Química
Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Murilo Teodoro Martinez

Mestre em Química Analítica – USP;
Docente das Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

Fabricio Cerizza Tanaka

Tecnólogo de Alimentos – UEMS; Mestre em Ciência dos Materiais – UNESP;
Doutorando em Ciência dos Materiais – UNESP

Uilian G. Yonezawa

Químico – Faculdades Integradas de Fernandópolis; Mestre em Ciência dos Materiais – UNESP;
Doutorando em Ciência dos Materiais – UNESP;
Docente das Faculdades Integradas de Três Lagoas – FITL/AEMS

RESUMO

Polímeros são macromoléculas que possuem unidades repetitivas ao longo de sua cadeia, seu nome é autoexplicativo poli-vários e mero-unidade repetitiva, podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos naturais ou sintéticos. Os mecanismos de reações químicas que dão origem a cadeias poliméricas dependem da estrutura química dos monômeros utilizados na reação. Os conceitos teóricos abordados pelo seguinte trabalho têm o intuito de percorrer de forma elucidativa sobre as principais reações para a obtenção de polímeros sintéticos, a fim de servir como material de apoio para pesquisas voltadas para síntese de novas matrizes poliméricas.

PALAVRAS-CHAVE: polímeros; mecanismos; estrutura química; cadeias.

1 INTRODUÇÃO

O campo dos polímeros vem expandindo uma variedade cada vez maior de materiais para um número mais amplo de aplicações, grandes desenvolvimentos foram e ainda continuam a serem realizados em relação a estes materiais. Algumas matrizes poliméricas são construídas por processos que ocorrem na natureza, outras são obtidas pela junção deliberada de pequenas moléculas (VAN VLACK 1970).

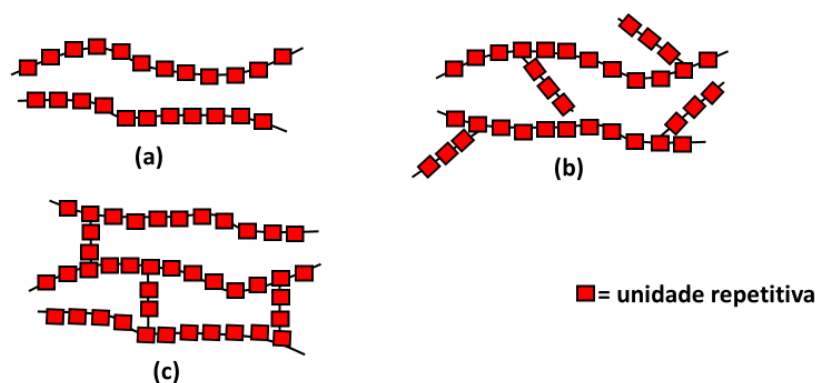
polímero, e MM_u é a massa molecular da unidade repetitiva (LUCAS 2001).

$$MM_p = DP \cdot MM_u \quad (1)$$

O grau de polimerização é o número de meros na cadeia polimérica. O tamanho da cadeia polimérica pode influenciar diretamente em algumas propriedades físicas, tornando possível a produção comercial de materiais com características diversificadas, atendendo às necessidades particulares de uma determinada aplicação ou técnica de processamento.

As propriedades físicas de um polímero não dependem exclusivamente de sua massa molar. A estrutura de suas cadeias moleculares também possui influência direta em tais propriedades. Polímeros lineares são aqueles com unidades repetitivas ligadas entre si, formando longas cadeias flexíveis, podendo haver uma concentração elevada de interações de van der Waals e ligações de hidrogênio entre si. Polímeros muito comuns na indústria como o polietileno, o cloreto de polivinila e o poliestireno, possuem estruturas lineares. Existem também polímeros com ramificações laterais ligadas em suas cadeias principais. Essas ramificações são oriundas de reações paralelas que ocorreram durante a síntese. Polímeros ramificados tem sua eficiência de compactação de cadeia reduzida, devido ao aumento no impedimento estérico, causado pelas ramificações, resultando em um decréscimo na massa específica do polímero. O polietileno de baixa massa específica (PEBD) contém ramificações curtas em sua cadeia. Cadeias lineares adjacentes podem ser unidas umas às outras em diversas posições ao longo de sua estrutura através de ligações covalentes, formando polímeros de ligações cruzadas.

Figura 2. Representação esquemática de cadeias poliméricas.



(a) linear, (b) ramificada e (c) com ligações cruzadas

Fonte: Elaborado pelos autores.

A reticulação pode ser obtida no decorrer da síntese por meio de ligações químicas irreversíveis, a formação de ligações cruzadas é obtida pela adição de átomos ou moléculas que são capazes de se ligarem covalentemente às cadeias. A maioria dos materiais como borrachas e resinas, possuem ligações cruzadas. Os três tipos de cadeias poliméricas citadas anteriormente, estão esquematizados na Figura 2 (CALLISTER JÚNIOR, et. al 2012).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é realizar uma revisão bibliográfica na literatura científica a fim de apresentar os mecanismos de polimerização.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo constituiu-se de uma revisão da literatura especializada, realizada entre maio a julho de 2019, no qual realizou-se consultas à livros e periódicos presentes na biblioteca das Faculdades Integradas de Três Lagoas – AEMS e por artigos científicos selecionados através de busca no banco de dados do Scielo.

A busca nos bancos de dados foi realizada utilizando como palavra-chave: polímeros, mecanismos, estrutura química e cadeias.

4 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Existe uma variedade significativa de processos que podem ser utilizados para a produção de materiais poliméricos. Cada processo apresenta suas peculiaridades, permitindo uma produção de materiais com características variadas, para diversas aplicações. Polímeros sintéticos são formados por meio de ligações entre os monômeros através de mecanismos de reações, incluindo polimerizações em cadeia e em etapas. A arquitetura macromolecular não depende apenas da natureza química dos monômeros, mas também do tipo do mecanismo de polimerização, do estado físico do sistema reagente, entre outros fatores (MACHADO et al 2007). O desenvolvimento de técnicas para sínteses de polímeros com arquiteturas macromoleculares controladas são frequentemente estudos e a

compreensão desses mecanismos de reação podem contribuir para o desenvolvimento de novos materiais (BALLARD et al 2017).

A reação química que origina polímeros a partir de monômeros bi e polifuncionais, por meio de diversas reações envolvendo grupos funcionais, é chamada de policondensação. Vale ressaltar que, além do polímero, moléculas de baixa massa molecular também são formadas durante a policondensação. A poliadição é classificada como a reação de polimerização formada por monômeros os quais são induzidos a reagir, através da conversão de suas ligações duplas em ligações saturadas, sem que ocorra a perda de uma molécula pequena (LUCAS 2001).

4.1 Reações de Poliadição

Uma das principais características da poliadição é a necessidade de um iniciador. O contato entre os monômeros não é condição suficiente para que ocorra a reação (MARINHO 2001). A inserção do iniciador ao monômero gera centros ativos, causando a abertura da ligação dupla carbono-carbono do monômero para estabelecer duas ligações simples, possibilitando a adição sucessiva de outras moléculas de monômero disponíveis no meio de reação na matriz polimérica, possibilitando assim a propagação da cadeia, conseqüentemente aumentando a massa molar da macromolécula (CANEVAROLO JÚNIOR 2002).

Uma vez iniciada a reação, a cadeia polimérica em desenvolvimento continuará ativa, até que haja uma reação que inative o centro ativo terminal. A terminação da poliadição geralmente é muito mais rápida que a propagação da cadeia, quando a concentração de monômeros permanece alta, a probabilidade que ocorra a terminação é muito mais baixa do que a probabilidade do crescimento de cadeia (COUTINHO et al 2006).

Diversos mecanismos para iniciar a poliadição são usadas para síntese e desenvolvimento de matérias poliméricas, dentre eles vale ressaltar as polimerizações via radicais livres, catiônicas e aniônicas (VILLERMAUX, J. BRAVIER, L 1984; BRAVIER, L. VILLERMAUX, J.1984).

4.2 Reações de Policondensação

De maneira oposta à poliadição, na reação de policondensação, não à adição de um iniciador no meio reacionário para que ocorra a formação de centros

ativos para a propagação das cadeias. Pares de monômeros com grupos funcionais distintos reagem entre si, formando a estrutura do mero, em seguida esse mero irá se combinar com outras unidades promovendo o aumento da cadeia. Ao se combinarem os monômeros sempre liberam moléculas de baixa massa molecular como subproduto da reação, fazendo com que a fórmula mínima do mero não seja igual à do monômero. No início da reação os monômeros se convertem e após um período, quando há um alto número de cadeias formadas a disponibilidade de grupos funcionais reativos é baixa dificultando a formação de cadeias ainda maiores (MARINHO 2001).

O polihexametileno adipamida ou náilon 6,6 é um polímero comercial, obtido inicialmente pela condensação de seus materiais iniciais, em meio aquoso, entre o grupo amina do hexametileno diamina e o grupo carboxila do ácido adípico, formando uma ligação amida. Dessa reação formam-se o sal de náilon, que é insolúvel em água, originando um precipitado na solução que é retirado, seco e polimerizado em altas temperaturas. Durante a polimerização e na obtenção do sal de náilon, há a formação e liberação de uma molécula de água, para cada ligação entre grupos reativos realizados, molécula essa que deve ser retirada na polimerização (CANEVAROLO JÚNIOR 2002).

Esse processo corresponde ao princípio de Le Chatelier, em que o sistema de polimerização é perturbado pela redução na concentração de um dos produtos da reação, essa perturbação no equilíbrio da reação, faz com que o sistema reduza as concentrações dos reagentes para formar mais produtos, contribuindo para que altos níveis de conversão sejam atingidos com um menor tempo de reação.

5 ETAPAS DA POLIMERIZAÇÃO

5.1 Iniciação

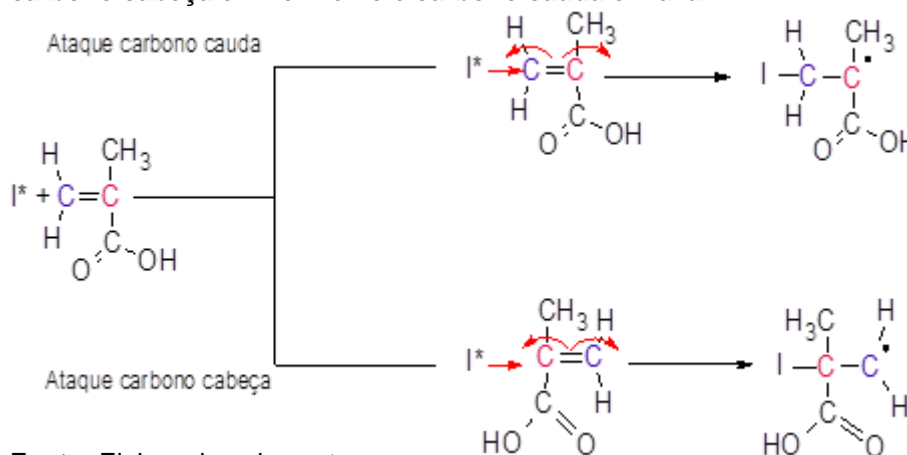
Para que se inicie uma reação de poliadição, é necessário que a ligação dupla reativa do monômero seja instabilizada, para que esse monômero seja capaz de formar uma simples ligação com outro monômero presente no meio. Nessa etapa da polimerização 166 Kcal/mol devem ser fornecidos para meio de reação, onde 146 Kcal/mol são absorvidos pela ligação dupla, produzindo uma reação exotérmica que libera 20Kcal/mol. A quebra da ligação π da ligação dupla reativa pode ser feita por meio da adição de um composto denominado iniciador, podendo ser um radical, um

cátion, ou um ânion, ou até mesmo por um processo de absorção de energia (CANEVAROLO JÚNIOR 2002; COUTINHO 2006).

5.2 Iniciação Via Radical Livre e Por Absorção de Energia

A maioria dos monômeros é capaz de polimerizar através de iniciação via radical livre. Isso ocorre devido à neutralidade elétrica apresentada por esta espécie, sendo que o iniciador não sofre com efeitos eletrônicos causados pelos substituintes presentes na estrutura do monômero. O ataque do radical livre ao monômero pode ocorrer em dois diferentes pontos. O esquema apresentado na Figura 3 ilustra a adição do radical em uma molécula de ácido metacrílico, onde o carbono destacado em vermelho é o carbono cabeça (onde está ligado o grupo funcional), o carbono em azul é o carbono cauda, e I^* representa o iniciador ativado (COUTINHO 2006).

Figura 3. Adição do radical em uma molécula de ácido metacrílico, carbono cabeça em vermelho e carbono cauda em azul.



Fonte: Elaborado pelos autores.

O ataque do radical geralmente ocorre no carbono cauda, devido ao menor impedimento estérico dessa região, proporcionando uma maior estabilidade para o centro ativo. O processo cinético de iniciação via radical livre consiste em duas etapas. Primeiramente, a molécula do iniciador é decomposta termicamente gerando duas moléculas com centro ativo. Imediatamente, a ligação π da ligação dupla reativa é decomposta pelo radical ativo (CANEVAROLO JÚNIOR 2002; COUTINHO 2006).

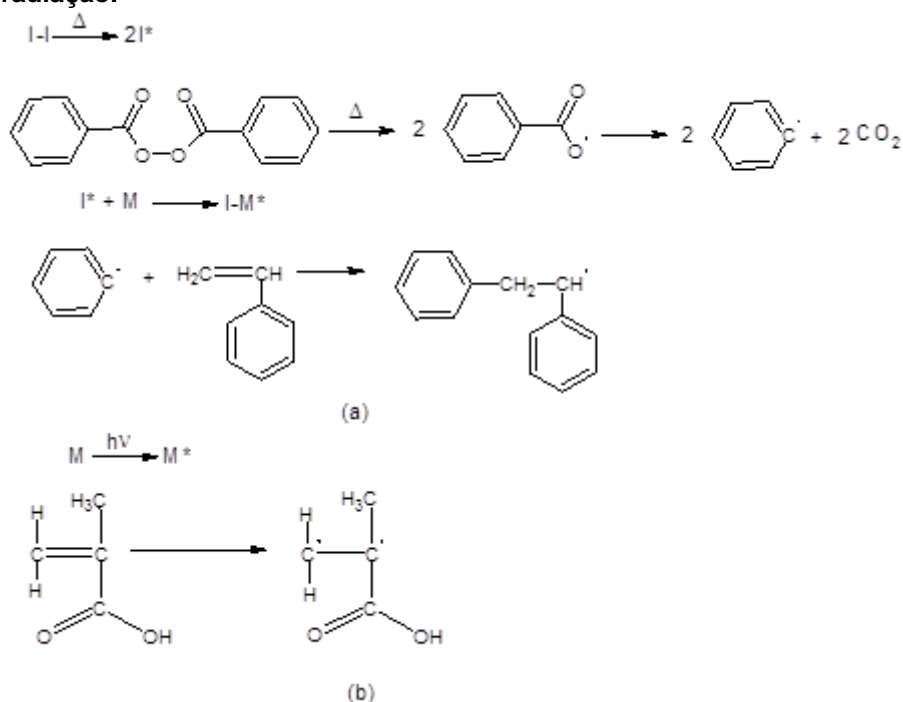
Transferências de elétrons envolvendo sistemas de oxidação-redução para produzir radicais livres, também podem ser utilizadas em iniciações de poliadição. Esse tipo de iniciador apresenta a vantagem de serem dissociados em uma faixa de temperatura mais ampla. A vantagem de um sistema de oxidação-redução, é que

para este sistema é necessária uma energia de ativação menor para produzir radicais livres, do que a energia fornecida para iniciadores gerados por decomposição térmica que possuem energia de ativação na faixa de 30 a 40 Kcal/mol (COUTINHO 2006).

A geração de centros ativos pelo desdobramento da dupla ligação de um monômero, também pode ser ocasionada pela absorção de radiação, seja de origem térmica, raio X, UV, ou luz visível (CANEVAROLO JÚNIOR 2002). Por exemplo, El-Naggar e colaboradores, (EL-NAGGAR 2017) sintetizaram hidrogeis compostos por poli(vinil álcool) (PVA) e metilcelulose, com o uso de radiação gama para iniciar a polimerização. Em outro estudo Singh et al, também fez uso da radiação gama na síntese de copolímeros de poli(vinil álcool) (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP).

A Figura 4 representa o esquema cinético da iniciação via radical livre do estireno, através do uso do peróxido de benzoíla como iniciador, e da formação de centro ativo do monômero de ácido metacrílico por meio da absorção de radiação. Na equação que representa a dissociação do peróxido de benzoíla na Figura 4 (a), Δ é a energia que deve ser fornecida para gerar os radicais fenila, $h\nu$ na Figura 4 (b) é a energia da radiação utilizada para formar o centro ativo no monômero.

Figura 4. (a) Esquema cinético de iniciação do estireno via radical através da decomposição térmica do iniciador peróxido de benzoíla, e (b) esquema cinético de iniciação do ácido metacrílico por absorção de radiação.



Fonte: Elaborado pelos autores.

5.3 Iniciação Catiônica e Aniônica

A formação de centros ativos por meio de iniciadores iônicos (cátions e ânions) tende a ser altamente seletiva, dependendo do tipo do iniciador e da estrutura molecular do monômero, a reatividade dos monômeros está associada com o efeito dos substituintes na ligação dupla vinílica, através de um efeito indutivo. Monômeros com substituintes doadores de elétrons são mais suscetíveis a iniciadores catiônicos, e monômeros com substituintes receptores de elétrons a polimerização tende a ser aniônica (COUTINHO et al 2006). Processos de polimerização catiônicos e aniônicos são semelhantes, tendo apenas a espécie propagante diferentes, positiva para catiônico e negativa para aniônica. Iniciadores iônicos, quando inseridos no meio de reação, são dissociados formando espécies do tipo A^+ e B^- , um dos íons irá formar uma ligação estável com o monômero, transferindo sua carga e desfazendo a dupla ligação reativa. O outro íon gerado é chamado de contra-íon, podendo estar localizado na outra extremidade do monômero, formando um par-iônico, já que ambos em condições de reação não formam uma ligação de forma efetiva. Sua presença não interfere no crescimento da cadeia nesse ponto, permitindo a ligação com outros monômeros (MARINHO 2001).

Vale ressaltar que o tipo do solvente e do contra íon, em uma polimerização iônica, poderá variar a reatividade de forma significativa. Sendo que, a velocidade será mínima para pares iônicos com baixa solvatação e dissociação, e máxima para pares iônicos com alta capacidade de solvatação e dissociação. Assim, em polimerizações iônicas o tipo de solvente pode determinar se haverá ou não a polimerização, enquanto que, na polimerização via radical livre o solvente possui um papel secundário (COUTINHO et al 2006).

A terminação de um centro ativo gerado por um iniciador catiônico pode se inativado pela combinação do centro ativo com um contra-íon do meio. Em meio aquoso a terminação pode ocorrer com a liberação de H^+ da cadeia, produzindo uma ligação dupla entre carbonos. O centro ativo obtido por um iniciado aniônico deve ser inibido por meio de substâncias capazes de doar prótons que se combinem com o centro ativo da cadeia. Caso um inibidor não seja introduzido ao meio de polimerização, a cadeia polimérica ainda irá obter a capacidade de se propagar, uma vez que o meio de polimerização desfavoreça a transferência de hidreto (H^-) para as cadeias em crescimento (MARINHO 2001). O Quadro 1 mostra alguns exemplos de

monômeros de poliadição, e o tipo de iniciação que pode ser usada para polimerizá-los.

Quadro 1. Tipos de iniciação de monômeros com insaturação vinílica.

| Monômero | Iniciação | | |
|------------------------|---------------|-----------|----------|
| | Radical livre | Catiônica | Aniônica |
| Isobutileno | - | + | - |
| Butadieno | + | + | + |
| Estireno | + | + | + |
| Cloreto de vinila | + | - | - |
| Acetato de vinila | + | - | - |
| Acrilonitrila | + | - | + |
| Acrilato de metila | + | - | + |
| Metacrilato de metila | + | - | + |
| Éteres alquilvinílicos | - | + | - |
| Vinilpiridina | + | - | + |

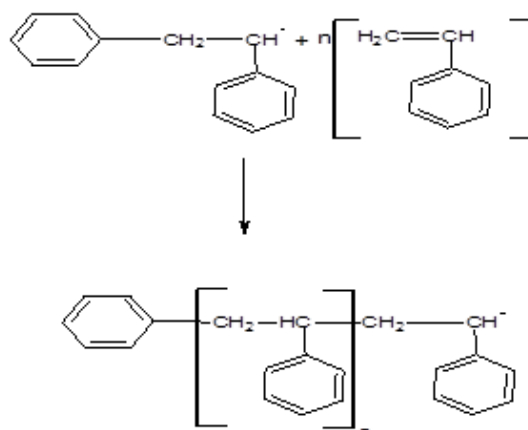
(+) Polimeriza e (-) Não polimeriza

Fonte: Extraído de Coutinho e Oliveira, 2006.

5.4 Propagação

Durante a etapa de propagação de uma reação de poliadição, os monômeros são incorporados à cadeia em expansão de forma gradativa. A adição de radicais nesse processo é regioseletivo, tendo uma maior preferência pela adição no carbono cauda, favorecendo um encadeamento cabeça-cauda. A regioseletividade é maior em monômeros com grupos funcionais volumosos ligados ao carbono cabeça, e diminuindo rapidamente com o acréscimo na temperatura de polimerização. Como discutido anteriormente, em reações de policondensação, a propagação da matriz polimérica irá depender da concentração e do encontro de dois grupos laterais reativos.

Figura 5. Esquema cinético da etapa de propagação.



Fonte: Elaborado pelos autores.

A Figura 5 demonstra o esquema cinético de uma etapa de propagação (COUTINHO et al 2006). Onde a unidade repetitiva entre colchetes representa o número de monômeros próximos ao centro ativo.

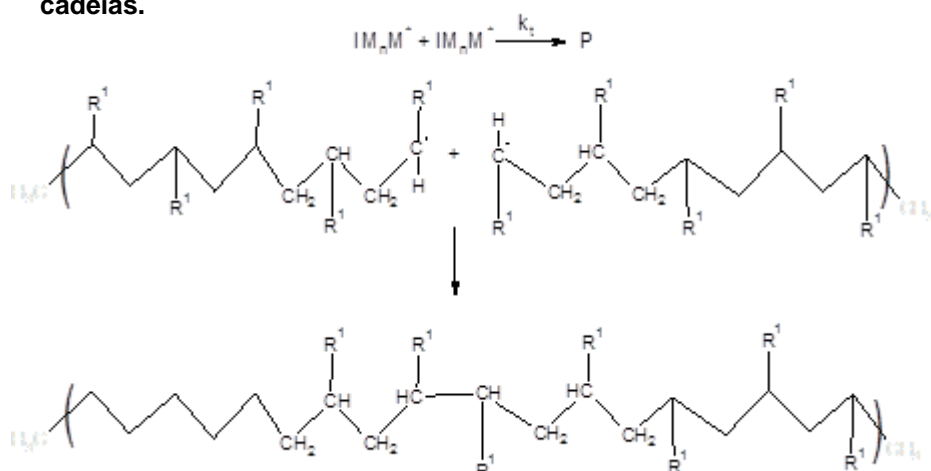
6 TERMINAÇÃO

A terminação é caracterizada como a interrupção do crescimento da cadeia polimérica, por meio do desaparecimento do centro ativo, o tipo de terminação depende do tipo do monômero e das condições do meio de reação.

6.1 Terminação Por Combinação de Cadeias

A inativação do centro ativo pode ocorrer quando duas cadeias, que estão sendo propagadas e estão próximas se combinam, formando uma ligação C-C entre elas. Este tipo de terminação forma cadeias com valores de massa molar expressivos, entretanto, o impedimento estérico oriundo de grupamentos laterais grandes, próximos as pontas reativas das cadeias, podem dificultar ou até mesmo inibir este tipo de mecanismo (CANEVAROLO JÚNIOR 2002; COUTINHO 2006). A Figura 6 ilustra o término da propagação de duas cadeias através da combinação, onde R^1 é um determinado grupo lateral, e os parênteses no final da cadeia simboliza que ela possui uma continuação.

Figura 6. Inativação de centros ativos por meio da combinação de cadeias.



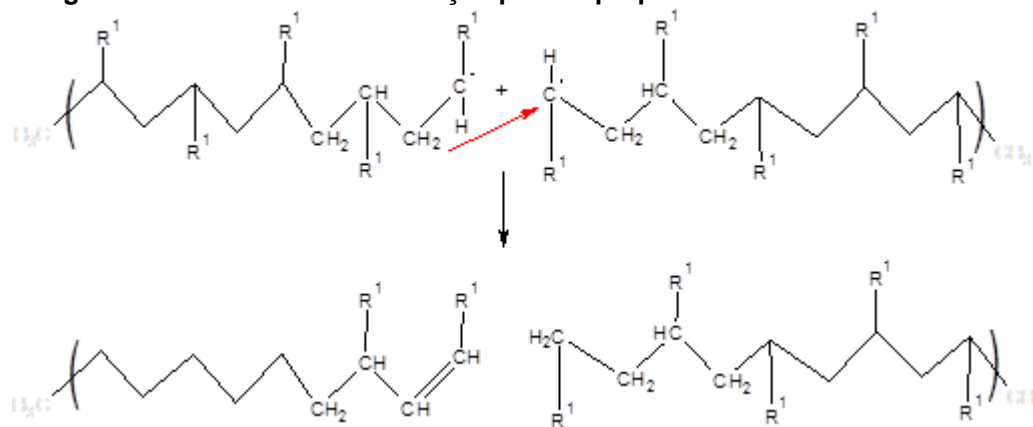
Fonte: Elaborado pelos autores.

6.2 Terminação por Desproporcionamento

Caso os centros ativos não possam ser inativados por meio da combinação

de cadeias como descrito acima, a reação poderá ser terminada por meio de desproporcionamento. Nesse mecanismo, um hidrogênio do carbono cauda do mero localizado na ponta ativa de uma cadeia é transferido para o carbono cabeça do mero da ponta de outra cadeia que também estava sendo propagada, monômeros com grupos laterais muito volumosos favorecem esse tipo de mecanismo. O desproporcionamento cessa a propagação de ambas as cadeias, gerando uma insaturação na ponta da cadeia no qual perdeu o átomo de hidrogênio do carbono cabeção (CANEVAROLO JÚNIOR). O mecanismo de terminação por meio de desproporcionamento está representado na Figura 7.

Figura 7. Mecanismo de terminação por desproporcionamento.



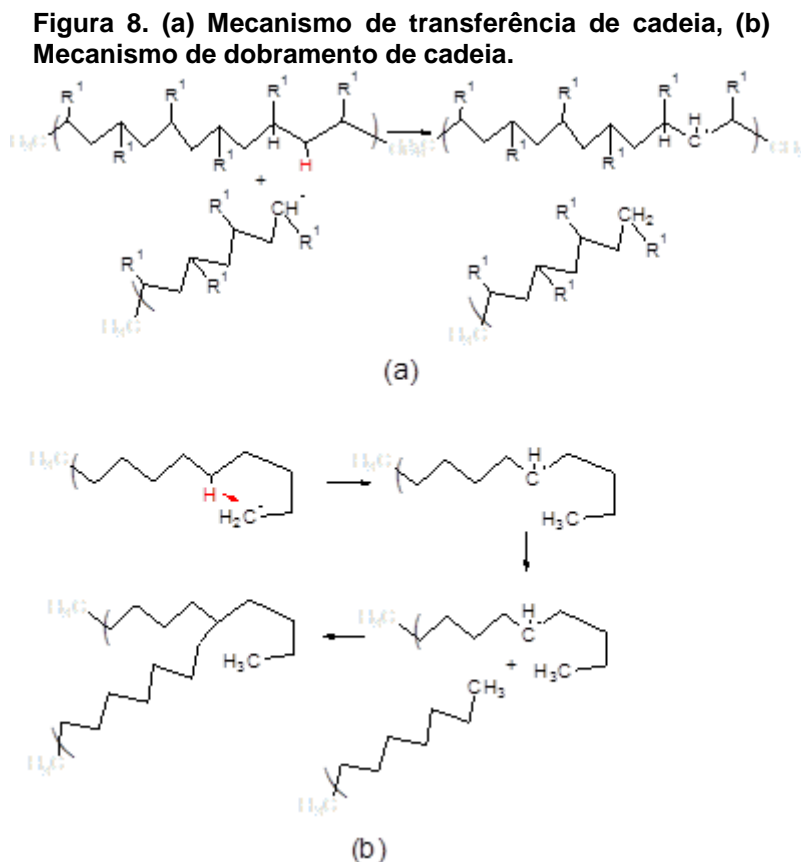
Fonte: Elaborado pelos autores.

6.3 Terminação Por Transferência e Dobramento de Cadeia

Durante a polimerização também podem se formar ramificações grandes em uma cadeia polimérica por meio da transferência de cadeia. Em condições adequadas, o centro ativo de uma cadeia em crescimento pode atacar qualquer ponto de outra cadeia e dar origem a uma ramificação. Este tipo de mecanismo é muito frequente na polimerização do polietileno de baixa densidade (MARINHO 2001).

Outro fenômeno que pode ocorrer durante uma polimerização, é o dobramento de uma cadeia causada pela transferência de um hidrogênio da cadeia para a ponta ativa da mesma cadeia, fazendo com que o centro ativo seja transferido da ponta da cadeia, para outro carbono da matriz, fazendo com que esse ponto da cadeia seja capaz de formar ramificações semelhantes àquelas formadas na transferência de cadeia. O dobramento da cadeia que ocorrem em altas pressões com pequenas, mas reais probabilidades de serem formadas (CANEVAROLO

JÚNIOR 2002). A Figura 8 demonstra a transferência e o dobramento de cadeias.



Fonte: Elaborado pelos autores.

6.4 Final da Propagação de Uma Reação de Policondensação

A propagação de uma reação de policondensação pode ser interrompida pela adição não equimolar dos reagentes, reduzindo a probabilidade de encontros entre grupos reativos distintos, ocasionando um decréscimo no número de ligações entre os monômeros, produzindo uma redução na massa molar final. A redução da temperatura do meio de reação também pode interromper a reação, entretanto, um posterior aumento na temperatura proporcionaria um novo aumento da massa molar. A adição em quantidades suficientes de reagentes monofuncionais durante ou próximo ao final da reação, causará a perda da funcionalidade dos grupos reativos localizados nas extremidades das cadeias, inibindo a propagação e aumento da massa molar das matrizes poliméricas (CANEVAROLO JÚNIOR 2002).

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os mecanismos de reações químicas que dão origem a cadeias poliméricas

dependem da estrutura química dos monômeros utilizados na reação. Em reações de policondensação, a polimerização ocorre por meio da ligação química entre os grupos funcionais, a velocidade de reação e a propagação da cadeia são dependentes da concentração de monômeros e da probabilidade de interação entre seus grupos no meio de reação.

Polímeros também podem ser formados por meio da reação de poliadição, que consiste no rompimento da ligação dupla reativa do monômero para formar centros ativos gerados no processo cinético denominado iniciação. Centros ativos podem ser formados pela adição de iniciadores ou por absorção de energia, a arquitetura molecular do polímero não dependerá apenas da concentração dos monômeros presentes na reação, mas também do tipo de iniciador, da estrutura química dos monômeros, e dos mecanismos que inativam os centros ativos da reação.

O mecanismo detalhado de uma polimerização pode fornecer informações importantes para a obtenção de materiais poliméricos, uma melhor compreensão desses mecanismos, pode auxiliar o pesquisador no desenvolvimento de matrizes poliméricas com propriedades mais desejáveis.

REFERÊNCIAS

BALLARD, N.; AGUIRRE, M.; SIMULA, A.; LEIZA JR, E.S.; S.V. ASUA, J. M. Nitroxide mediated suspension polymerization of methacrylic monomers. *Chemical Engineering Journal*. v.316, p. 655-662, 2017.

BRAVIER, L.; VILLERMAUX, J. Free radical polymerization engineering II-Modeling of homogeneous polymerization of styrene in a batch reactor, influence of initiator. *Chemical Engineering Science*. v.39, n.1, p. 101-114, 1984.

CALLISTER JÚNIOR, D. W.; RETHWISCH, G. D. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora, 2012.

CANEVAROLO JÚNIOR, V. S. *CIÊNCIA DOS POLÍMEROS: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

COUTINHO, M. B. F.; OLIVEIRA, M. F. C. *Reações de polimerização em cadeia: Mecanismo e Cinética*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

EL-NAGGAR, A. W. M.; SENNA, M. M.; MOSTAFA, T. A.; HELAL. R. H. Radiation synthesis and drug delivery properties of interpenetrating networks (IPNs) based on poly(vinyl alcohol)/ methylcellulose blend hydrogels. International Journal of Biological Macromolecules. v.102, p. 1045-1051, 2017.

LUCAS, F. E.; SOARES, G. B.; MONTERIO, E. C. E. Caracterização de polímero: Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2001.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MARINHO, R. D. J. Macromoléculas e polímeros. 6.ed. Ilha Solteira: Faculdade de Engenharia - UNESP, 2001.

SINGH, B.; VARSHNEY, L.; FRANCIS, S. R. Synthesis and characterization of tragacanth gum based hydrogels by radiation method for use in wound dressing application. Radiation Physics and Chemistry. v.135, p. 94-105, 2017.

VAN VLACK, H. L. Princípios De Ciência Dos Materiais. São Paulo: Editora Edgar Blücher LTDA, 1970

VILLERMAUX, J.; BRAVIER, L. Free radical polymerization engineering I- A new method for modeling free radical homogeneous polymerization reactions. Chemical Engineering Science. v. 39, n. 1, p. 87-99, 1984.