



**Nicole Sant'Anna Risso**

**Modelagem da copolimerização em solução do estireno  
com divinilbenzeno pelo método de Monte Carlo**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientadora: Prof. Amanda Lemette Teixeira Brandão  
Coorientador: Prof. Bruno Francisco Oechsler

Rio de Janeiro  
Abril de 2021



**Nicole Sant'Anna Risso**

**Modelagem da copolimerização em solução do estireno  
com divinilbenzeno pelo método de Monte Carlo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia de Materiais e Processos  
Químicos e Metalúrgicos do Departamento de  
Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.  
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. Amanda Lemette Teixeira Brandão**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Bruno Francisco Oechsler**

Universidade Federal de Santa Catarina

**Prof. Brunno Ferreira dos Santos**

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Dr. Gustavo Dias Azevedo**

Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Dr. Luciana da Silva Dutra**

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro, 29 de abril de 2021

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

**Nicole Sant'Anna Risso**

Graduou-se em Engenharia Química pela PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2017.

Ficha Catalográfica

Risso, Nicole Sant'Anna

Modelagem da copolimerização em solução do estireno com divinilbenzeno pelo método de Monte Carlo / Nicole Sant'Anna Risso ; orientadora: Amanda Lemette Teixeira Brandão ; coorientador: Bruno Francisco Oechsler. – 2021.

110 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2021.  
Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais - Teses. 2. Estireno. 3. Divinilbenzeno. 4. Monte Carlo. 5. Copolimerização. 6. Reincorporação da cadeia morta. I. Brandão, Amanda Lemette Teixeira. II. Oechsler, Bruno Francisco. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

À minha mãe, a maior incentivadora dos  
meus estudos.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Primeiramente, agradecer à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Em segundo, agradecer a minha mãe Tania que foi a maior incentivadora para eu entrar no mestrado e sempre se preocupou e investiu nos meus estudos.

Em terceiro, agradecer ao Roberto Gropo, Thiago Oshiro e Marcelo Dundes por me incentivarem e permitirem que eu conciliasse o mestrado com o meu trabalho.

Agradecer a minha orientadora Amanda pela orientação, pelos conhecimentos compartilhados e principalmente pela amizade. Obrigada por acreditar em mim, acreditar que eu conseguiria chegar até aqui, por ter o cuidado que teve comigo durante todo o mestrado, ter tido paciência, ter me entendido quando surtei no meio da pandemia e pela amizade que construímos. Sem você nada disso seria possível!

Agradecer ao meu co-orientador Bruno por todo conhecimento técnico compartilhado, pela paciência, ajudas e incentivos.

Agradecer a Laura, por toda a ajuda com a programação deste trabalho e sugestões sobre a pesquisa.

Agradecer os meus amigos do mestrado, Isabelle, Annita, Mariana, Lucas, Juliana, mas em especial ao João que sempre esteve disponível a me ajudar com toda a atenção e paciência, além da amizade que construímos. Obrigada por sempre ouvir meus desabafos e sempre me incentivar, acreditando que eu conseguiria chegar até aqui.

Agradecer ao meu namorado Thyago por todas as vezes que me levou ou buscou na PUC para que eu realizasse a minha pesquisa. Além de todo apoio emocional durante a quarentena.

Agradecer à minha amiga Taynara que sempre esteve disponível para me ouvir, me acalmar e me passar confiança que no final daria tudo certo.

Agradecer, por fim, à Nina, minha cachorrinha que é a minha maior parceira e esteve ao meu lado em todos os momentos que estive programando ou escrevendo este trabalho.

## Resumo

Sant`Anna Risso, Nicole; Lemette Teixeira Brandão, Amanda; Francisco Oechsler, Bruno. **Modelagem da copolimerização em solução do estireno com divinilbenzeno pelo método de Monte Carlo**. Rio de Janeiro. 2021. 107p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno gera um polímero reticulado que tem como uma das principais aplicações o uso como recheio em colunas cromatográficas (de permeação em gel ou por troca iônica por exemplo) e também pode ser usado como suporte de biocatalisador, justamente por ter as cadeias reticuladas e suportar condições extremas de reação. Essa polimerização ocorre formando ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, gerando alta estabilidade térmica e mecânica. Uma característica dessa reação é a formação de uma fração de gel que, na verdade, é um copolímero insolúvel com alto grau de reticulação em relação ao produto polimérico que se encontra em solução (fração sol) formado ao final do processo. Por isso, conhecer a distribuição de tamanho de cadeia da fração gel é um desafio para esse sistema tendo em vista que a sua elevada cadeia reticulada impossibilita que ele seja solubilizado para ser analisado por cromatografia por permeação em gel (GPC). O desenvolvimento de modelos cinéticos capazes de prever qual a contribuição das frações solúvel e gel na distribuição de massa molar na copolimerização em solução desse copolímero é essencial para a mitigação dessa formação de gel, permitindo a operação estável de reatores contínuos industriais. Com base no que foi apresentado, o objetivo principal deste trabalho é propor um mecanismo cinético para a produção do copolímero reticulado via radicais livres em solução. Adicionalmente, desenvolver um modelo capaz de prever a distribuição de massa molar nas frações solúveis e gel. Para atingir essa proposta, foi utilizado o método de Monte Carlo baseando-se na divisão das moléculas do copolímero em cadeias lineares e em grupos com reticulações. O modelo desenvolvido foi validado com dados experimentais coletados de outros trabalhos e previu os dados de conversão, massas molares médias e ponderais, distribuição de massas molares com distinção da fração solúvel e gel, apresentando como resultado que a fase solúvel deste sistema representa somente cadeias que sofreram somente uma reticulação. Este modelo proposto pode

ser usado para fins de monitoramento e otimização, como encontrar condições experimentais nas quais a fração gel é gerada em menores quantidades.

### **Palavras-chave**

Estireno, Divinilbenzeno, Monte Carlo, Copolimerização, Reincorporação da cadeia morta.

## Abstract

Sant`Anna Risso, Nicole; Lemette Teixeira Brandão, Amanda (Advisor); Francisco Oechsler, Bruno (Co-Advisor). **Modeling of solution copolymerization of styrene and divinylbenzene by Monte Carlo method.** Rio de Janeiro. 2021. 107p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The copolymerization reaction of styrene with divinylbenzene creates a cross-linked polymer, which one of the main applications is its use as a filling in chromatography columns (gel permeation or ion exchange, for example) and it can also be used as a biocatalyst support, precisely because it has cross-linked chains and supports extreme reaction conditions. This polymerization occurs by forming cross-links between the polymeric chains, resulting in high thermal and mechanical stability. A characteristic of this reaction is the formation of a gel fraction which, in fact, is an insoluble copolymer with a high degree of cross-linking in relation to the polymeric product that is in solution (sol fraction) formed at the end of the process. Therefore, knowing the chain size distribution of the gel fraction is a challenge in this system, considering that its high molecular weight makes it impossible to solubilize a sample for gel permeation chromatography analysis (GPC). The development of kinetic models capable of predicting the contribution of the soluble and gel fractions to the molar mass distribution in solution copolymerization of this copolymer is essential for the mitigation of this gel formation, allowing the stable operation of continuous industrial reactors. Based on what has been presented, the main objective of this study is to investigate the kinetics of cross-linked copolymer formation via free radical solution polymerization. Additionally, it was also intended to develop a model capable of predicting the molecular weight distribution of the sol and gel fractions. To achieve these goals, the Monte Carlo method was used, based on the division of the copolymer molecules in linear chains and in crosslinking groups. The developed model was validated with experimental data collected from other studies and predicted the conversion data, average and weight molar masses, molar mass distribution with distinction of the soluble fraction and gel, showing as a result that the soluble phase of this system represents only chains that they underwent only one crosslinking. This proposed model can be used for monitoring and optimization



purposes, such as finding experimental conditions in which the gel fraction is generated in smaller amounts.

### **Keywords**

Styrene, Divinylbenzene, Monte Carlo, Copolymerization, Incorporation in terminal unsaturation.

## Sumário

<b><i>Lista de Figuras</i></b> .....	<b>12</b>
<b><i>Lista de Tabelas</i></b> .....	<b>16</b>
<b><i>Lista de Símbolos</i></b> .....	<b>17</b>
<b><i>Lista de Abreviaturas</i></b> .....	<b>19</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1 Polímeros.....	20
1.2 Motivação e Objetivos.....	21
1.3 Estrutura do Trabalho .....	23
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
2.1 Poliestireno.....	24
2.2 Copolimerização de Estireno e DVB .....	25
2.3 Modelos de Simulação .....	31
2.3.1 Método dos Momentos.....	32
2.3.2 Método do Fracionamento Numérico.....	34
2.3.3 Método de Monte Carlo (MC) .....	37
2.4 A Simulação da Copolimerização de Estireno e DVB.....	42
2.5 Considerações Finais .....	44
<b>3 METODOLOGIA E MODELAGEM MATEMÁTICA</b> .....	<b>45</b>
3.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	45
3.2 Efeito Gel .....	46
3.3 Homopolimerização do Estireno.....	47
3.3.1 Mecanismo Cinético e Modelo de Monte Carlo .....	47
3.3.2 Parâmetros Cinéticos.....	51
3.3.3 Algoritmo Computacional.....	52
3.4 Copolimerização do Estireno e DVB.....	54
3.4.1 Mecanismo Cinético e Modelo de Monte Carlo .....	54
3.4.2 Parâmetros Cinéticos.....	61
3.4.3 Algoritmo Computacional.....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
4.1 Homopolimerização .....	63
4.2 Copolimerização.....	69
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>92</b>
5.1 Conclusões.....	92
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	93

<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE 1.....</b>	<b>98</b>
<b>APÊNDICE 2.....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE 3.....</b>	<b>104</b>

## Lista de Figuras

Figura 1: Representação do polímero Poliestireno .....	25
Figura 2: Representação do copolímero de estireno com DVB .....	26
Figura 3: Exemplo de definição de polímero (Adaptado de Neto, 2020) .....	27
Figura 4: Exemplo do mecanismo de iniciação com a adição de um iniciador .....	28
Figura 5: Exemplo do mecanismo de propagação .....	28
Figura 6: Exemplo do mecanismo de terminação por combinação .....	28
Figura 7: Exemplo do mecanismo de terminação por desproporcionamento.....	29
Figura 8: Principais arquiteturas das cadeias poliméricas A) Cadeia linear; B) Cadeia linear com ramificações; C) Cadeia com ligações cruzadas .....	29
Figura 9: Diferença entre polímero linear e rede polimérica (Adaptado de Aguiar, 2013) .....	30
Figura 10: Reações de <i>crosslink</i> (ligação cruzada) intermoleculares e intramoleculares (Adaptado de Aguiar, 2013) .....	31
Figura 11: Esquema para obtenção das equações conforme o método dos momentos convencional .....	34
Figura 12: Esquema para obtenção das equações conforme o método dos momentos com a distinção por gerações conforme o método do fracionamento numérico .....	35
Figura 13: Transição entre as gerações no método do Fracionamento Numérico (Adaptado de Aguiar, 2013) .....	36
Figura 14: Algoritmo de Monte Carlo pra estimar o valor da integral de $y=x^3$ (Adaptado de Brandão, 2015) .....	41
Figura 15: Resultado da integração numérica de Monte Carlo para integral de $y=x^3$ com 50 (esquerda) e 3000 (direita) pontos aleatórios (Adaptado de Brandão, 2015) .....	41
Figura 16: Esquema para seleção da reação no algoritmo de Monte Carlo.....	53
Figura 17: Algoritmo do método de Monte Carlo .....	54

Figura 18: Representação das reações de reincorporação da dupla pendente das cadeias dormentes entre cadeias poliméricas na reação de copolimerização de estireno e DVB (Adaptado de Oechsler, 2016) .....	58
Figura 19: Predições do modelo matemático através do método de Monte Carlo e resultados experimentais para condição R2: a) Conversão; b) Massa molar média numérica; c) Massa molar média ponderal .....	64
Figura 20: Índice de Polidispersão para condição R2 .....	65
Figura 21: Distribuição de massa molar para condição R2 .....	66
Figura 22: Predições do modelo matemático através do método de Monte Carlo e resultados experimentais para condição R3: a) Conversão; b) Massa molar média numérica; c) Massa molar média ponderal .....	67
Figura 23: Índice de Polidispersão para condição R3 .....	68
Figura 24: Distribuição de massa molar para condição R3 .....	68
Figura 25: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = k_{11}$ e $k_{dp22} = k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, (d) Distribuição de Massas Molares .....	70
Figura 26: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,2k_{11}$ e $k_{dp22} = 1,2k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares .....	72
Figura 27: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,5k_{11}$ e $k_{dp22} = 1,5k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares .....	73
Figura 28: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,8k_{11}$ e $k_{dp22} = 1,8k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares .....	75
Figura 29: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,8k_{11}$ e $k_{dp22} = 1,8k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes ao: a) Grupo zero; b) Até o grupo um; c) Até o grupo dois .....	77

Figura 30: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares ..... 79

Figura 31: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes ao: a) Grupo zero; b) Até o grupo um; c) Até o grupo dois..... 81

Figura 32: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes aos grupos conforme informado em cada figura ..... 82

Figura 33: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 2,5k_{11}$  e  $k_{dp22} = 2,5k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares ..... 82

Figura 34: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 2,5k_{11}$  e  $k_{dp22} = 2,5k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes aos grupos conforme informado em cada figura ..... 84

Figura 35: Dados de conversão com variação dos valores de volume de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a)  $10^{-15}$  L; b)  $10^{-16}$  L e c)  $10^{-17}$  L ..... 85

Figura 36: Dados das massas molares médias numéricas com variação dos volumes de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a)  $10^{-15}$  L e b)  $10^{-16}$  L ..... 86

Figura 37: Dados das massas molares médias ponderais com variação dos volumes de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a)  $10^{-15}$  L e b)  $10^{-16}$  L ..... 87

Figura 38: Dados das distribuições de massas molares das cadeias lineares e cadeias com uma ligação cruzada com variação dos volumes de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): (a)  $10^{-15}$  L e (b)  $10^{-16}$  L ..... 87

Figura 39: Massa molar média numérica da fração solúvel (cadeias lineares e com uma ligação cruzada,  $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ) ..... 88

Figura 40: Massa molar média ponderal da fração solúvel (cadeias lineares e com uma ligação cruzada,  $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ) ..... 89

Figura 41: Gráfico com as quantidades de cadeias por número de ligações cruzadas ..... 89

Figura 42: Fração solúvel e fração gel ..... 90

Figura 43: Distribuição de composição químicas das cadeias formadas na copolimerização do estireno com DVB ..... 91

Figura 44: Histograma da composição de DVB nas cadeias formadas na copolimerização do estireno com DVB ..... 91

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Equações matemáticas de Monte Carlo para a polimerização do estireno .....	51
Tabela 2: Parâmetros cinéticos da polimerização de estireno com iniciador TBEC retirados da literatura .....	52
Tabela 3: Número de combinações possíveis entre moléculas e constantes microscópicas para copolimerização do estireno com divinilbenzeno .....	59
Tabela 4: Taxas de reação de Monte Carlo para a copolimerização do estireno com divinilbenzeno .....	60
Tabela 5: Condições experimentais para homopolimerização do estireno .....	63
Tabela 6: Condições experimentais para copolimerização do estireno com DVB .....	69
Tabela 7: Tempos de simulação (esforço computacional) .....	88



## Lista de Símbolos

$\lambda_k$	Momento de ordem k das cadeias poliméricas vivas
$\mu_k$	Momento de ordem k das cadeias poliméricas mortas
MW	Peso molecular
$M_n$	Massa molar média numérica
$M_w$	Massa molar média ponderal
$R^{MC}$	Taxa cinética de reação de Monte Carlo
$k^{MC}$	Constante cinética de Monte Carlo
$N_C$	Número de combinações possíveis entre moléculas
$n_X$	Número de moléculas da espécie X
g	Efeito gel
$A_1$	Constante 1 da correlação do efeito gel
$A_2$	Constante 2 da correlação do efeito gel
$A_3$	Constante 3 da correlação do efeito gel
$X_{global}$	Conversão global da reação
[X]	Concentração da espécie X
V	Volume de controle
$N_A$	Número de Avogadro
$RT^{MC}$	Soma de todas as taxas cinéticas de Monte Carlo
I	Iniciador
$R^*$	Radical ativo
$M_1$	Monômero 1 (estireno)
$M_2$	Monômero 2 (dibinilbenzeno)
T	Impureza
$P_n$	Polímero vivo com radical livre no estireno de tamanho de cadeia n
$Q_n$	Polímero vivo com radical livre no divinilbenzeno de tamanho de cadeia n
$D_n$	Polímero morto de tamanho de cadeia n

$P_{n,m}$	Polímero vivo com radical livre no estireno com n quantidade de monômero 1 (estireno) e m quantidade de monômero 2 (divinilbenzeno)
$Q_{n,m}$	Polímero vivo com radical livre no divinilbenzeno com n quantidade de monômero 1 (estireno) e m quantidade de monômero 2 (divinilbenzeno)
$D_{n,m}$	Polímero morto com n quantidade de monômero 1 (estireno) e m quantidade de monômero 2 (divinilbenzeno)
$k_{dm}$	Constante cinética de iniciação térmica do estireno
$k_d$	Constante cinética de decomposição do iniciador
$k_1$	Constante cinética de iniciação do monômero 1
$k_2$	Constante cinética de iniciação do monômero 2
$k_{11}$	Constante cinética de propagação entre $P_n$ e $M_1$
$k_{12}$	Constante cinética de propagação entre $P_n$ e $M_2$
$k_{21}$	Constante cinética de propagação entre $Q_n$ e $M_1$
$k_{22}$	Constante cinética de propagação entre $Q_n$ e $M_2$
$k_{f11}$	Constante cinética de transferência para monômero entre $P_n$ e $M_1$
$k_{f12}$	Constante cinética de transferência para monômero entre $P_n$ e $M_2$
$k_{f21}$	Constante cinética de transferência para monômero entre $Q_n$ e $M_1$
$k_{f22}$	Constante cinética de transferência para monômero entre $Q_n$ e $M_2$
$k_{ft11}$	Constante cinética de transferência para impureza entre $P_n$ e T
$k_{ft22}$	Constante cinética de transferência para impureza entre $Q_n$ e T
$k_{tc11}$	Constante cinética de terminação por combinação entre $P_n$ e $P_i$
$k_{tc12}$	Constante cinética de terminação por combinação entre $P_n$ e $Q_i$
$k_{tc22}$	Constante cinética de terminação por combinação entre $Q_n$ e $Q_i$
$k_{dp11}$	Constante cinética de reincorporação da dupla pendente entre $P_n$ e $D_i$
$k_{dp22}$	Constante cinética de reincorporação da dupla pendente entre $Q_n$ e $D_i$

## Lista de Abreviaturas

PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinila
PU	Poliuretano
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
PET	Politereftalato de etileno
DVB	Divinilbenzeno
GPC	Cromatografia por permeação em gel
TBEC	Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato
THF	Tetrahidrofurano
MC	Monte Carlo
IP	Índice de polidispersão

## INTRODUÇÃO

Resumo: Este capítulo irá apresentar uma breve introdução para esta dissertação, assim como os objetivos e motivações do trabalho aqui apresentado.

### 1.1 Polímeros

Os polímeros sintéticos são macromoléculas de diferentes tamanhos de cadeia obtidas a partir da combinação de moléculas menores denominadas monômeros. As cadeias poliméricas podem ser formadas por centenas a milhares de unidades repetidas desses monômeros, que são mantidos por ligação covalente (Pitt *et al.*, 2011).

Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, que incluem materiais com elevada viscosidade e, portanto, podem ser submetidos a processos de conformação e moldagem. Exemplos de materiais termoplásticos incluem o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC), entre outros. Alguns termoplásticos são conhecidos como polímeros de engenharia, que possuem propriedades mecânicas diferenciadas. Como exemplos, podem ser citados as poliamidas e o politereftalato de etileno (PET). Os materiais poliméricos também podem ser classificados como termofixos, em que as transformações químicas que resultam na rigidez do material polimérico são irreversíveis. Como exemplos de materiais termofixos destacam-se o poliuretano (PU) e o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA). (Canevarolo, 2006; Odian, 2004).

Os materiais poliméricos são amplamente utilizados em muitas aplicações, desde biomédicas (Laranjeira e Fávere, 2009) até aplicações mais simples como as embalagens plásticas. Esta vasta utilização de polímeros está relacionada às propriedades apresentadas pelas cadeias poliméricas, que variam de acordo com a sua morfologia, distribuição das sequências de monômeros, distribuições de massas molares, configuração da cadeia, arquitetura molecular do polímero e a composição química. Dessa forma, os plásticos são materiais versáteis que incluem formulações

com propriedades distintas, possibilitando a aplicação em quase todos os campos (Pinto e Lage, 2001).

Algumas vantagens dos plásticos estão relacionadas ao fato desse material ser leve, ao contrário de vidros e cerâmicas, reduzindo os custos relativos ao transporte destes produtos. Além disso, estes materiais são excelentes isolantes elétricos e térmicos, apresentando uma grande utilidade para o dia a dia das pessoas (Canevarolo, 2006).

Outra grande vantagem que deve ser comentada é que os plásticos devem ser tratados como matéria-prima, mesmo quando oriundos do pós-consumo, pois todo material plástico pode ser reciclado e reutilizado. Considerando a utilização em embalagens de alimentos e bebidas, os plásticos não se decompõem nas prateleiras, quando acondicionados em ambientes pouco agressivos, diferentemente das latas e papéis. Em geral, os processos que produzem os plásticos requerem relativamente pouca energia, pois as reações são exotérmicas e geram parte da energia necessária para a sua própria produção (Pinto, 2007). Além disso, os processos de polimerização são pouco poluentes, quando comparados aos processos de produção de latas, vidros e cerâmicas, que consomem muita energia, ou na produção do papel, em que são gerados efluentes com significativa toxicidade. Então, ao contrário do que o senso comum acredita, a produção de plástico é ambientalmente benéfica (Pinto, 2007).

## 1.2 Motivação e Objetivos

A motivação deste projeto surge pela necessidade do desenvolvimento de modelos eficientes e confiáveis para futuras aplicações de simulação, controle, otimização e monitoramento online em processos de polimerização em escala industrial. Os polímeros são considerados materiais de desempenho, que dependem do equilíbrio de um elevado conjunto de propriedades de uso final, como as temperaturas de transição, características reológicas, propriedades mecânicas, etc. O processo em escala industrial deve garantir que as propriedades de uso final atinjam os valores desejados. Em caso de propriedades fora de especificação, o valor de mercado do polímero é diminuído (Leiza e Pinto, 2007).

Adicionalmente, diversas propriedades moleculares e de uso final dos materiais poliméricos não podem ser medidas a partir de instrumentos instalados

em linha. Portanto, vários dos procedimentos de controle e otimização dos processos industriais de polimerização são frequentemente baseados em valores inferidos a partir de modelos de processos ou em valores medidos nos laboratórios das plantas (medidas *off-line*). Um número significativo de propriedades de polímeros só pode ser medido através de análises laboriosas e demoradas em laboratório. Podem ser incluídas nesta categoria as distribuições de massa molar, as densidades de reticulação e ramificação, a fração de gel, a distribuição de tamanhos de partícula, entre outros (Leiza e Pinto, 2007).

Os sensores instalados em campo permitem o monitoramento das variáveis de operação do reator de polimerização, tais como pressão, temperatura, vazões, concentrações e nível do reator. A partir das variáveis de processo medidas em linha, pode-se simular as propriedades dos polímeros previamente mencionadas, e desta forma obter ganho de tempo com ações corretivas antecipadas, economia de dinheiro evitando a geração de produtos fora da especificação desejada e aumento da segurança pessoal e de processo. Portanto, os modelos de processo podem ser usados como sensores virtuais (*soft sensor*), para inferir as propriedades de polímeros que são não-mensuráveis em tempo real.

No caso dos processos industriais de polimerização em massa e em solução, que inclui como exemplo a produção do copolímero de estireno e divinilbenzeno em reatores contínuos, a inferência das massas molares médias e da fração de gel é um aspecto crucial para a operação estável destes reatores. Diversas instabilidades dinâmicas como a perda de controle (*runaway*) e oscilações autossustentáveis estão associadas aos efeitos de mistura imperfeita ocasionados pela presença do gel no sistema reacional. Conforme mostrado por Oechsler *et al.* (2016), estes reatores estão sujeitos à formação de zonas mortas, assim como mecanismos de atraso e antecipação da mistura devido às taxas de deposição e desprendimento do gel formado nas paredes e no sistema de agitação dos vasos contínuos.

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e a implementação de um modelo matemático para descrever o mecanismo cinético de copolimerização em solução de estireno e divinilbenzeno a partir da técnica de simulação de Monte Carlo. O método de Monte Carlo é útil na engenharia de polímeros, pois é capaz de prever a arquitetura molecular de polímeros com detalhes que não podem ser facilmente obtidos por outras técnicas de modelagem. As simulações do modelo proposto para o copolímero de estireno e divinilbenzeno

foram validadas com dados experimentais de conversão, massas molares médias numéricas e ponderais ( $M_n$  e  $M_w$ , respectivamente) e distribuição de massas molares apresentados no trabalho de Oechsler (2016). Tendo como objetivo principal, a contribuição sobre o conhecimento do mecanismo cinético da reação de copolimerização do estireno com divinilbenzeno, a partir da obtenção de resultados simulados da distribuição de massa molar com distinção da fração solúvel e gel do sistema. Desta forma, foi feita uma investigação nas principais plataformas que reúnem informações sobre trabalhos científicos, onde nenhum estudo foi reportado, abordando as técnicas aqui desenvolvidas e resultados aqui obtidos, até o momento.

### 1.3 Estrutura do Trabalho

A presente dissertação de mestrado está estruturada em seis capítulos.

O Capítulo 1 apresenta a introdução, onde é feita uma breve contextualização do tema desta dissertação, incluindo a motivação e os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 consiste na revisão bibliográfica, onde são expostos os assuntos necessários para o entendimento do sistema e modelo proposto, além dos trabalhos antecedentes que auxiliaram na compreensão e elaboração deste projeto.

O Capítulo 3 detalha o método utilizado para modelagem da homopolimerização e da copolimerização para obtenção dos resultados. Nele também será possível encontrar o modelo cinético proposto, bem como as considerações utilizadas no modelo, as estratégias de programação, os parâmetros utilizados e o desenvolvimento matemático.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados do trabalho com as respectivas discussões.

O Capítulo 5 é a conclusão deste trabalho e também indica as melhorias e propostas para futuros trabalhos.

Por fim, as referências bibliográficas estão apresentadas no Capítulo 6.

## 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Resumo: Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica desta dissertação, onde será exposto o estado da arte dos principais tópicos para o entendimento dos conceitos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho. Serão apresentadas noções básicas do processo de polimerização até as características peculiares do sistema estudado neste trabalho, bem como as principais técnicas que podem ser empregadas na simulação das distribuições de massa molar em sistemas de polimerização. Ao fim, são apresentados trabalhos já publicados na literatura sobre a copolimerização de estireno e divinilbenzeno.

#### 2.1 Poliestireno

O poliestireno é uma resina rígida, leve, transparente e amorfa. Esse polímero pode ser encontrado comercialmente de três maneiras. A primeira é na sua forma cristal, que visualmente parece um vidro e é utilizado para produção de pentes, utensílios de jantar, brinquedos, embalagens de cosméticos entre outros (Gonçalves *et al.*, 2011). O poliestireno cristal é obtido a partir da polimerização do estireno em sistemas homogêneos (massa e solução) (Oechsler, 2016) e reatores contínuos (tanques agitados ou tubulares). Pode ser encontrado também na forma expandida, em que após a reação de polimerização em suspensão, as pérolas de poliestireno são impregnadas com um solvente orgânico volátil, e, em seguida, são expandidas em vasos fechados do tipo autoclave. No mercado é encontrado em embalagens almofadadas de alimentos e em materiais de isolamento térmico. Por último, ainda há o poliestireno de alto impacto onde sua aplicação ocorre em gabinetes de refrigeradores, eletrônicos, peças de ar condicionado, embalagens de proteção conta choque, entre outros. Sua aplicabilidade exige mais das propriedades mecânicas, desta forma este é um polímero com alta tenacidade (Grassi e Forte, 2001; Ribeiro *et al.*, 2012).

Nas plantas industriais, a produção do poliestireno ocorre, principalmente, por meio da polimerização em cadeia via radicais livres (Pereira, 2012). Este tipo de polimerização consiste na quebra homolítica da dupla ligação do grupo funcional vinil presente na molécula de estireno, seguido pela sua sucessiva reação com



radicais livres da reação, contribuindo para o crescimento da cadeia polimérica (Canevarolo, 2006) conforme mostrado na Figura 1.

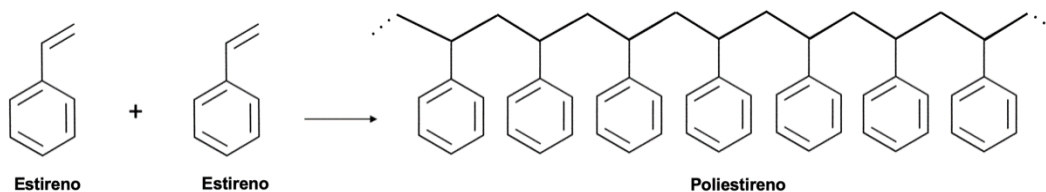


Figura 1: Representação do polímero Poliestireno

A polimerização do estireno pode ser efetuada em solução, em que se adiciona um solvente para controlar a viscosidade e auxiliar na homogeneização do meio reacional. A presença do solvente permite a dissipação das taxas de reação e, portanto, menores quantidades de calor são geradas no meio reacional. Como função secundária, o solvente também pode ser utilizado no controle das massas molares médias a partir das reações de transferência de cadeia, embora tipicamente agentes de transferência de cadeia específicos sejam adicionados para esse fim por serem mais efetivos, como exemplo os agentes RAFT (Oliveira *et al.*, 2013; Pereira, 2012). A polimerização do estireno possui como essência a etapa de iniciação ativada termicamente em temperaturas altas, geralmente no intervalo entre 120°C e 180°C. Contudo, a operação em altas temperaturas compromete a obtenção de elevadas massas molares, pois com o aumento da temperatura a energia de ativação do processo de propagação sobre a energia de ativação do processo de terminação decai, fazendo com que haja a formação de um maior número de cadeias poliméricas com baixas massas molares. Como alternativa, existe a possibilidade de se empregar iniciadores químicos (mono ou multifuncionais) que, ao serem adicionados, aumentam a taxa de reação sem redução das massas molares. Como consequência, as propriedades do polímero são modificadas e o tempo de reação é reduzido. Com o emprego de iniciadores, a temperatura de reação pode ser reduzida até 90°C (Aguiar, 2014).

## 2.2 Copolimerização de Estireno e DVB

Os polímeros reticulados são utilizados na obtenção de materiais com propriedades mecânicas diferenciadas. Suas principais características estão

relacionadas ao número de ligações cruzadas que modificam sua estrutura. As reações de ligações cruzada ocorrem quando está presente no meio reacional pelo menos um comonômero com dois grupos funcionais disponíveis para a reação de polimerização (Vivaldo-Lima, 1993). No caso das reações de polimerização em cadeia por radicais livres, o grupo funcional envolvido apresenta uma ligação dupla (Odian, 2004; Tobita e Hamilec, 1989). A Figura 2 mostra uma representação deste copolímero.

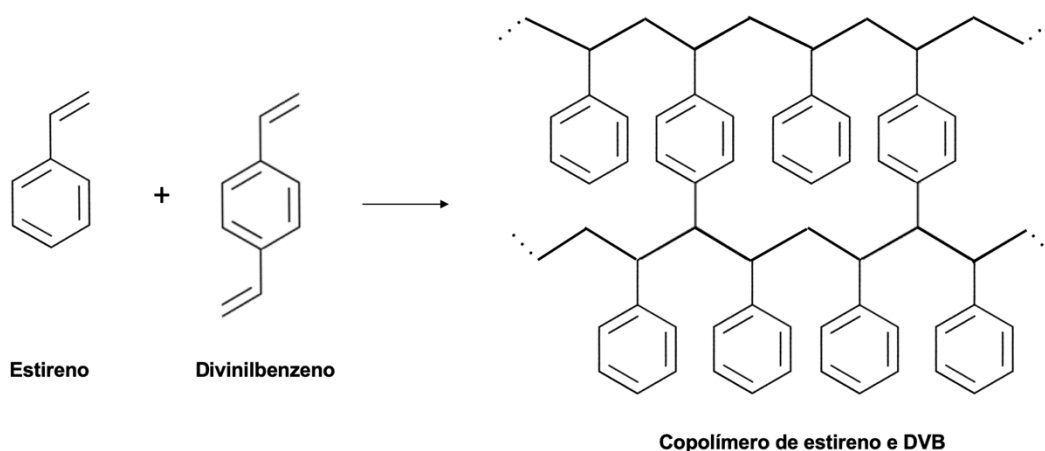


Figura 2: Representação do copolímero de estireno com DVB

A polimerização de monômeros com tais características por policondensação é relativamente bem conhecida na literatura, como o caso das reações de esterificação entre um diácido e um glicol na presença de um terceiro comonômero com funcionalidade três (Klein, 2009). Porém, as reações de ligação cruzada também podem ocorrer através da polimerização por radicais livres, como é o caso do copolímero obtido a partir do estireno (monofuncional) e o divinilbenzeno (bifuncional). Neste caso, o divinilbenzeno também funciona como um agente de reticulação. As reações de reticulação são empregadas para obter materiais com características de elevada resistência mecânica e estabilidade térmica. Estes materiais podem ser encontrados em aplicações de cromatografia como precursor para resinas de troca iônica e também pode ser usado como suporte de biocatalisador, justamente por ter as cadeias reticuladas e suportar condições extremas de reação (Aguiar, 2013).

Uma característica peculiar deste processo de copolimerização reside na formação de uma fração solúvel (sol) e outra insolúvel (gel) no produto. Isto prejudica a polimerização, pois a fração gel aumenta a viscosidade do meio,

diminuindo as taxas de difusão das cadeias poliméricas de maior tamanho. Como consequência, as taxas de terminação e propagação se tornam limitadas por efeitos difusivos, observando-se um alargamento da distribuição de massas molares. Além disso, com o aumento da viscosidade, a dissipação de calor é prejudicada, sendo necessário um controle de temperatura mais cuidadoso.

A reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno, através do mecanismo de radicais livres, foi relatada pela primeira vez por Staudinger e Husemann (1935). As reações via radicais livres consistem na formação de cadeias poliméricas a partir da instabilização da dupla ligação do monômero em sucessivas reações com outras ligações duplas presentes nas outras moléculas de monômero, até que seu crescimento seja interrompido (Santos, 2015; Canevarolo, 2006). Na Figura 3 pode ser observado um exemplo da formação de cadeias poliméricas em reações de homopolimerização. Esse tipo de mecanismo é frequentemente encontrado em sistemas nos quais os monômeros apresentam ligações do tipo vinílica, como é o caso do estireno (O dian, 2004).

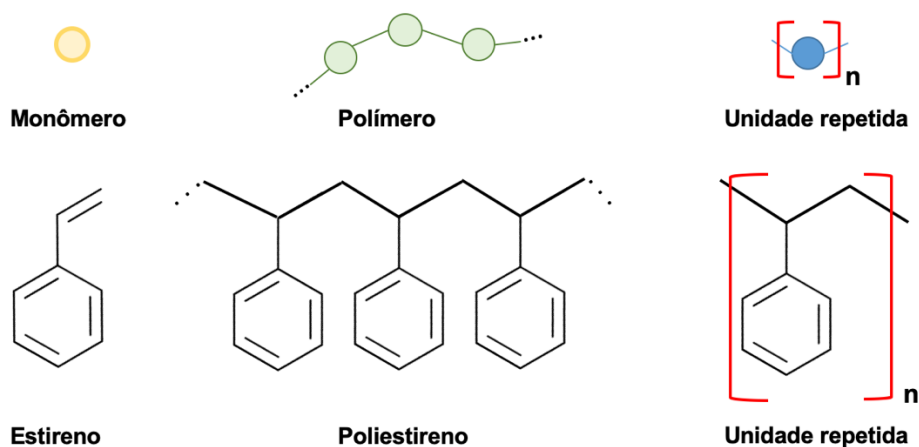


Figura 3: Exemplo de definição de polímero (Adaptado de Neto, 2020)

Dessa forma, a polimerização via radicais livres tem como principais etapas a iniciação, propagação e terminação.

A etapa de iniciação consiste na geração do centro ativo no monômero através da quebra homolítica da dupla ligação que pode ocorrer através da temperatura, radiação, ou com a adição de um iniciador termicamente instável que irá se decompor termicamente com a formação de dois centros ativos. Em seguida, a dupla ligação do monômero é atacada pelo radical do iniciador, transferindo o centro ativo e iniciando a polimerização, conforme ilustrado na Figura 4 (Canevarolo, 2006; Odian, 2004).

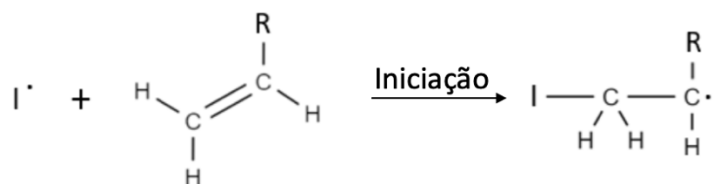


Figura 4: Exemplo do mecanismo de iniciação com a adição de um iniciador

Na etapa de propagação ocorre a adição de monômero às cadeias poliméricas com a transferência do centro ativo, proporcionando o crescimento da cadeia em alta velocidade e baixa energia de ativação (Canevarolo, 2006; Odian, 2004). Na Figura 5 abaixo é apresentando um exemplo deste mecanismo.

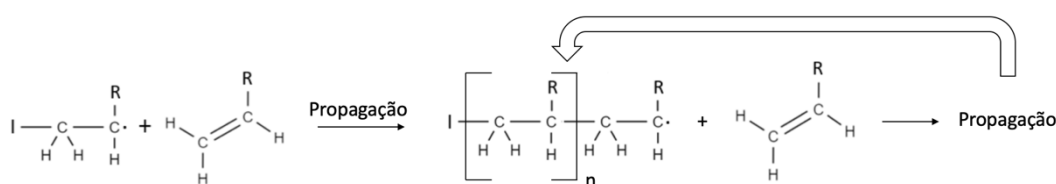


Figura 5: Exemplo do mecanismo de propagação

Por último, a etapa de terminação estabelece o fim do crescimento das cadeias vivas, seja por duas cadeias vivas que reagem em seus centros ativos, conhecida como terminação por combinação, ou com a transferência intermolecular do hidrogênio ligado ao carbono posicionado ao lado do centro ativo de uma das cadeias vivas e formando uma insaturação na cadeia que perdeu o hidrogênio, também conhecida como terminação por desproporcionamento (Canevarolo, 2006; Odian, 2004). Os mecanismos destas etapas são apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

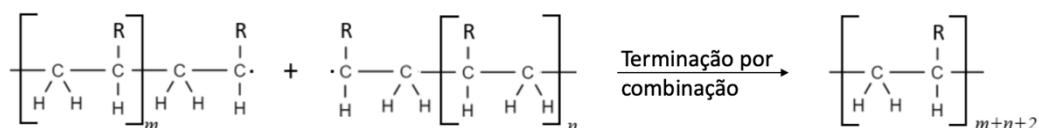


Figura 6: Exemplo do mecanismo de terminação por combinação

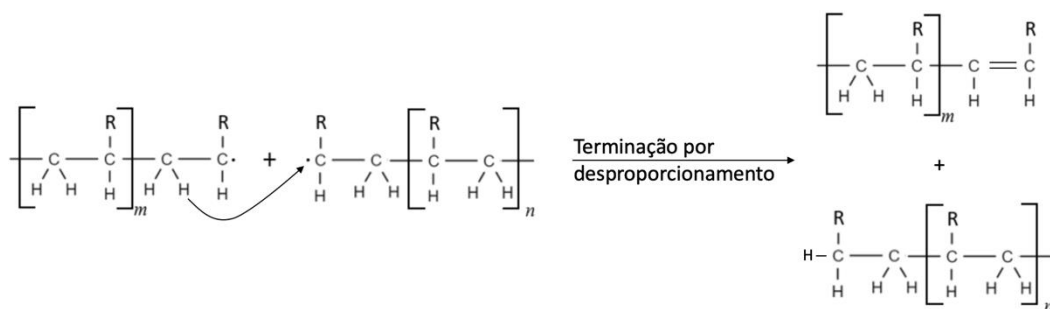


Figura 7: Exemplo do mecanismo de terminação por desproporcionamento

Durante a formação da cadeia polimérica, a arquitetura resultante pode ser classificada como uma cadeia linear, com ramificações ou uma cadeia reticulada com ligações cruzadas, conforme pode ser observado na Figura 8 (Canevarolo, 2006).

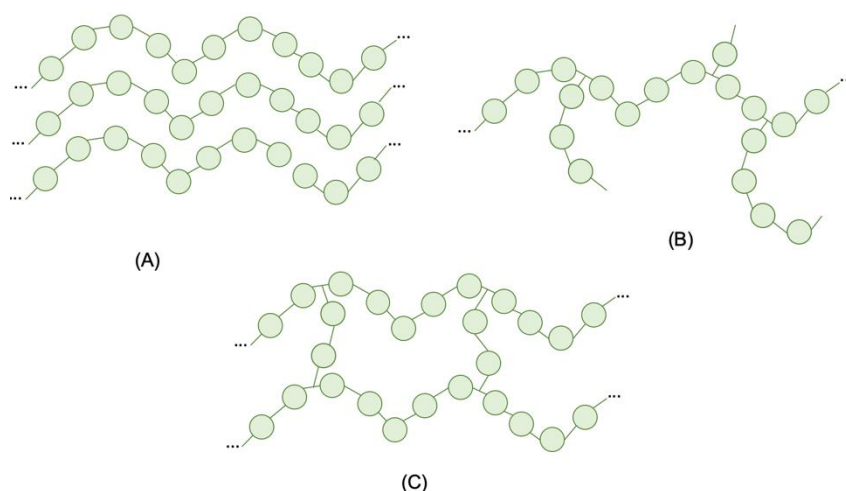


Figura 8: Principais arquiteturas das cadeias poliméricas A) Cadeia linear; B) Cadeia com ramificações; C) Cadeia com ligações cruzadas.

Durante os estudos de Staudinger e Husemann (1935) eles perceberam que na copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos há a formação de uma fase insolúvel em todos os solventes mesmo em elevadas temperaturas, denominada fase gel. Essa fase gel é devido ao divinilbenzeno funcionar como comonômero e agente reticulante, formando uma rede polimérica (Oechsler, 2016). Abaixo, na Figura 9, pode-se observar a diferença entre o poliestireno linear e o copolímero reticulado estudado neste trabalho, obtido a partir da inserção do divinilbenzeno. Os primeiros trabalhos sobre a reticulação para o estireno e DVB incluem os trabalhos de Mikos *et al.* (1986, 1987).

A fase gel corresponde à rede polimérica considerada como uma única molécula. À medida que a polimerização procede além dessa fase, forma-se um polímero de viscosidade infinita. A fase do polímero que permanece solúvel nos solventes é conhecida como fração solúvel (Aguiar, 2013).

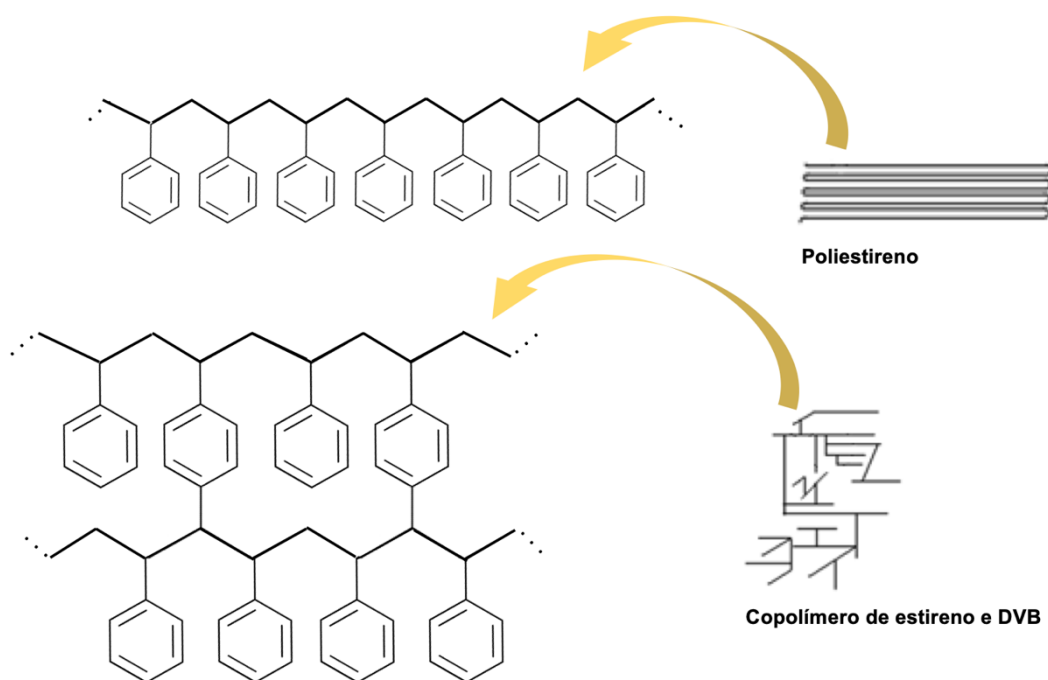


Figura 9: Diferença entre polímero linear e rede polimérica (Adaptado de Aguilar, 2013)

As reações de reticulação ocorrem quando um monômero com uma dupla ligação reage com uma pequena quantidade de um comonômero com duas ligações duplas, como acontece na reação de estireno e DVB (Mikos, 1986). Com a ligação do comonômero multifuncional a cadeia polimérica, há uma dupla ligação não reagida que servirá para reagir com diferentes cadeias poliméricas em crescimento ou com a própria cadeia, conhecida como reação de *crosslink* ou ligação cruzada. (Santos, 2015; Aguilar, 2013)

As reações de *crosslink* ou ligação cruzada (Tobita, 1995) podem ser intermoleculares, quando o radical de uma cadeia ativa reage com uma outra cadeia morta (cadeia onde já ocorreu a etapa de terminação) a partir das insaturações (duplas ligações pendentes) presentes no polímero; ou intramoleculares, quando o radical da cadeia ativa reage na mesma cadeia na dupla ligação pendente, levando a ciclização. Portanto, estas reações são responsáveis por formar um polímero com

estrutura de rede (Aguiar, 2013). Na Figura 10 são ilustrados os dois tipos de ocorrências de ligações cruzadas: intermoleculares e intramoleculares.

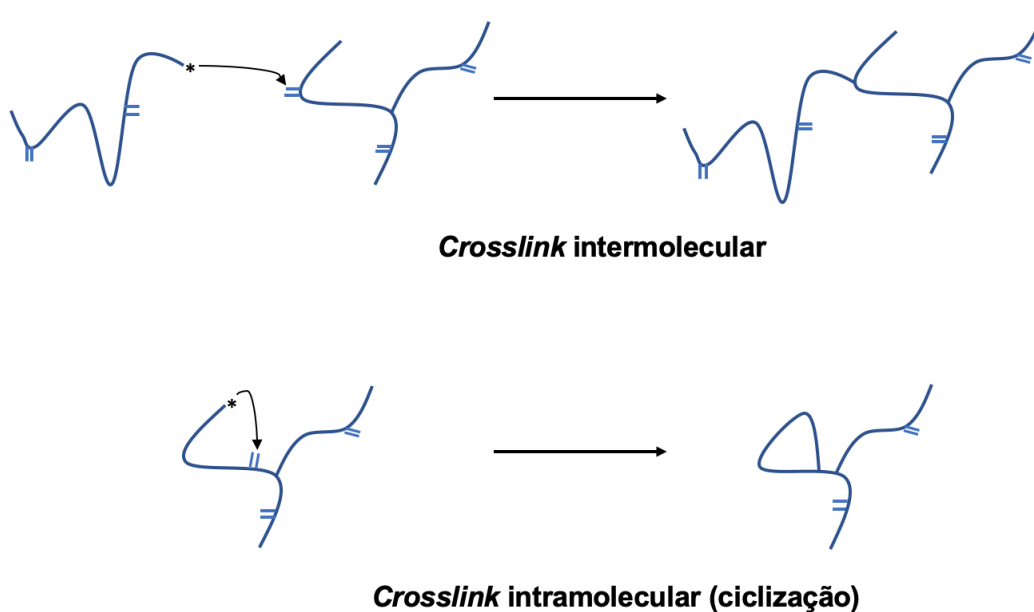


Figura 10: Reações de *crosslink* (ligação cruzada) intermoleculares e intramoleculares (Adaptado de Aguiar, 2013)

Segundo Aguiar (2013) a ciclização pode ocorrer de duas formas: primária ou secundária. A ciclização primária ocorre em moléculas de polímero que não possuem ramificação ou ligação cruzada, já a ciclização secundária pode ocorrer em moléculas de polímeros que já sofreram alguma ramificação ou ligação cruzada. Entretanto, Tobita (1993) mostrou que é possível realizar o cálculo da distribuição de peso molecular de copolimerizações com monômeros de vinil e divinil por radicais livres sem considerar as reações de ciclização baseando-se na distribuição de densidade de reticulação das moléculas.

### 2.3 Modelos de Simulação

Neste tópico serão relatados os métodos que são tipicamente empregados em problemas de simulação da distribuição de massa molar. A ferramenta de simulação é valiosa para o processo industrial de polimerização, pois permite efetuar inferências das propriedades dos polímeros em diversas condições. Desta forma, é possível analisar e investigar as teorias propostas evitando gastos com experimentos. No caso particular dos problemas de distribuição de massa molar, a ferramenta de modelagem e simulação pode ser usada juntamente com dados

preliminares de GPC (cromatografia por permeação em gel) para análise e discriminação das etapas do mecanismo cinético. Entre os métodos amplamente difundidos na literatura que são aplicados para os sistemas de polimerização via radicais livres sujeitos às reações de reticulação destacam-se (Al-Harhi, 2015): (i) métodos determinísticos que estão baseados no cálculo dos momentos estatísticos das distribuições de tamanho de cadeia que surgem nos balanços populacionais, tais como o método de momentos em elementos finitos (conforme disponibilizado comercialmente no software PREDICI) (Maafa *et al.*, 2007) e o método do fracionamento numérico e (ii) métodos estocásticos como o de Monte Carlo. Estes métodos serão descritos com maiores detalhes nos tópicos seguintes.

### 2.3.1 Método dos Momentos

O método de momentos é um método determinístico desenvolvido para análise de sistemas complexos. Na polimerização por radicais livres cada cadeia polimérica de tamanho diferente é identificada como uma espécie distinta. Desta forma, o sistema gerado ocasiona em um número infinito de equações diferenciais e seria impraticável de serem resolvidas. O método dos momentos torna o sistema mais simples, pois estabelece uma reparametrização das variáveis para as cadeias vivas e mortas, reduzindo assim a quantidade de equações diferenciais e tornando o sistema possível de ser resolvido (Mastan e Zhu, 2015). Abaixo são demonstradas as novas equações que são formadas.

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \times P_i \quad (1)$$

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \times D_i \quad (2)$$

O índice  $k$  é um fator importante neste desenvolvimento, pois ele representa a ordem do momento e a partir dele é possível retirar as informações importantes. Normalmente, os três primeiros momentos são considerados os mais importantes. O momento de ordem zero ( $k=0$ ) representa a quantidade global de cadeias vivas e mortas no sistema. O momento de primeira ordem ( $k=1$ ) representa a quantidade de monômeros presentes nas cadeias. E o momento de ordem dois ( $k=2$ ) está relacionado à variância da distribuição dos pesos moleculares e, portanto, não possui um significado físico. A partir das Equações (3)-(5), é possível obter a massa



molar média numérica ( $M_n$ ), que considera a massa total das moléculas, a massa molecular média ponderal ( $M_w$ ), que considera a massa baseada no fato de moléculas com maior tamanho contribuem mais para a massa total da amostra do que as moléculas menores e o índice de polidispersão (IP) do sistema, respectivamente (Neto, 2020; Aguiar, 2013).

$$M_n = MW_0 \frac{\sum_i i (P_i + D_i)}{\sum_i (P_i + D_i)} = MW_0 \frac{(\lambda_1 + \mu_1)}{(\lambda_0 + \mu_0)} \quad (3)$$

$$M_w = MW_0 \frac{\sum_i i^2 (P_i + D_i)}{\sum_i i (P_i + D_i)} = MW_0 \frac{(\lambda_2 + \mu_2)}{(\lambda_1 + \mu_1)} \quad (4)$$

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad (5)$$

Porém, ainda é possível simplificar as Equações (3) e (4), uma vez que os momentos das cadeias vivas podem ser negligenciados, quando comparados aos momentos das cadeias mortas (Mastan e Zhu, 2015). Como resultado, as Equações (6) e (7) são obtidas:

$$M_n = MW_0 \left( \frac{\mu_1}{\mu_0} \right) \quad (6)$$

$$M_w = MW_0 \left( \frac{\mu_2}{\mu_1} \right) \quad (7)$$

Este método facilita a resolução numérica dos modelos matemáticos baseados nos balanços populacionais para as espécies com diferentes tamanhos de cadeia. Porém como foi destacado, o momento de ordem dois está relacionado à distribuição de massas molares e o processo estudado envolve a ocorrência de reações de ligação cruzada. Portanto, quando as taxas de reação de ligação cruzada se tornam elevadas, as cadeias poliméricas assumem tamanhos infinitamente grandes, de tal modo que o momento de ordem dois tende a infinito (Aguiar, 2013). Além disso, este método exige um esforço manual significativo para gerar todas as equações matemáticas do sistema.

### 2.3.2 Método do Fracionamento Numérico

O método do fracionamento numérico foi publicado pioneiramente no artigo de Teymour e Campbell (1994). Este método utiliza como base o método de momentos, porém ele acrescenta a distinção de grupos de ramificação, chamados de gerações. Essas gerações são ocasionadas, por exemplo, por terminação por combinação, transferência de cadeia para polímero, reação da dupla pendente e ligação intermolecular. Esta consideração é importante para contornar o problema da formação de gel no sistema.

Conforme Teymour e Campbell (1994), o uso deste método requer o emprego a priori do método dos momentos nos balanços de massa para as espécies poliméricas com tamanhos de cadeia distintos, conforme apresentado no esquema da Figura 11 abaixo. Além disso, a grande diferença é que o método do fracionamento numérico envolve também o desenvolvimento do balanço de massa para as cadeias poliméricas vivas e mortas de acordo com as gerações, seguido pela aplicação do método dos momentos para as distribuições de tamanho de cadeia em cada geração, conforme apresentado na Figura 12. Vale ressaltar que não é necessário calcular o momento de ordem dois para os balanços de massa convencionais, uma vez que é conhecido por divergir no ponto gel.

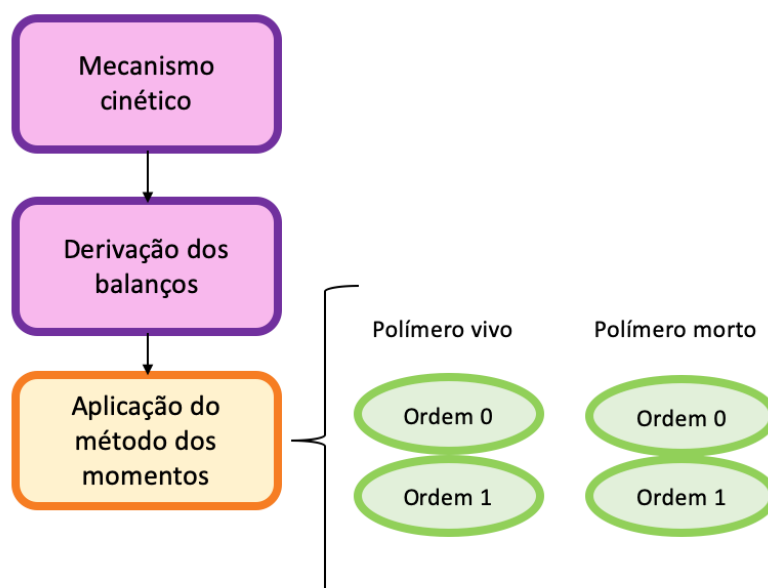


Figura 11: Esquema para obtenção das equações conforme o método dos momentos convencional

A geração 0, também chamada de geração linear, abrange as cadeias lineares, ou seja, aquelas que não sofreram ligação cruzada. A geração 1 abrange as cadeias que já sofreram sua primeira ligação cruzada, enquanto que a geração 2 abrange as cadeias que já sofreram duas ligações cruzadas e assim sucessivamente. Caso ocorra uma reação de ligação cruzada ou terminação por combinação entre

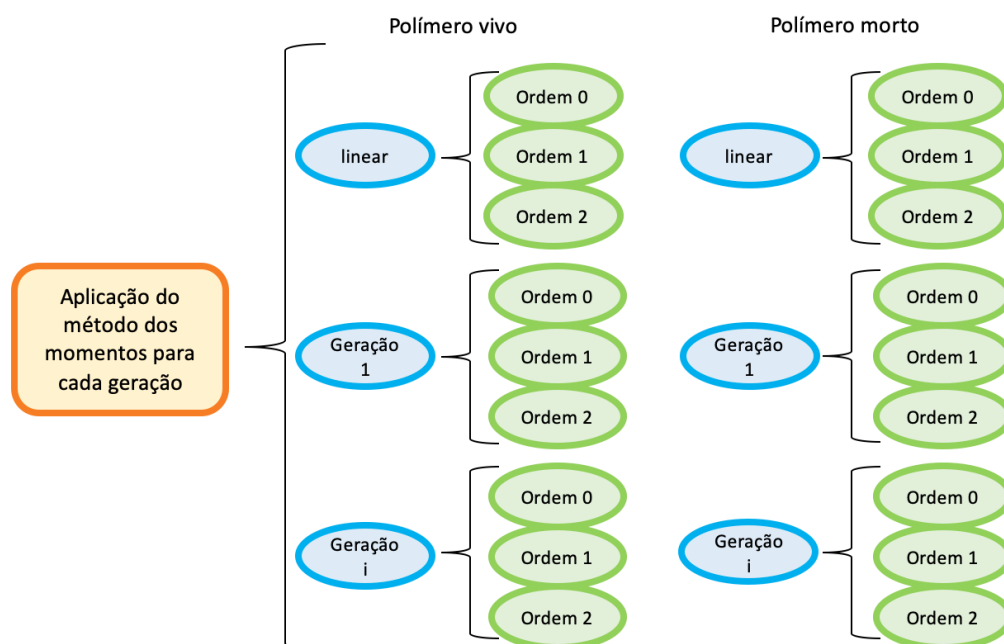


Figura 12: Esquema para obtenção das equações conforme o método dos momentos com a distinção por gerações conforme o método do fracionamento numérico

duas moléculas de gerações diferentes, a nova molécula formada pertencerá à geração seguinte. Isto só não ocorre quando a reação de terminação envolve duas cadeias lineares, pois nesta situação a cadeia formada permanecerá na geração linear, uma vez que a terminação por combinação entre duas cadeias lineares resulta em outra cadeia linear. A última regra para definição das gerações determina que quando duas cadeias da mesma geração reagem, a cadeia formada pertencerá à maior geração entre as duas (Teymour e Campbell, 1994; Aguiar, 2013). Na Figura 13 é possível visualizar um esquema da evolução das gerações no método do Fracionamento Numérico.

Durante o desenvolvimento das expressões dos momentos das gerações, observa-se o surgimento de um problema de fechamento individual, em que cada momento depende do próximo de ordem superior.

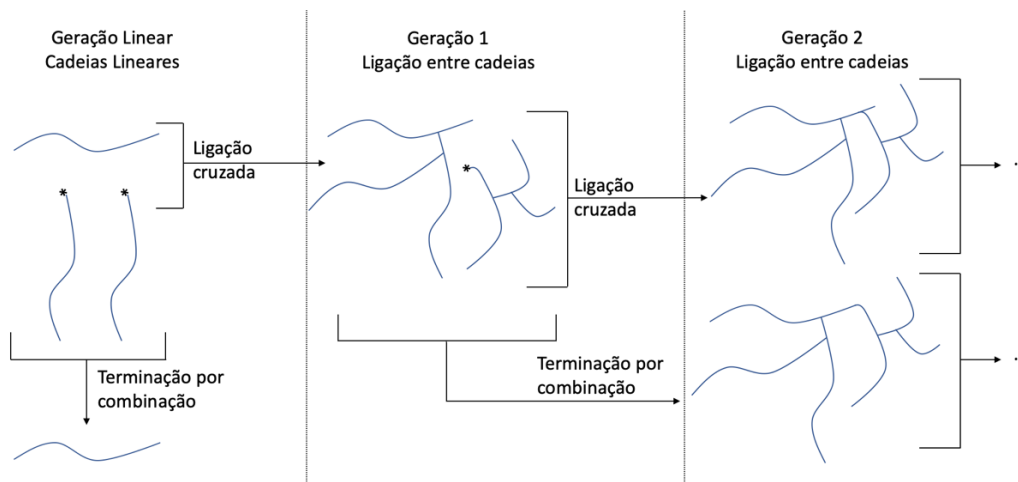


Figura 13: Transição entre as gerações no método do Fracionamento Numérico (Adaptado de Aguiar, 2013)

Para contornar este problema, pode-se utilizar a seguinte equação de fechamento, conhecida como aproximação de Kaid, conforme reportado por Teymour e Campbell (1994).

$$Q_3 = 2 \frac{Q_2^2}{Q_1} - \frac{Q_2 Q_1}{Q_0} \quad (8)$$

Na Equação (8),  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$  representam os momentos de ordem zero, um, dois e três, respectivamente.

A distribuição de tamanhos de cadeia das espécies poliméricas pertencentes a uma determinada geração pode ser obtida a partir da distribuição de Flory-Schultz, conforme sugerido por Teymour e Campbell (1994):

$$z_i = \frac{1}{\frac{x_{wi}}{x_{ni}} - 1} \quad (9)$$

$$y_i = \frac{z_i + 1}{x_{wi}} \quad (10)$$

$$W(x, i) = \frac{y_i (x y_i)^{z_i} \exp(-x y_i)}{z_i!} \quad (11)$$

em que  $X_{ni}$  é definido como a razão entre os momentos de ordem um e ordem zero, enquanto  $X_{wi}$  é definido como a razão entre os momentos de ordem dois e um. A

fração de peso  $W(x,i)$  para um comprimento de cadeia  $x$  pertencente a  $i$ -ésima geração é então obtida pela Equação (11).

Por fim, Teymour e Campbell (1994) obtêm a distribuição de tamanhos de cadeia resultante, Equação (12), somando-se as contribuições de cada geração de acordo com a relação de seu momento de primeira ordem de cada geração,  $Q_{1i}$ , com o momento total de primeira ordem,  $Q_{1t}$ , que é obtido através da soma de todos os momentos de primeira ordem de cada geração.

$$W_t(x) = \sum_{i=1}^n W(x,i) \frac{Q_{1i}}{Q_{1t}} \quad (12)$$

A grande vantagem deste método é a classificação das cadeias poliméricas em gerações, possibilitando contornar as instabilidades numéricas devido à formação de gel no meio reacional. O método do fracionamento numérico considera somente moléculas de tamanho finito, permitindo o cálculo do momento de ordem dois. Porém, este método exige um esforço manual muito mais expressivo que o método dos momentos para gerar todas as equações matemáticas necessárias.

### 2.3.3 Método de Monte Carlo (MC)

A simulação de Monte Carlo está baseada em probabilidades derivadas do mecanismo de polimerização. Brandão (2017) explica que em MC são aplicados números aleatórios para selecionar um evento entre um conjunto de resultados possíveis. Diferentemente dos métodos de momentos e do fracionamento numérico, o método de Monte Carlo não exige a resolução de equações diferenciais para a obtenção da distribuição de massas molares de polímeros. O método pode ser sintetizado nas seguintes etapas: (a) seleção de um volume de controle adequado onde a polimerização ocorre, (b) transformação das constantes de taxa de reação macroscópicas ou experimentais em microscópicas, também chamadas de constantes de Monte Carlo, que são as constantes das taxas de reação no volume de controle selecionado e (c) seleção das etapas de reação usando números gerados aleatoriamente (Maafa *et al.*, 2007). Na literatura de trabalhos sobre a síntese de polímeros, o método de MC é utilizado para realizar boas estimativas estocásticas dos parâmetros como grau de polimerização, a distribuição de comprimento de

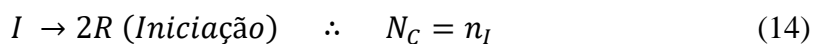
sequência de comonômero, ramificação de cadeia curta e longa, densidade de reticulação, funcionalidade de grupo terminal e outras características microestruturais do polímero. Essas propriedades são geralmente difíceis de prever usando outros métodos matemáticos (Mohammadi *et al.*, 2005). Conforme Maafa *et al.* (2007), as aplicações da simulação de MC são ilimitadas em caso de disponibilidade de capacidade computacional suficiente.

O volume de controle a ser escolhido deve representar uma amostra muito pequena do reator de polimerização, que contém várias moléculas de reagente. A quantidade de moléculas de reagente deve ser suficientemente grande para gerar resultados de simulação estatisticamente válidos (Maafa *et al.*, 2007). No capítulo de resultados, o efeito do volume de controle será discutido.

A taxa de Monte Carlo é definida como:

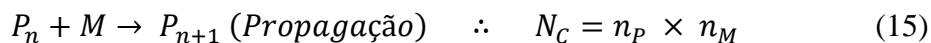
$$R^{MC} = k^{MC} \times N_C \quad (13)$$

em que  $k^{MC}$  representa a constante microscópica ou constante de Monte Carlo e  $N_C$  representa o número de combinações possíveis entre as moléculas reagentes. Para as reações unimoleculares o número de combinações independentes é igual ao número de moléculas reagentes (Maafa *et al.*, 2007).



em que  $n_I$  representa o número de moléculas de iniciador.

Para as reações bimoleculares entre moléculas diferentes, o número de combinações independentes é calculado através do conceito de permutação simples (Maafa *et al.*, 2007).



em que  $n_P$  e  $n_M$  representam os números de moléculas de cadeias vivas em crescimento e monômero, respectivamente.

Já para as reações bimoleculares entre moléculas iguais, o número de combinações independentes é calculado de forma que a ordem das moléculas não difere o produto final, ou seja, os elementos dos agrupamentos diferem apenas pela

sua natureza e não pela ordem (Maafa *et al.*, 2007). Por exemplo, A reagindo com B terá o mesmo produto final que B reagindo com A (combinação simples).

$$P_n + P_r \rightarrow D_n + D_r \text{ (Terminação por desproporcionamento)}$$

$$\therefore N_C = \binom{n_P}{m} = \frac{n_P!}{(n_P-m)! m!} \quad (16)$$

onde  $n_P$  representa o número de moléculas de cadeias vivas do conjunto e  $m$  a quantidade de elementos no conjunto, que neste caso será  $m=2$ , pois a reação é bimolecular (Maafa *et al.*, 2007). Portanto, a Equação (16) pode ser apresentada como:

$$N_C = \binom{n_P}{2} = \frac{n_P!}{(n_P-2)! 2!} = \frac{n_P (n_P-1)}{2} \quad (17)$$

Considerando que dentro do volume de controle selecionado o número de radicais do polímero é grande (Maafa *et al.*, 2007), a seguinte aproximação é válida:

$$N_C \cong \frac{n_P^2}{2} \quad (18)$$

Para as reações envolvendo três moléculas iguais, o número de combinações também é calculado por combinação simples (Maafa *et al.*, 2007):

$$3M \rightarrow 2P_1 \text{ (Iniciação térmica)}$$

$$\therefore N_C = \binom{n_M}{m} = \frac{n_M!}{(n_M-m)! m!} \quad (19)$$

Neste caso  $m=3$ , pois a reação ocorre entre três moléculas. Logo, a Equação (19) pode ser apresentada como:

$$N_C = \binom{n_M}{3} = \frac{n_M!}{(n_M-3)! 3!} = \frac{n_M (n_M-1) (n_M-2)}{6} \quad (20)$$

Como o número de cadeias poliméricas é grande no interior do volume de controle selecionado (Maafa *et al.*, 2007), a seguinte aproximação é válida:

$$N_C \cong \frac{n_M^3}{6} \quad (21)$$

Para o cálculo das constantes de Monte Carlo, Maafa *et al.* (2007) explica que estas e as constantes experimentais devem ser colocadas na mesma base unitária. Portanto, deve-se dividir a equação da taxa de reação de Monte Carlo (Equação (13)), pelo número de Avogadro e pelo volume de controle ( $N_A \times V$ ). Por fim, é possível substituir a constante de MC e o número de combinações para cada reação na Equação (13) e obter a taxa de reação de Monte Carlo.

Após a obtenção das equações matemáticas, é necessário aplicar os princípios do método de Monte Carlo que não são difíceis de serem entendidos. Brandão (2015) apresenta um exemplo bem simples em seu trabalho para auxiliar no entendimento do algoritmo de MC. Considere a integração da função  $y = x^3$  no intervalo  $[0,1]$ . Neste caso, o evento é a geração de pontos no plano x-y com o objetivo de saber se os pontos ficam abaixo ou acima da curva  $y = x^3$ . Na Figura 14, é possível encontrar um fluxograma do algoritmo usado nesse problema.

As variáveis  $y_{\text{rnd}}$  e  $x_{\text{rnd}}$  são números aleatórios gerados a partir de uma distribuição uniforme no intervalo  $[0,1]$ . Quando escolhidos aleatoriamente, definem uma coordenada  $(x_{\text{rnd}}, y_{\text{rnd}})$ . Então o algoritmo verifica se o par ordenado sorteado fica abaixo da curva  $y = x^3$ . Neste algoritmo existem dois contadores, a variável  $n$  que conta todos os pontos gerados na simulação e a variável  $S$  que soma quantos deles estão acima da curva  $y = x^3$ . A integral é estimada como a razão  $S/n$  (Brandão, 2015).

No exemplo apresentado, Brandão (2015) mostra que a qualidade da estimativa da integral calculada depende do número de pontos gerados. Conforme pode ser observado na Figura 15, quando 50 pontos aleatórios são empregados, a estimativa para a integral é 0,129; e quando 3000 pontos são usados, o valor estimado para a integral é igual a 0,248. Sabendo-se que o resultado obtido pela integração analítica é 0,25, é fácil perceber que o método obteve uma boa aproximação da solução para esta integral quando um número elevado de pontos aleatórios foi empregado. Desta forma, é possível notar que o método de Monte Carlo apresenta duas características importantes: os eventos são selecionados com base na geração de números aleatórios e os resultados da simulação são melhores quando mais eventos são gerados (Brandão, 2015).



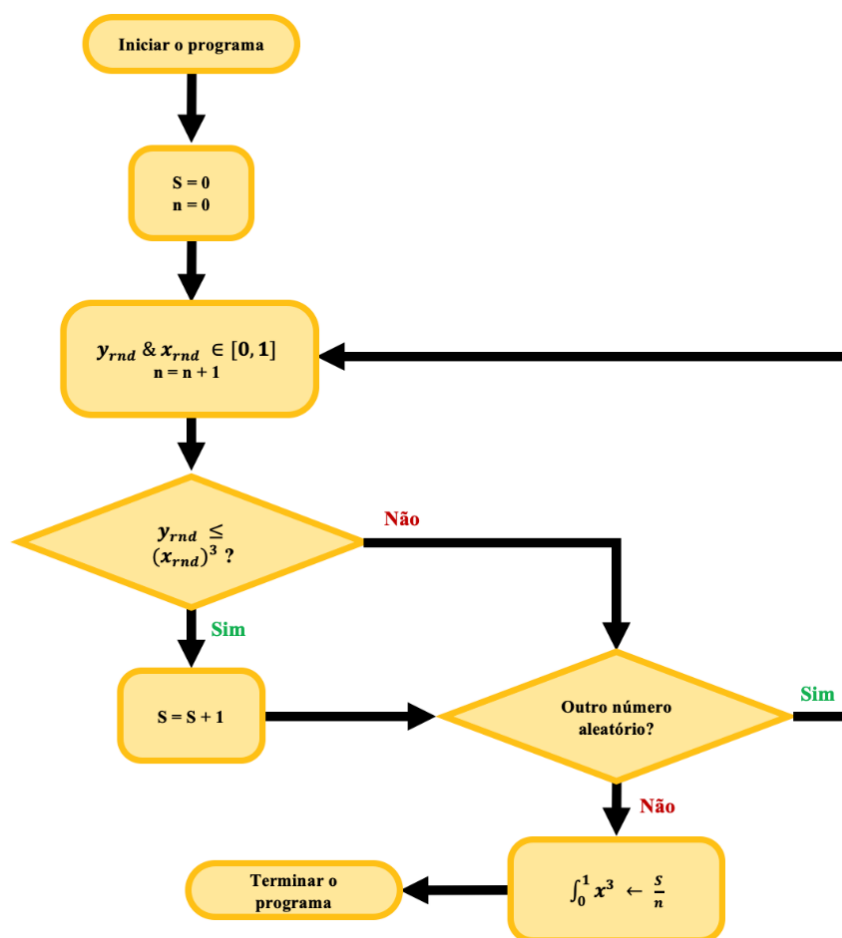


Figura 14: Algoritmo de Monte Carlo pra estimar o valor da integral de  $y=x^3$  (Adaptado de Brandão, 2015)

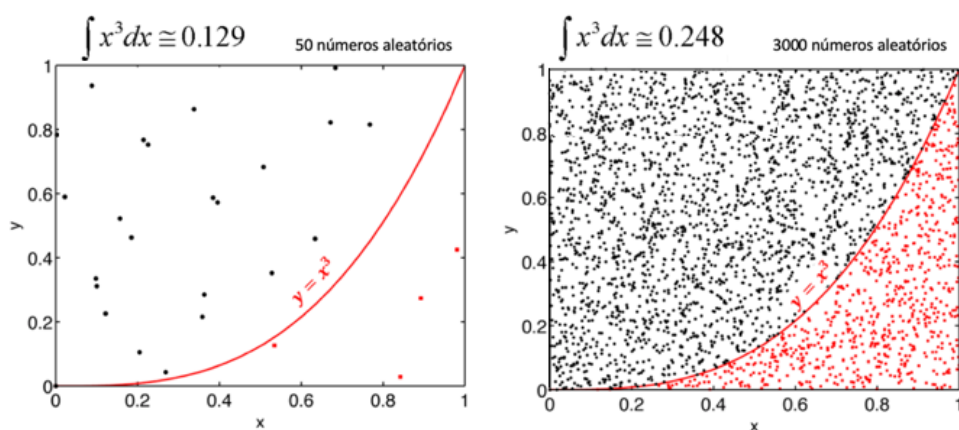


Figura 15: Resultado da integração numérica de Monte Carlo para integral de  $y=x^3$  com 50 (esquerda) e 3000 (direita) pontos aleatórios (Adaptado de Brandão, 2015)

Nos sistemas de polimerização, esses eventos incluem, por exemplo, as etapas do mecanismo cinético como a propagação de monômero ou iniciação térmica do estireno. Quando a reação de propagação é selecionada pelo algoritmo

MC, cadeias de polímero seriam formadas monômero a monômero, rastreando a formação de uma cadeia de polímero sob um conjunto de condições da reação. À medida que o mecanismo de polimerização se torna mais complexo, como no caso da inclusão de uma etapa de ligação cruzada, por exemplo, outras probabilidades devem ser associadas aos eventos adicionais, mas os fundamentos do método de Monte Carlo permanecem similares.

## 2.4 A Simulação da Copolimerização de Estireno e DVB

O copolímero proposto neste trabalho vem sendo estudado devido às propriedades térmicas, mecânicas e estruturais resultantes de sua forma reticulada. Hild e Okasha (1985) estudaram a cinética desta copolimerização antes do ponto gel. Em geral, no início da reação as cadeias poliméricas formadas são lineares com poucas ligações cruzadas/ramificações e, portanto, as duplas ligações pendentes do DVB incorporado na cadeia ficam disponíveis. Com o avanço da reação, a ocorrência das ligações cruzadas/ramificações aumenta se aproximando do ponto gel, em que há um aumento substancial do tamanho das cadeias e consequentemente, da massa molar ponderal. Desta forma, os estudos passaram a estudar a copolimerização após o ponto gel. Porém, o entendimento desta reação ainda é uma tarefa complexa e não é totalmente esclarecida na literatura disponível.

Vivaldo-Lima (1998) estudou a copolimerização deste sistema em suspensão e considerou as reações de ciclização, que consomem as duplas pendentes do divinilbenzeno incorporado na própria cadeia crescente, no mecanismo cinético adotado obtendo a conversão, fração de gel, massas molares médias e composição de copolímero. Os resultados preditos pelo modelo obtiveram sucesso quando comparados aos dados experimentais no período pré-gel, onde afirma que o principal é garantir que os tempos de gelificação experimentais e simulados estejam de acordo para ser possível obter estimativas confiáveis. Também afirmou que a previsão das propriedades durante o período de pós-gelificação ainda é incerta.

Os trabalhos de Costa e Dias (2003) e Gonçalves *et al.* (2011) utilizam a técnica de fracionamento numérico para prever o comportamento deste sistema após a formação do gel. Costa e Dias (2003) calcularam a fração sol e os pesos moleculares médios numéricos e ponderais para este sistema, mas afirmou que para distribuições multidimensionais não recomenda utilizar este método, pois

desconsidera a forma como as unidades estão conectadas. Gonçalves *et al.* (2011) estudou este sistema em suspensão e mostrou que as principais características de reticulação deste sistema podem ser previstas pelas ligações de duplas pendentes. Apresentou como resultados boas previsões da dinâmica da massa molar ponderal antes e também após o ponto gel, além de realizar a caracterização do gel formado em seu trabalho.

Aguiar (2013, 2014) investigou a cinética da copolimerização de estireno e divinilbenzeno mediada com Nitróxido (NMRP), utilizando o método do fracionamento numérico para contornar o problema da divergência do momento de segunda ordem que ocorre próximo ao ponto gel. O sistema foi estudado em solução e suspensão aquosa e o método do fracionamento numérico foi utilizado para obter a fração gel e as massas molares médias. Os resultados simulados apresentados foram conversão, massa molar média ponderal, fração gel e concentração de duplas pendentes. Santos (2015) continuou o trabalho de Aguiar (2013) propondo a inclusão da reação de ciclização no mecanismo cinético. A variação dos parâmetros cinéticos da etapa de ciclização foi considerada em função da distância do centro radicalar à dupla ligação pendente, e também da variação da reatividade dos radicais na ponta e no meio da cadeia. Para avaliar o efeito da adição deste mecanismo, foram apresentados os resultados de conversão, concentração de duplas pendentes, massa molar média ponderal e índice de polidispersão. Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que ao adicionar as reações de ciclização, o modelo proposto foi capaz de prever melhores resultados de concentração de duplas pendentes, massa molar média ponderal e índice de polidispersão. Já a conversão não sofreu alteração quando adicionadas as reações de ciclização.

Oechsler (2016) utilizou a abordagem de considerar em seu mecanismo a etapa de reincorporação de cadeias vivas nas ligações duplas terminais das cadeias mortas. Neste trabalho o modelo proposto foi capaz de descrever os dados experimentais na precisão dos erros experimentais para os resultados de conversão e massas molares médias, o que validou o modelo. Além disso, foram apresentados os resultados experimentais para a distribuição de massa molar onde foi possível visualizar a bimodalidade na curva já nos 30 min iniciais da reação, característica predominante de distribuições suficientemente diferentes para serem detectadas na cromatografia de permeação em gel.

## 2.5 Considerações Finais

Diante dos trabalhos apresentados nesta área, é possível notar a complexidade do sistema estudado, principalmente na etapa após a formação de gel. As ligações cruzadas e a formação de um copolímero em rede com elevada densidade de ligações cruzadas têm se apresentado como um tema bastante desafiador no entendimento da cinética de copolimerização de estireno e DVB. Vários trabalhos buscaram propor modelos com o intuito de descrever a cinética de copolimerização após a formação de gel. Porém, em geral, os trabalhos apresentaram resultados para as propriedades de tempo de formação de gel, fração solúvel e fração gel gerada na reação, bem como as massas molares pré e pós o ponto gel.

Sendo assim, este trabalho tem a intenção de contribuir ainda mais sobre o conhecimento do mecanismo cinético da reação de copolimerização do estireno com divinilbenzeno, a partir da obtenção de resultados simulados da distribuição de massa molar com distinção da fração solúvel e gel do sistema que serão comparados com dados experimentais. Para este propósito, será utilizado o método de Monte Carlo para modelagem deste sistema particular. Particularmente, a elevada demanda computacional inerente aos procedimentos de Monte Carlo será reduzida com a utilização da biblioteca Numba escrita em linguagem Python, que tem por objetivo otimizar o tempo de compilação do código do programa. Adicionalmente, o método de Monte Carlo apresenta como vantagem a simplicidade de implementação, que não exige um esforço manual para obtenção das equações matemáticas.

## 3

**METODOLOGIA E MODELAGEM MATEMÁTICA**

**Resumo:** Neste capítulo são apresentados os modelos matemáticos de acordo com o método de Monte Carlo para as reações de homopolimerização do estireno e da copolimerização do estireno com divinilbenzeno em solução. Além disso, são apresentadas as principais hipóteses consideradas no desenvolvimento dos modelos.

Inicialmente foi proposto um mecanismo cinético para a reação de homopolimerização do estireno com o intuito de validar os dados preditos de conversão, massas molares médias e distribuições de massas molares com os respectivos dados experimentais, usando o modelo de Monte Carlo. Em seguida, o modelo foi estendido para descrever os dados experimentais de conversão, massas molares médias e distribuição de massas molares para a copolimerização do estireno com DVB. Esta é uma prática comum adotada, pois o mecanismo cinético da homopolimerização é mais simples e permite a validação das constantes cinéticas associadas. No caso particular da copolimerização de estireno e DVB, não existem dados experimentais disponíveis da homopolimerização de DVB, devido à presença dos dois grupos funcionais vinílicos que favorecem as reações de ligação cruzada. Como consequência, as frações de gel aumentam substancialmente e as medidas experimentais são dificultadas. Por esta razão, a análise da homopolimerização foi efetuada somente para o estireno.

**3.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

Este tópico irá abordar de forma resumida a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) para melhorar o entendimento dos resultados obtidos que serão apresentados no Capítulo 4 deste trabalho.

O GPC é um dos métodos mais conhecidos e utilizados para separação e análise de materiais poliméricos, por fornecer valores de massa molar média e também permitir a determinação da distribuição de massas molares. (Lucas *et al.*, 2001). O recheio das colunas utilizadas nesta técnica, denominada como fase estacionária, é formada por poros de diferentes tamanhos onde a solução contendo as moléculas do polímero, fase móvel, é injetada. Desta forma, as moléculas com

volume maior não conseguem permear por esses poros e são as primeiras a serem separadas. As moléculas de tamanho médio, conseguem permear por alguns poros, já as moléculas pequenas são capazes de permear completamente nos poros de todo o recheio. Portanto, nesta técnica a separação ocorre devido as diferenças nos tamanhos das moléculas.

Os dados obtidos experimentalmente para polimerização do estireno foram coletados da dissertação de mestrado de Pereira (2012) e os dados obtidos experimentalmente para copolimerização do estireno com divinilbenzeno foram coletados da tese de doutorado de Oechsler (2016). Ambos os dados foram obtidos utilizando um cromatógrafo modelo VE 2001 GPC Solvente/Sample Modulo equipado com quatro colunas Phenomenex e géis de porosidade 500,  $10^3$ ,  $10^5$ ,  $10^6$  Å e um detector refratométrico Viscotek modelo VE 3580 do laboratório de engenharia de polimerização da COPPE/UFRJ (Pereira, 2012; Oechsler, 2016).

Por fim, a calibração do equipamento foi realizada com os padrões de estireno e massa molares variando de 500 a  $1,86 \times 10^6$  Da. As amostras, de 100  $\mu$ L, foram conduzidas a 40°C e utilizado o tetraidrofurano (THF) como solvente a uma vazão de 1 mL/min como fase móvel. As soluções poliméricas foram preparadas numa concentração de 2 mg/mL (Pereira, 2012; Oechsler, 2016).

### 3.2 Efeito Gel

A correlação empírica empregada para descrever o efeito gel, que representa uma redução das constantes cinéticas causada por limitações difusionais devido ao aumento de viscosidade no meio, foi a equação proposta por Hui e Hamielec (1972). Esta correlação faz uma correção na constante cinética da taxa de terminação por combinação da homopolimerização de estireno e, no caso da copolimerização também deve ser considerada na constante cinética da taxa de terminação por combinação cruzada e da homopolimerização do DVB. A correlação é apresentada nas Equações (22)-(26):

$$g = \exp[-2(A_1x + A_2x^2 + A_3x^3)] \quad (22)$$

$$k_{tc} = k_{tc0} \times g \quad (23)$$

$$A_1 = 2,57 - 5,05 \times 10^{-3}T \quad (24)$$

$$A_2 = 9,56 - 1,76 \times 10^{-2}T \quad (25)$$

$$A_3 = -3,03 + 7,85 \times 10^{-3}T \quad (26)$$

em que  $g$  representa o fator de correção da constante específica de terminação devido ao efeito gel,  $x$  representa a conversão global e  $T$  a temperatura do sistema.

Para obtenção da conversão global, tem-se a Equação (27), em que  $n_{\text{monômero}1}$  e  $n_{\text{monômero}2}$  representam o número de moléculas de monômeros ao longo do tempo de reação para cada monômero e  $n_{\text{inicial,monômero}1}$  e  $n_{\text{inicial,monômero}2}$  o número de moléculas inicial de cada monômero:

$$X_{\text{global}} = 1 - \frac{n_{\text{monômero}1} + n_{\text{monômero}2}}{n_{\text{inicial,monômero}1} + n_{\text{inicial,monômero}2}} \quad (27)$$

### 3.3 Homopolimerização do Estireno

Esta seção é dedicada ao desenvolvimento do modelo de Monte Carlo para a homopolimerização do estireno via radicais livres em solução. Esta polimerização é bastante difundida na literatura e as respectivas constantes cinéticas são confiáveis e, serão discutidos detalhadamente na seção 3.3.2 (Maafa *et al.*, 2007; Pereira, 2012; Oechsler, 2016).

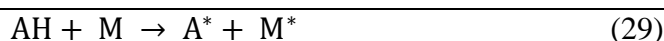
#### 3.3.1 Mecanismo Cinético e Modelo de Monte Carlo

O mecanismo cinético adotado está apresentado nas Equações (28)-(38). Conforme Freitas *et al.* (1994), as reações de polimerização via radicais livres incluem as etapas de iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação.

##### ○ Iniciação Térmica do Estireno

A polimerização do estireno pode ser espontânea através da iniciação térmica quando o monômero é aquecido mesmo na ausência de iniciadores. Esta iniciação ocorre devido à homólise térmica das impurezas presentes no monômero, tais como peróxidos e hidroperóxidos formados na presença de oxigênio (Pereira, 2012).

Entretanto essa taxa é, em geral, muito menor que a taxa de iniciação observada na presença de catalisador, um composto químico adicionado especificamente para esta finalidade (O'dian, 2004). Como as temperaturas empregadas neste trabalho estão acima de 90°C, a taxa de iniciação térmica não pode ser negligenciada no mecanismo reacional (Hui e Hamielec, 1972). Neste trabalho, o mecanismo utilizado para esta reação foi proposto por Mayo (1961) onde primeiramente ocorre uma reação de dimerização a partir de duas moléculas de estireno, e em sequência este radical formado reage com uma terceira molécula de estireno, formando dois radicais que são os responsáveis por iniciar a polimerização. Nas Equações (28)-(32) estão apresentadas as reações elementares envolvidas na etapa de iniciação térmica.



em que M representa a molécula do monômero, AH é o produto da dimerização, A e M\* são os radicais formados após reação com a terceira molécula de monômero e P<sub>1</sub> representa o polímero vivo com tamanho de cadeia igual a um.

#### ○ Iniciação Química (TBEC - Tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato)

A etapa de iniciação química envolve a decomposição da molécula de iniciador em dois radicais primários que reagem por adição com a molécula de monômero formando a espécie polimérica viva com tamanho de cadeia igual a um. Estas reações elementares estão apresentadas nas Equações (33) e (34):





em que I e R\* representam as moléculas do iniciador TBEC (tert-butilperóxido-2-etilhexil carbonato) e do radical primário, respectivamente.

### ○ Propagação

A etapa de propagação envolve a reação de adição entre uma molécula de monômero e a espécie polimérica viva com tamanho de cadeia n:



em que  $P_n$  representa a cadeia de polímero vivo com n unidades repetidas de monômero.

### ○ Transferência para o monômero

A etapa de transferência de cadeia para o estireno envolve a transferência do centro ativo presente na espécie polimérica viva para a molécula do monômero que se torna uma espécie polimérica viva com tamanho de cadeia igual a um e, portanto, sujeita às reações de propagação ou terminação. Particularmente, a etapa de transferência de cadeia, representada pela Equação (36), é responsável pelo aumento da variância das distribuições de massas molares.



em que  $D_n$  representa a cadeia de polímero morto com n unidades repetidas de monômero.

### ○ Transferência para impureza

As reações de transferência de cadeia para impurezas foram adicionadas ao mecanismo cinético, pois o estireno utilizado no procedimento experimental foi fornecido por doação de uma planta industrial. Portanto, o monômero foi fornecido em sua forma estabilizada, contendo inibidores e eventuais impurezas. Apesar do

estireno ter sido destilado antes do uso nos experimentos cinéticos, eventuais impurezas, ainda que presentes em teores da ordem de ppm, podem causar reações de transferência de cadeia, conforme relatado por Oechsler (2016). A etapa de transferência de cadeia para impureza é apresentada conforme a Equação (37):



em que T representa a molécula de impureza.

#### ○ **Terminação por combinação**

Na etapa de terminação por combinação ocorre a extinção do centro ativo, a partir da condensação das cadeias ativas em crescimento, conforme representado pela Equação (38):



Conforme apresentado no item 2.2.3 deste trabalho, a implementação do método de Monte Carlo envolve primeiramente o cálculo do número de combinações possíveis entre as moléculas de cada reação. Em seguida, as constantes microscópicas ou de Monte Carlo são computadas e por fim as taxas de reação de Monte Carlo. Segundo Maafa *et al.* (2007), para a terminação por combinação ainda deve-se dividir a taxa microscópica por dois, a fim de evitar a contabilização de combinações de cadeia equivalentes duas vezes. Por exemplo, uma cadeia morta com comprimento 1000 pode ser formada através de duas combinações equivalentes:  $P_{400}$  com  $P_{600}$  e  $P_{600}$  com  $P_{400}$ . Na Tabela 1 são apresentados os resultados para essas equações.

O desenvolvimento para obtenção das equações apresentadas na Tabela 1 estão presentes no Apêndice 1.

Tabela 1: Equações matemáticas de Monte Carlo para a polimerização do estireno

Reação	Número de combinações	Constante de MC	Taxa de MC
$3M \xrightarrow{k_{dm}} 2P_1$	$N_C = \frac{n_M^3}{6}$	$k_{dm}^{MC} = \frac{6k_{dm}}{V^2 N_A^2}$	$R_{dm} = \frac{k_{dm}^{MC}}{6} n_M (n_M - 1)(n_M - 2)$
$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$	$N_C = n_I$	$k_d^{MC} = k_d$	$R_d = 2k_d^{MC} n_I$
$R^* + M \xrightarrow{k_1} P_1$	$N_C = n_R n_M$	$k_1^{MC} = \frac{k_1}{V N_A}$	$R_1 = k_1^{MC} n_R n_M$
$P_n + M \xrightarrow{k_{11}} P_{n+1}$	$N_C = n_P n_M$	$k_{11}^{MC} = \frac{k_{11}}{V N_A}$	$R_{11} = k_{11}^{MC} n_P n_M$
$P_n + M \xrightarrow{k_{f11}} D_n + P_1$	$N_C = n_P n_M$	$k_{f11}^{MC} = \frac{k_{f11}}{V N_A}$	$R_{f11} = k_{f11}^{MC} n_P n_M$
$P_n + T \xrightarrow{k_{ft11}} D_n + P_1$	$N_C = n_P n_T$	$k_{ft11}^{MC} = \frac{k_{ft11}}{V N_A}$	$R_{ft11} = k_{ft11}^{MC} n_P n_T$
$P_n + P_m \xrightarrow{k_{tc11}} D_{n+m}$	$N_C = \frac{n_P^2}{4}$	$k_{tc11}^{MC} = \frac{2k_{tc11}}{V N_A}$	$R_{tc11} = \frac{1}{4} k_{tc11}^{MC} n_P (n_P - 1)$

### 3.3.2 Parâmetros Cinéticos

Neste tópico são apresentados os parâmetros cinéticos para a reação de polimerização do estireno com o iniciador monofuncional TBEC. Estas constantes cinéticas foram extraídas de trabalhos publicados na literatura que obtiveram resultados bem-sucedidos e são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos da polimerização de estireno com iniciador TBEC retirados da literatura

Expressão/Valor	Unidade	Referência
$k_{dm} = 1,314 \times 10^7 \exp(-27440/RT)$	$L^2/(mol^2 \text{ min})$	(ASTEASUAIN <i>et al.</i> , 2007)
$k_d = 3,388 \times 10^{15} \exp(-31500/RT)$	$\text{min}^{-1}$	(ATOFINA, fornecedor)
$k_{11} = 6,360 \times 10^8 \exp(-7067/RT)$	$L/(mol \text{ min})$	(TSOUKAS <i>et al.</i> , 1982)
$k_{f11} = 2,319 \times 10^8 \exp(-12000,0/RT)$	$L/(mol \text{ min})$	(MAAFA <i>et al.</i> , 2007)
$k_{ft11} = 6,827 \times 10^9 \exp(-7067,0/RT)$	$L/(mol \text{ min})$	(MOORE, 1989)
$k_{tc11} = 7,530 \times 10^{10} \exp(-1680,0/RT)$	$L/(mol \text{ min})$	HUI e HAMIELEC (1972)
Fator de eficiência do iniciador ( $f$ ) = 0,7	-	(SCORAH <i>et al.</i> , 2006)

### 3.3.3 Algoritmo Computacional

A simulação de Monte Carlo é iniciada com a escolha do volume de controle adequado que será utilizado. Se o volume de controle escolhido é pequeno demais, flutuações aleatórias afetam a precisão dos resultados obtidos em decorrência do número pouco representativo de moléculas. Por outro lado, quando é grande demais, o tempo de simulação pode ser excessivamente grande e, portanto, inaceitável (Al-Harhi *et al.*, 2006; Brandão, 2017). Desta forma, o volume a ser escolhido deve fornecer resultados precisos, garantindo a obtenção confiável das propriedades do polímero em tempos de simulação aceitáveis (Chaffey-Millar *et al.*, 2007).

Durante a polimerização, as cadeias são construídas a partir da adição sequencial do monômero até que o crescimento seja interrompido por reações de transferência ou terminação. De acordo com Gillespie (1977), um intervalo de tempo para que essas reações ocorram deve ser estabelecido, sendo calculado pela Equação (39) no método de Monte Carlo, onde  $rnd$  representa um número gerado aleatoriamente que segue a distribuição uniforme entre 0 e 1 e  $RT^{MC}$  representa a soma das taxas de reação de Monte Carlo (Maafa *et al.*, 2007).

$$dt = \frac{1}{RT^{MC}} \ln\left(\frac{1}{rnd}\right) \quad (39)$$

A simulação de Monte Carlo é inicializada em  $t=0$  a partir da especificação das seguintes variáveis de entrada:

- Tamanho do volume de controle, em L;
- Temperatura da reação, em K;
- Tempo de reação, em min;
- Constantes de taxa de reação experimentais,  $k_{dm}$ ,  $k_d$ ,  $k_I$ ,  $k_{I1}$ ,  $k_{fI1}$ ,  $k_{fi11}$  e  $k_{tc11}$ , conforme Tabela 1;
- Parâmetro da correlação de efeito gel conforme item 3.1 deste trabalho;
- Concentração de iniciador TBEC,  $[I]$ , em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- Concentração de monômero,  $[M]$ , em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- Eficiência do iniciador (TBEC),  $f$ .

As concentrações de monômero e de iniciador devem ser transformadas em número de moléculas através da Equação (40), onde  $[X]$  representa a concentração de uma espécie genérica  $X$ ,  $V$  representa o volume de controle escolhido e  $N_A$  o número de Avogadro.

$$n^\circ \text{ de moléculas} = [X] \cdot V \cdot N_A \quad (40)$$

Após a obtenção das equações de taxa de reação de Monte Carlo mostradas na Tabela 1, as reações são selecionadas aleatoriamente multiplicando a soma das taxas por um número aleatório, conforme esquema apresentado na Figura 16. Esse número aleatório segue a distribuição uniforme e está entre 0 e 1.

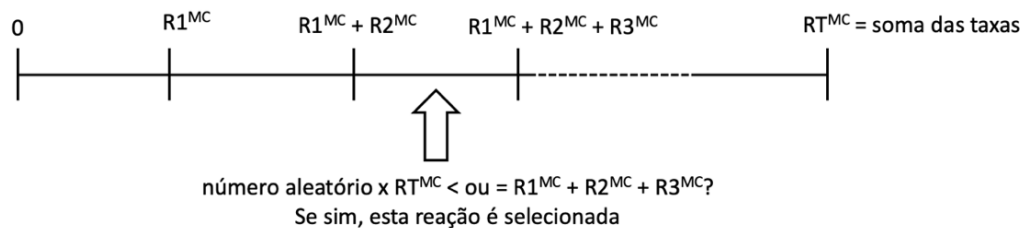


Figura 16: Esquema para seleção da reação no algoritmo de Monte Carlo

As etapas para o desenvolvimento do Método de Monte Carlo são apresentadas no Apêndice 2 que contém o raciocínio considerado para cada reação do sistema.

A Figura 17 apresenta o algoritmo do Método de Monte Carlo empregado nas simulações da polimerização de estireno.

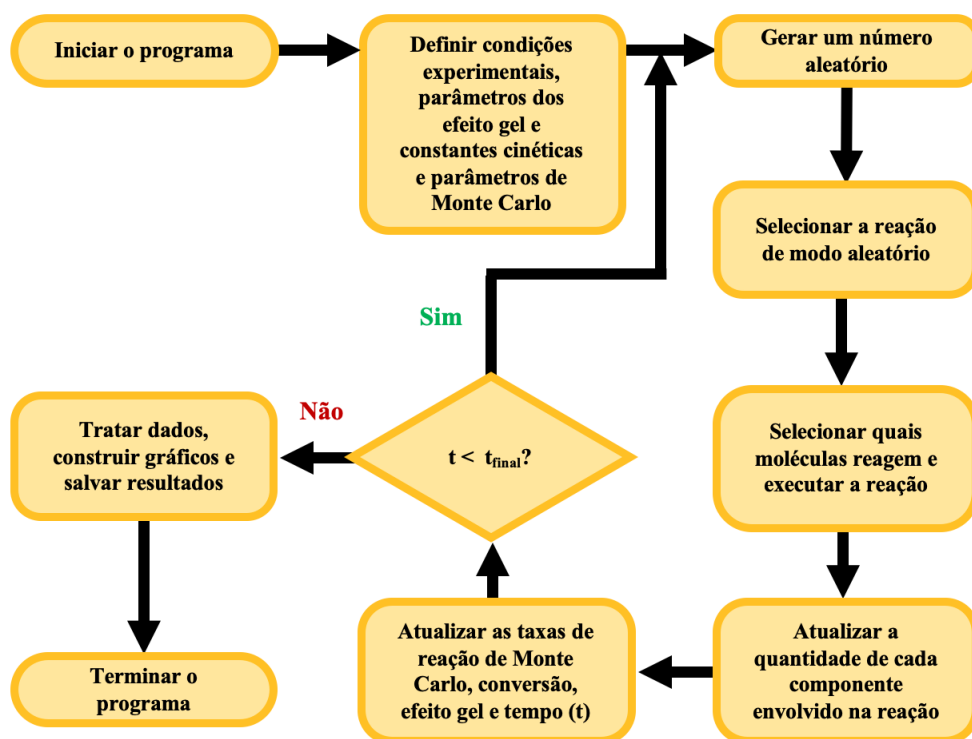


Figura 17: Algoritmo do método de Monte Carlo.

### 3.4 Copolimerização do Estireno e DVB

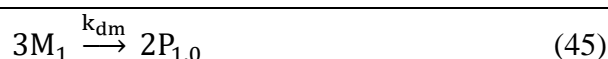
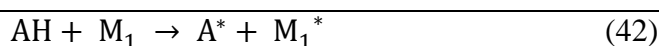
Esta seção é dedicada ao desenvolvimento do Método de Monte Carlo para a copolimerização do estireno com divinilbenzeno via radicais livres em solução.

#### 3.4.1 Mecanismo Cinético e Modelo de Monte Carlo

Conforme discutido na seção 3.2.1, o mecanismo cinético da homopolimerização de estireno envolve as etapas de iniciação (térmica e química),

propagação, terminação e transferência de cadeia. Nesta seção, estas etapas são estendidas para descrever a reação de copolimerização.

○ **Iniciação Térmica do Estireno**



em que  $M_1$  representa o monômero estireno e  $P_{1,0}$  representa uma cadeia polimérica viva com centro ativo no grupo funcional vinila presente no monômero  $M_1$  (estireno). O índice 1 significa que esta cadeia possui uma unidade do monômero  $M_1$  e o índice 0 indica a ausência de unidades do monômero  $M_2$ .

○ **Iniciação Química (TBEC)**

No caso da copolimerização, uma etapa elementar adicional é incluída no mecanismo cinético, uma vez que o radical primário obtido pela decomposição do iniciador também pode reagir por adição com a molécula de divinilbenzeno formando uma espécie polimérica viva com tamanho de cadeia igual a um. Esta reação é representada pela Equação (48):



em que  $M_2$  representa o monômero de divinilbenzeno e  $Q_{0,1}$  representa uma cadeia polimérica viva com centro ativo no grupo funcional vinila presente no monômero  $M_2$  (divinilbenzeno). O índice 0 significa que esta cadeia não possui unidades do

monômero  $M_1$ , enquanto o índice 1 indica que ela possui uma unidade do monômero  $M_2$ .

### ○ Propagação

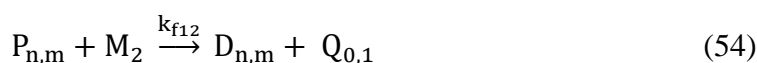
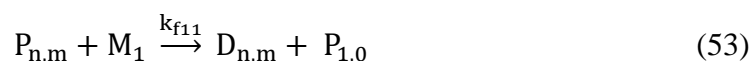
No caso da copolimerização, reações elementares envolvendo a propagação cruzada entre as espécies  $P$  e  $Q$  e os respectivos monômeros, bem como a reação de propagação entre a espécie  $Q$  e o divinilbenzeno devem ser incluídas no mecanismo cinético, conforme descrito pelas Equações (50)-(52):



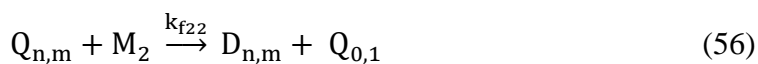
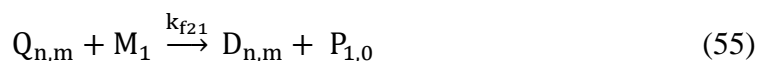
O índice  $n$  significa a quantidade de unidades do monômero  $M_1$  e o índice  $m$  as unidades do monômero  $M_2$  na cadeia.  $P_{n,m}$  representa uma cadeia polimérica viva com centro ativo em um monômero  $M_1$ , e  $Q_{n,m}$  representa uma cadeia polimérica viva com centro ativo em um monômero  $M_2$ .

### ○ Transferência para o monômero

No sistema da copolimerização as reações de transferência de cadeia para o divinilbenzeno também devem ser incluídas, em decorrência da similaridade estrutural deste monômero com o estireno. Portanto, etapas elementares envolvendo a transferência cruzada entre as espécies  $P$  e  $Q$  e os monômeros, bem como transferência de cadeia entre a espécie  $Q$  e o DVB devem ser incluídas no mecanismo cinético, conforme pode ser observado nas Equações (54)-(56):



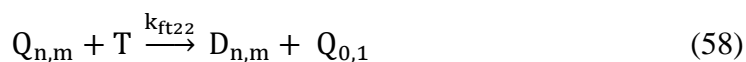
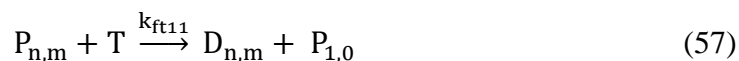




em que  $D_{n,m}$  representa uma cadeia polimérica dormente com  $n$  unidades do monômero  $M_1$  e  $m$  unidades do monômero  $M_2$  na cadeia.

#### ○ **Transferência para impureza**

Devido à presença de impurezas, a reação de transferência de cadeia entre a espécie polimérica viva  $Q$  e a impureza  $T$  deve ser incluída no mecanismo cinético, conforme pode ser observado na Equação (58):



#### ○ **Terminação por combinação**

No sistema de copolimerização, reações elementares de terminação cruzada, bem como a terminação entre duas espécies poliméricas  $Q$  de diferentes tamanhos de cadeia devem ser incluídas no mecanismo cinético, conforme pode ser observado nas Equações (60) e (61):



#### ○ **Reincorporação**

As reações de reincorporação da dupla ligação pendente da cadeia polimérica dormente foram consideradas neste trabalho conforme proposto por Oechsler (2016) para reação que gera a reticulação do copolímero de estireno e

divinilbenzeno. A depender da concentração de DVB no sistema, as reações de ligação cruzada podem estar presentes inclusive nos tempos iniciais da polimerização e afetar os dados de massas molares médias. As reações de reincorporação são apresentadas nas Equações (62) e (63) e na Figura 18 com indicação das duplas pendentes das cadeias dormentes circuladas de vermelho:

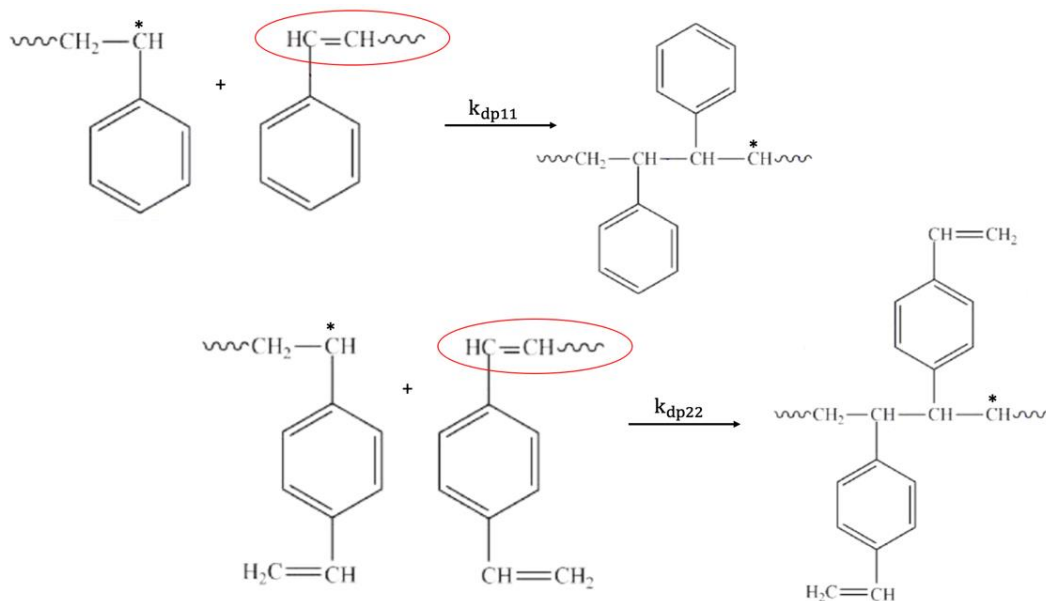
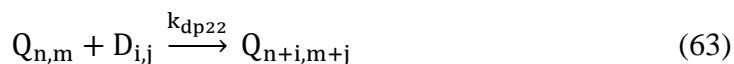


Figura 18: Representação das reações de reincorporação da dupla pendente das cadeias dormentes entre cadeias poliméricas na reação de copolimerização de estireno e DVB (Adaptado de Oechsler, 2016)

A partir da definição do mecanismo cinético, as correspondentes equações para o número de combinações possíveis entre as moléculas de cada reação elementar, as constantes microscópicas ou de Monte Carlo e por fim as taxas de reação de Monte Carlo são apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Número de combinações possíveis entre moléculas e constantes microscópicas para copolimerização do estireno com divinilbenzeno

Reação	Número de combinações	Constante de MC
$3M_1 \xrightarrow{k_{dm}} 2P_{1,0}$	$N_C = \frac{n_{M_1}^3}{6}$	$k_{dm}^{MC} = \frac{6k_{dm}}{V^2 N_A^2}$
$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$	$N_C = n_I$	$k_d^{MC} = k_d$
$R^* + M_1 \xrightarrow{k_1} P_{1,0}$	$N_C = n_R n_{M_1}$	$k_1^{MC} = \frac{k_1}{V N_A}$
$R^* + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}$	$N_C = n_R n_{M_2}$	$k_2^{MC} = \frac{k_2}{V N_A}$
$P_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P_{n+1,m}$	$N_C = n_P n_{M_1}$	$k_{11}^{MC} = \frac{k_{11}}{V N_A}$
$P_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} Q_{n,m+1}$	$N_C = n_P n_{M_2}$	$k_{12}^{MC} = \frac{k_{12}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P_{n+1,m}$	$N_C = n_Q n_{M_1}$	$k_{21}^{MC} = \frac{k_{21}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} Q_{n,m+1}$	$N_C = n_Q n_{M_2}$	$k_{22}^{MC} = \frac{k_{22}}{V N_A}$
$P_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{f11}} D_{n,m} + P_{1,0}$	$N_C = n_P n_{M_1}$	$k_{f11}^{MC} = \frac{k_{f11}}{V N_A}$
$P_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{f12}} D_{n,m} + Q_{0,1}$	$N_C = n_P n_{M_2}$	$k_{f12}^{MC} = \frac{k_{f12}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{f21}} D_{n,m} + P_{1,0}$	$N_C = n_Q n_{M_1}$	$k_{f21}^{MC} = \frac{k_{f21}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{f22}} D_{n,m} + Q_{0,1}$	$N_C = n_Q n_{M_2}$	$k_{f22}^{MC} = \frac{k_{f22}}{V N_A}$
$P_{n,m} + T \xrightarrow{k_{ft11}} D_{n,m} + P_{1,0}$	$N_C = n_P n_T$	$k_{ft11}^{MC} = \frac{k_{ft11}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + T \xrightarrow{k_{ft22}} D_{n,m} + Q_{0,1}$	$N_C = n_Q n_T$	$k_{ft22}^{MC} = \frac{k_{ft22}}{V N_A}$
$P_{n,m} + P_{i,j} \xrightarrow{k_{tc11}} D_{n+i,m+j}$	$N_C = \frac{n_P^2}{4}$	$k_{tc11}^{MC} = \frac{2k_{tc11}}{V N_A}$
$P_{n,m} + Q_{i,j} \xrightarrow{k_{tc12}} D_{n+i,m+j}$	$N_C = n_P n_Q$	$k_{tc12}^{MC} = \frac{k_{tc12}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + Q_{i,j} \xrightarrow{k_{tc22}} D_{n+i,m+j}$	$N_C = \frac{n_Q^2}{4}$	$k_{tc22}^{MC} = \frac{2k_{tc22}}{V N_A}$
$P_{n,m} + D_{i,j} \xrightarrow{k_{dp11}} P_{n+i,m+j}$	$N_C = n_P n_D$	$k_{dp11}^{MC} = \frac{k_{dp11}}{V N_A}$
$Q_{n,m} + D_{i,j} \xrightarrow{k_{dp22}} Q_{n+i,m+j}$	$N_C = n_Q n_D$	$k_{dp22}^{MC} = \frac{k_{dp22}}{V N_A}$

Tabela 4: Taxas de reação de Monte Carlo para a copolimerização do estireno com divinilbenzeno.

Reação	Taxa de reação de MC
$3M_1 \xrightarrow{k_{dm}} 2P_{1,0}$	$R_{dm} = \frac{1}{6}k_{dm}^{MC}n_{M_1}(n_{M_1} - 1)(n_{M_1} - 2)$
$I \xrightarrow{k_d} 2R^*$	$R_d = 2k_d^{MC}n_I$
$R^* + M_1 \xrightarrow{k_1} P_{1,0}$	$R_1 = k_1^{MC}n_Rn_{M_1}$
$R^* + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}$	$R_2 = k_2^{MC}n_Rn_{M_2}$
$P_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P_{n+1,m}$	$R_{11} = k_{11}^{MC}n_Pn_{M_1}$
$P_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{12}} Q_{n,m+1}$	$R_{12} = k_{12}^{MC}n_Pn_{M_2}$
$Q_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P_{n+1,m}$	$R_{21} = k_{21}^{MC}n_Qn_{M_1}$
$Q_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{22}} Q_{n,m+1}$	$R_{22} = k_{22}^{MC}n_Qn_{M_2}$
$P_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{f11}} D_{n,m} + P_{1,0}$	$R_{f11} = k_{f11}^{MC}n_Pn_{M_1}$
$P_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{f12}} D_{n,m} + Q_{0,1}$	$R_{f12} = k_{f12}^{MC}n_Pn_{M_2}$
$Q_{n,m} + M_1 \xrightarrow{k_{f21}} D_{n,m} + P_{1,0}$	$R_{f21} = k_{f21}^{MC}n_Qn_{M_1}$
$Q_{n,m} + M_2 \xrightarrow{k_{f22}} D_{n,m} + Q_{0,1}$	$R_{f22} = k_{f22}^{MC}n_Qn_{M_2}$
$P_{n,m} + T \xrightarrow{k_{ft11}} D_{n,m} + P_{1,0}$	$R_{ft11} = k_{ft11}^{MC}n_Pn_T$
$Q_{n,m} + T \xrightarrow{k_{ft22}} D_{n,m} + Q_{0,1}$	$R_{ft22} = k_{ft22}^{MC}n_Qn_T$
$P_{n,m} + P_{i,j} \xrightarrow{k_{tc11}} D_{n+i,m+j}$	$R_{tc11} = \frac{1}{4}k_{tc11}^{MC}n_P(n_P - 1)$
$P_{n,m} + Q_{i,j} \xrightarrow{k_{tc12}} D_{n+i,m+j}$	$R_{tc12} = \frac{1}{2}k_{tc12}^{MC}n_Pn_Q$
$Q_{n,m} + Q_{i,j} \xrightarrow{k_{tc22}} D_{n+i,m+j}$	$R_{tc22} = \frac{1}{4}k_{tc22}^{MC}n_Q(n_Q - 1)$
$P_{n,m} + D_{i,j} \xrightarrow{k_{dp11}} P_{n+i,m+j}$	$R_{dp11} = k_{dp11}^{MC}n_Pn_D$
$Q_{n,m} + D_{i,j} \xrightarrow{k_{dp22}} Q_{n+i,m+j}$	$R_{dp22} = k_{dp22}^{MC}n_Qn_D$

### 3.4.2 Parâmetros Cinéticos

Na reação de copolimerização de estireno com divinilbenzeno os valores dos parâmetros cinéticos relativos às reações de homopolimerização do estireno foram apresentados na Tabela 2. Em relação à homopolimerização do DVB são raros os trabalhos que apresentam dados cinéticos para este sistema em particular. Conforme mencionado, isso se deve às dificuldades experimentais de realizar esta polimerização, uma vez que o DVB atua como agente reticulante, ocasionando o aumento de viscosidade do meio reacional devido às diversas ligações cruzadas que ocorrem nesta polimerização. Além disso, a fração gel tende a ser elevada nas reações de polimerização com DVB puro, dificultando a caracterização experimental das propriedades do polímero, bem como a conversão do sistema. Na literatura é possível encontrar somente parâmetros estimados a partir dos dados experimentais da copolimerização com o estireno. Neste trabalho, as constantes cinéticas relativas à homopolimerização do DVB foram assumidas como o dobro do valor das constantes do estireno, uma vez que as estruturas dos monômeros são semelhantes, diferenciando-se apenas pela presença de um grupo vinila adicional no DVB. As constantes cinéticas cruzadas relativas às etapas de propagação, terminação e transferência de cadeia, por sua vez, foram consideradas iguais às do estireno (exceto para terminação por combinação). Para as etapas que envolvem o DVB, as taxas de reação associadas também foram multiplicadas por dois (Oechsler, 2016). As constantes de reincorporação da dupla ligação terminal pendente nas cadeias dormentes foram consideradas iguais às constantes de propagação do estireno e do DVB, respectivamente, conforme trabalho de Oechsler (2016). Contudo, uma análise de sensibilidade das constantes cinéticas de reincorporação será apresentada no Capítulo 4.

### 3.4.3 Algoritmo Computacional

O Método de Monte Carlo foi também aplicado para a simulação das distribuições de massas molares no sistema de copolimerização de estireno e DVB. Neste caso, o algoritmo da homopolimerização deve ser estendido a partir da adição do segundo monômero (DVB), bem como as etapas elementares adicionais

presentes no mecanismo cinético. O programa é inicializado em  $t=0$  a partir da especificação das seguintes variáveis de entrada:

- Tamanho do volume de controle, em L;
- Temperatura da reação, em K;
- Tempo de reação, em min;
- Constantes de taxa de reação experimentais,  $k_{dm}$ ,  $k_d$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{22}$ ,  $k_{f11}$ ,  $k_{f12}$ ,  $k_{f21}$ ,  $k_{f22}$ ,  $k_{fi11}$ ,  $k_{fi12}$ ,  $k_{tc11}$ ,  $k_{tc12}$ ,  $k_{tc22}$ ,  $k_{dp11}$  e  $k_{dp22}$ , conforme Tabela 4;
- Parâmetro da correlação de efeito gel, conforme item 3.1 deste trabalho;
- Concentração de iniciador TBEC,  $[I]$ , em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- Concentração de monômero estireno,  $[M_1]$ , em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- Concentração de monômero DVB,  $[M_2]$ , em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;
- Eficiência do iniciador (TBEC),  $f$ .

As etapas para o desenvolvimento do programa em Monte Carlo foram as mesmas apresentadas na homopolimerização no item 3.2.3 e o raciocínio considerado para cada reação do sistema está apresentado no Apêndice 3. Para a reação de reincorporação foram utilizadas as premissas de que um polímero vivo com mais de 50 reincorporações não irá mais reincorporar devido ao impedimento estérico da cadeia e que o polímero morto só pode ser reincorporado caso possua ao menos uma unidade do monômero DVB em sua cadeia.

Por fim, assim como na homopolimerização devem ser considerados os passos apresentados no esquema da Figura 17.

## 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Resumo:** Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões obtidos a partir da simulação de Monte Carlo para conversão e as distribuições de massa molar com separação da fração solúvel e gel no caso da copolimerização, em comparação aos dados experimentais para estas propriedades em reações de homopolimerização do estireno e copolimerização do estireno com divinilbenzeno.

## 4.1 Homopolimerização

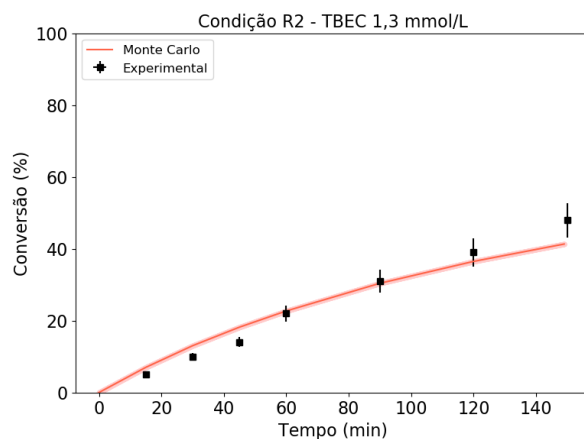
As simulações empregando o modelo de Monte Carlo implementado para a homopolimerização do estireno foram avaliadas em duas diferentes condições experimentais que são apresentadas na Tabela 5. Essas condições foram escolhidas devido a possibilidade de utilizar os dados experimentais do trabalho de Pereira (2012), e permitem avaliar a polimerização de estireno com o efeito da adição do iniciador ao meio reacional.

Tabela 5: Condições experimentais para homopolimerização do estireno

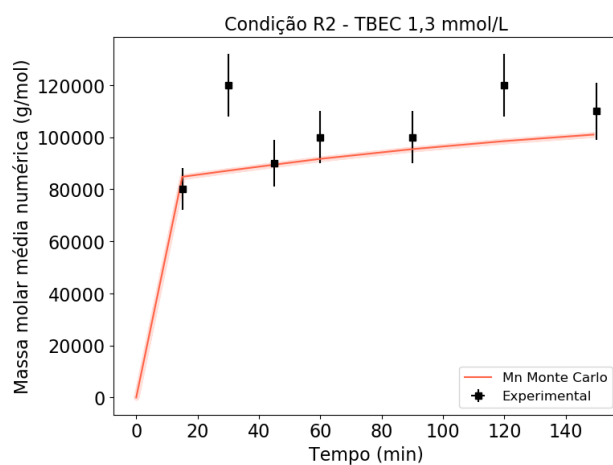
<b>Reação</b>	<b>Monômero (mol/L)</b>	<b>Iniciador – TBEC (mmol/L)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
R2	7,4	1,3	120
R3	7,4	2,5	120

Para as condições R2 e R3, realizadas na presença do iniciador TBEC, os dados experimentais do trabalho de Pereira (2012) foram utilizados para efeitos de comparação e validação do modelo. Como não foram apresentadas réplicas para os dados experimentais, o erro experimental para os dados de conversão e massa molar foi assumido como 10 % do valor medido, conforme experiência da equipe do laboratório.

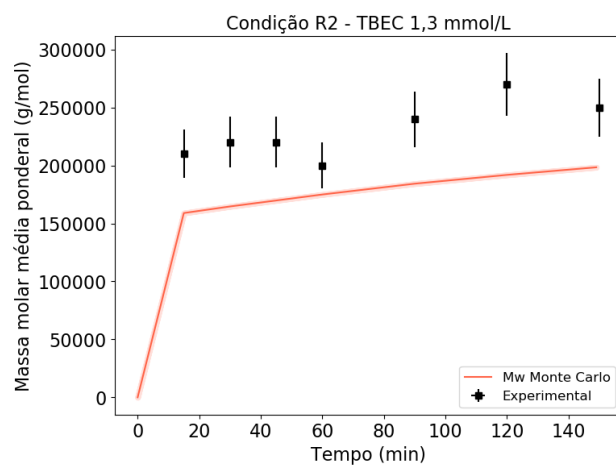
Na Figura 19, são apresentados os dados de predição do modelo utilizando o método de Monte Carlo para condição R2 em comparação aos dados experimentais.



(a)



(b)



(c)

Figura 19: Predições do modelo matemático através do método de Monte Carlo e resultados experimentais para condição R2: a) Conversão; b) Massa molar média numérica; c) Massa molar média ponderal.



Como pode ser observado o modelo conseguiu descrever com sucesso os dados experimentais de conversão. Já para a massa molar média numérica ( $M_n$ ) foram obtidos valores próximos e próximo do erro experimental considerado. Todavia, quando os dados de massa molar média ponderal ( $M_w$ ) são analisados, percebe-se que o modelo não conseguiu descrever os dados experimentais dentro do intervalo de confiança considerado. Como esta informação não é conhecida a priori, é possível que a incerteza experimental seja maior do que a considerada. Além disso, conforme literatura, sabe-se que o índice de polidispersão do poliestireno se encontra na faixa de 2 a 4. Deste modo, pode-se considerar que o valor de IP predito está no limite inferior da faixa, como pode ser visto na Figura 20. Portanto, as simulações do modelo de MC para esta propriedade estão dentro da faixa prevista na literatura. (Lenzi *et al.*, 2004)

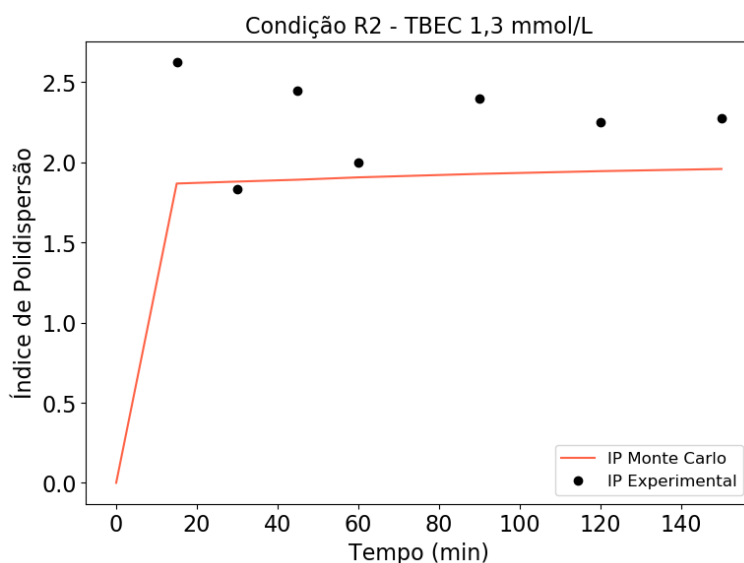


Figura 20: Índice de Polidispersão para condição R2

A distribuição de massas molares simulada pelo modelo de Monte Carlo para a condição R2 é apresentada na Figura 21. É possível observar que o resultado predito apresenta excelente ajuste em comparação com os dados obtidos experimentalmente. Particularmente, as curvas de distribuição de massa molar são monomodais em decorrência da ausência de reações de ramificação ou reticulação nesta condição particular.

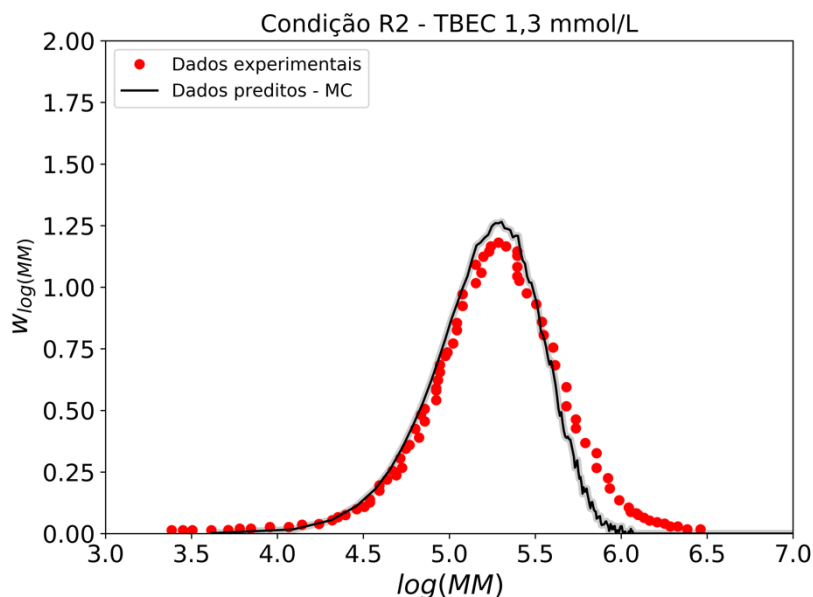
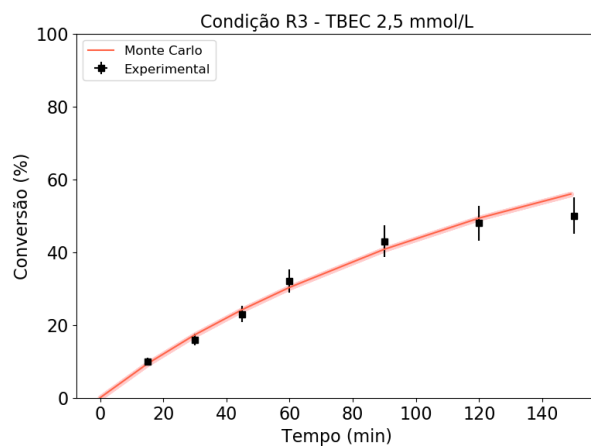


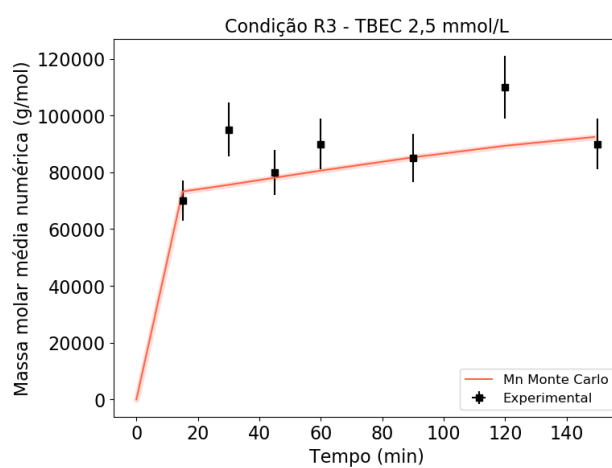
Figura 21: Distribuição de massa molar para condição R2

Por último, os dados simulados com o método de Monte Carlo para a condição R3 e a respectiva comparação aos dados experimentais são apresentados na Figura 22.

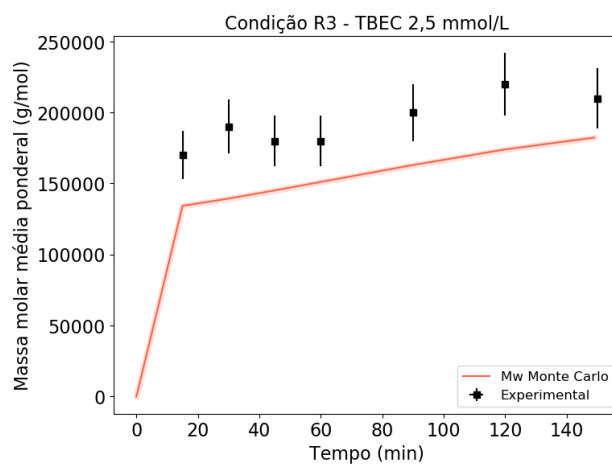
Como pode ser observado, o desempenho do modelo foi similar ao obtido na condição R2. Novamente, o modelo de MC foi capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento experimental dos dados de conversão e massa molar média numérica ( $M_n$ ) dentro da incerteza experimental considerada de 10 %. No entanto, o modelo não consegue descrever os resultados experimentais da massa molar média ponderal ( $M_w$ ). Apesar dos dados simulados apresentarem a mesma tendência, os valores foram menores que os dados experimentais. A mesma justificativa apresentada na condição R2 pode ser aplicada para explicar esta diferença na condição R3. Como pode ser visto na Figura 23, os valores preditos pelo modelo de MC para o índice de polidispersão foram muito próximo a dois, enquanto o resultado experimental apresenta valores acima de dois.



(a)



(b)



(c)

Figura 22: Predições do modelo matemático através do método de Monte Carlo e resultados experimentais para condição R3: a) Conversão; b) Massa molar média numérica; c) Massa molar média ponderal.

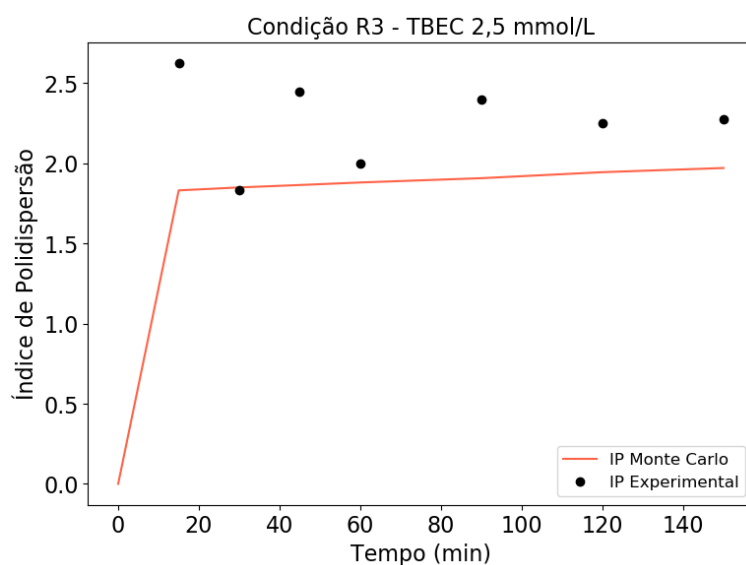


Figura 23: Índice de Polidispersão para condição R3

Os resultados experimentais e simulados com o modelo de MC para a distribuição de massa molar na condição R3 são apresentados na Figura 24. Assim como na condição R2, o modelo de MC conseguiu descrever satisfatoriamente a curva de distribuição de massa molar experimental.

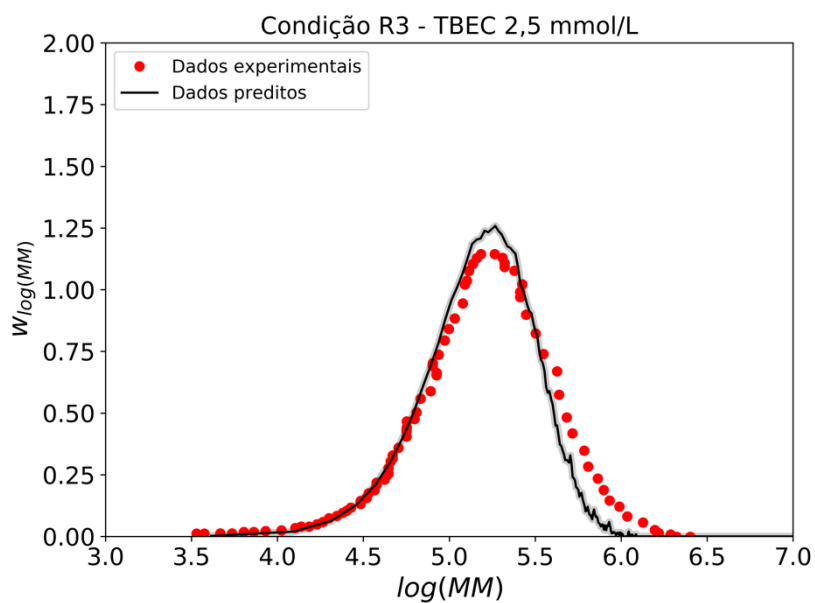


Figura 24: Distribuição de massa molar para condição R3

## 4.2 Copolimerização

Na copolimerização, as simulações foram realizadas considerando a condição experimental apresentada na Tabela 6. Essa condição foi escolhida devido a possibilidade de utilizar os dados experimentais do trabalho de Oechsler (2016).

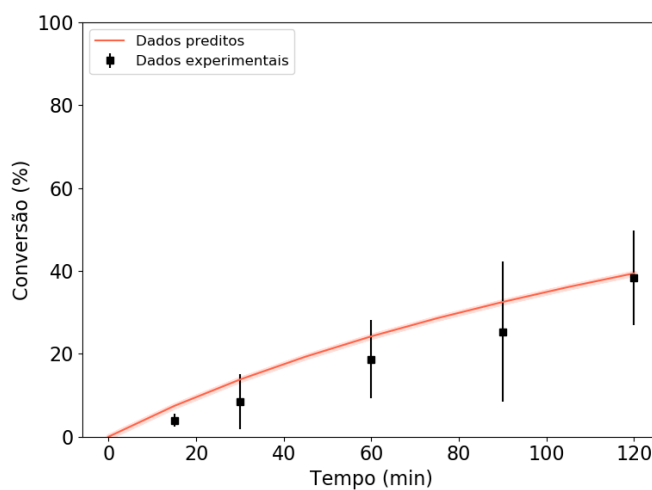
Tabela 6: Condições experimentais para copolimerização do estireno com DVB

Monômero Estireno (mol/L)	Monômero DVB (mmol/L)	Iniciador – TBEC (mmol/L)	Temperatura (°C)
8,7	3,4	1,2	120

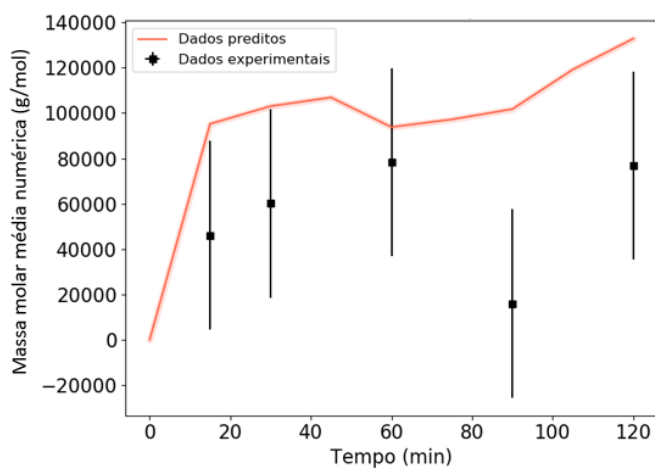
Para obter os resultados da copolimerização, inicialmente foi preciso realizar uma análise de sensibilidade nas constantes de reincorporação  $k_{dp11}$  e  $k_{dp22}$ , pois os valores destas constantes não estão consolidados na literatura. Oechsler (2016) em seu trabalho considerou que a constante de reincorporação é igual a constante de propagação multiplicado por um fator de correção. Então, partindo-se desta premissa foi realizada a análise de sensibilidade para o valor da constante de reincorporação com o modelo de Monte Carlo.

Na Figura 25, são apresentados os resultados de conversão, massas molares médias e distribuição de massas molares obtidos a partir da simulação de Monte Carlo, admitindo-se que as constantes de reincorporação são iguais às constantes de propagação da homopolimerização de estireno e DVB ( $k_{dp11} = k_{11}$  e  $k_{dp22} = k_{22}$ ). Pode-se notar que nesta condição, os valores simulados para a conversão foram próximos aos dados experimentais, enquanto as massas molares médias simuladas apresentam resultados dentro do erro experimental até 90 min de reação, apresentando após este tempo um aumento pronunciado. Este comportamento pode ser explicado devido à presença do DVB que propiciou um aumento significativo das reações de ligação cruzada. Quanto ao quarto gráfico, Figura 25.d), que representa a distribuição de massa molar, é possível observar que a curva simulada não foi capaz de descrever a bimodalidade presente na curva experimental. Esta curva bimodal, conforme discutido em Odian (2004), indica que no sistema podem existir diferentes espécies propagando, como a propagação com os dois tipos de monômeros diferentes e as cadeias mortas com as duplas pendentes sendo reincorporadas. Desta forma, a segunda moda pode estar presente pelas cadeias ramificadas e/ou reticuladas que apresentam alta massa molar formadas ao longo

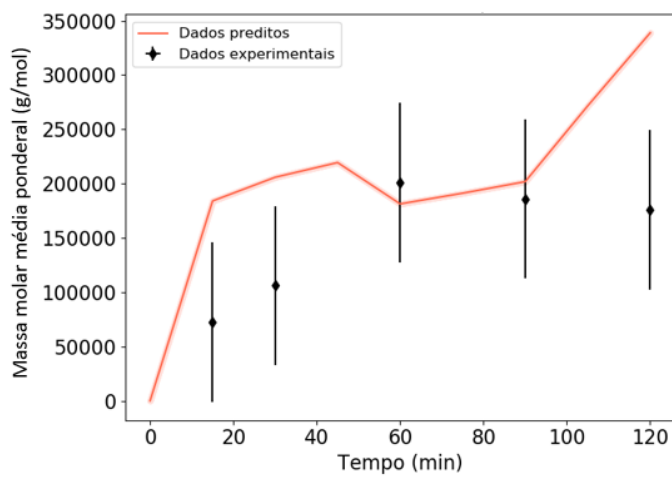
da reação, fazendo com que a mistura seja suficientemente diferente para serem detectadas na cromatografia de permeação em gel. Os sistemas que apresentam curvas bimodais são bem conhecidos na literatura devido suas ligações cruzadas. Para o sistema de estireno com DVB, Tobita *et al.* (2001) demonstrou evidências experimentais da existência da segunda moda na curva de distribuição de massas molares para a reação produzida em emulsão.



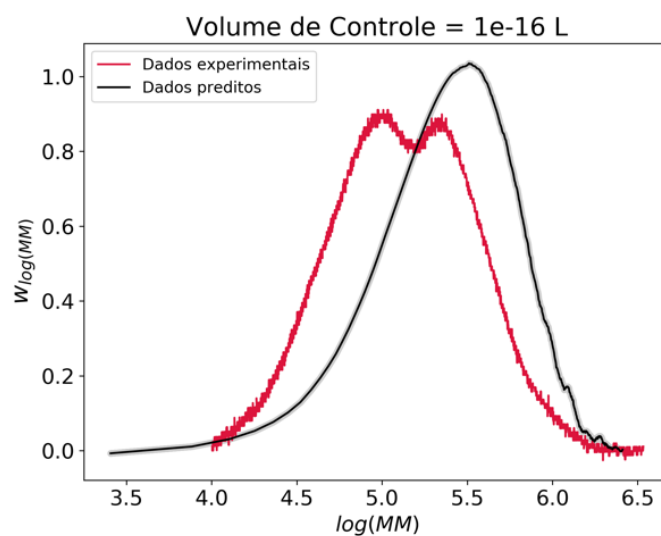
(a)



(b)



(c)

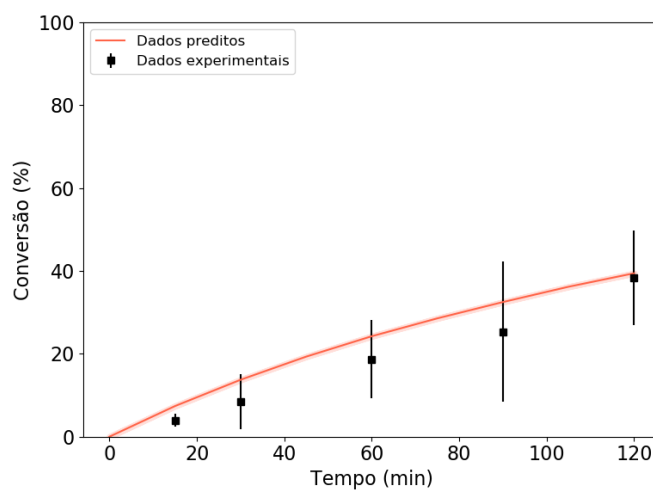


(d)

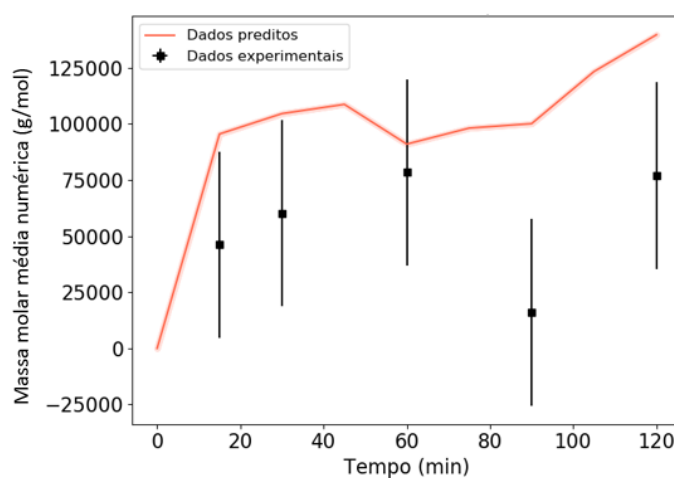
Figura 25: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = k_{11}$  e  $k_{dp22} = k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, (d) Distribuição de Massas Molares.

Como não foi possível simular a bimodalidade característica da curva de distribuição de massa molar desta reação, foram realizadas simulações em que a constante de reincorporação foi multiplicada por um fator de correção com o objetivo de analisar seu efeito nos resultados simulados. Para este propósito, as constantes  $k_{dp11}$  e  $k_{dp22}$  foram assumidas como equivalentes a constante de propagação multiplicadas por 1,2 ( $k_{dp11} = 1,2k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,2k_{22}$ ). Na Figura 26, é possível encontrar este resultado. A conversão e as massas molares médias permaneceram com o mesmo comportamento, exceto pela observação de um aumento ainda mais pronunciado nas massas molares médias após 90 min. Em

relação à distribuição de massas molares, os resultados simulados ainda não apresentaram a bimodalidade esperada. Então, o fator de correção da constante de reincorporação foi elevado para 1,5, e os respectivos resultados são apresentados na Figura 27. Os resultados para este caso foram novamente similares aos obtidos para a condição da constante de reincorporação multiplicada pelo fator 1,2, não sendo possível ainda identificar a bimodalidade na curva simulada.

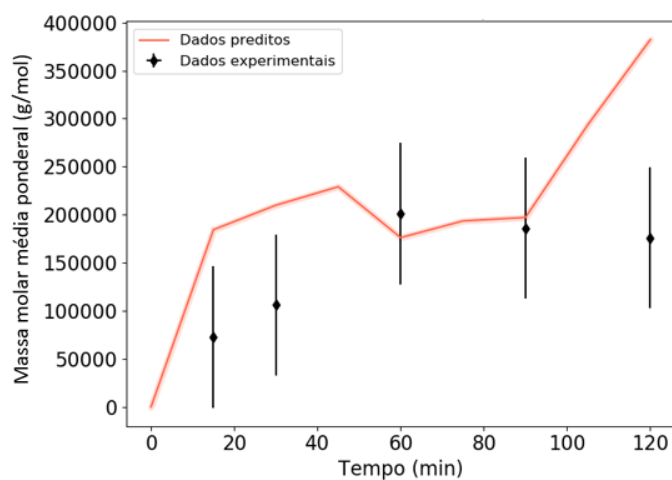


(a)

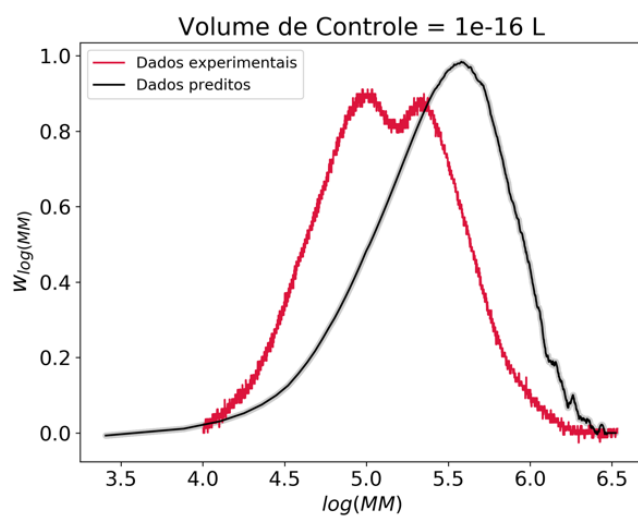


(b)



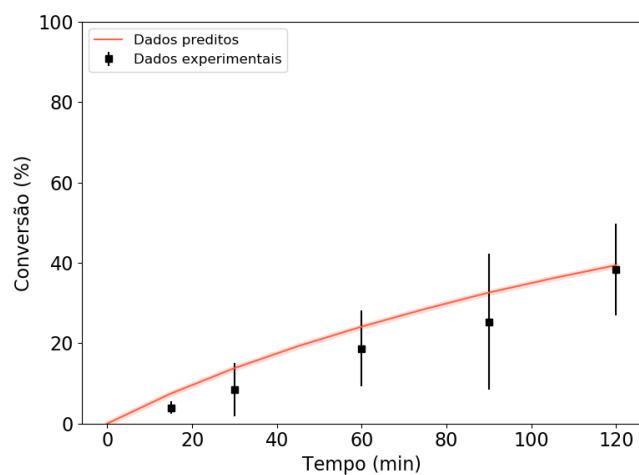


(c)

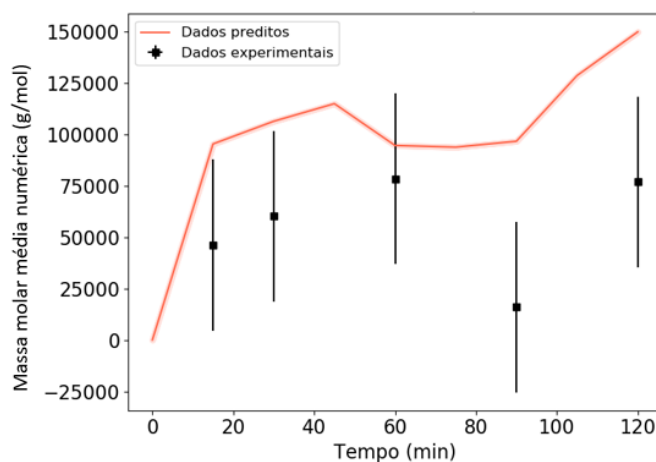


(d)

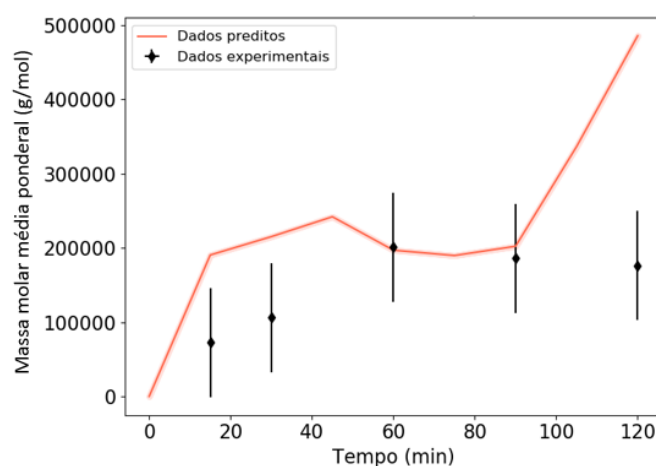
Figura 26: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,2k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,2k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares.



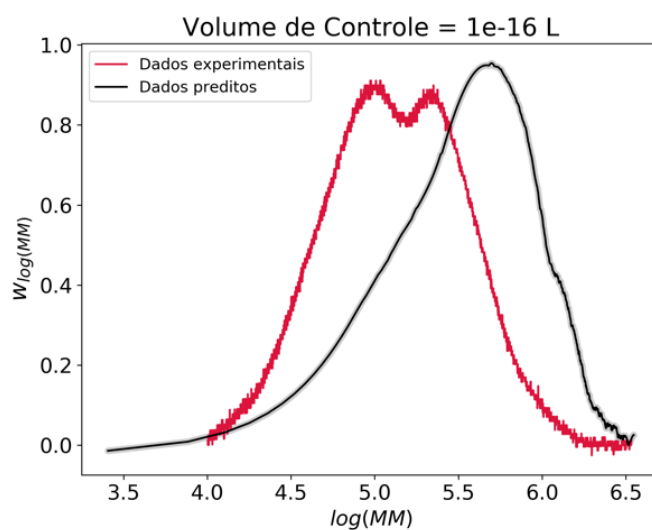
(a)



(b)



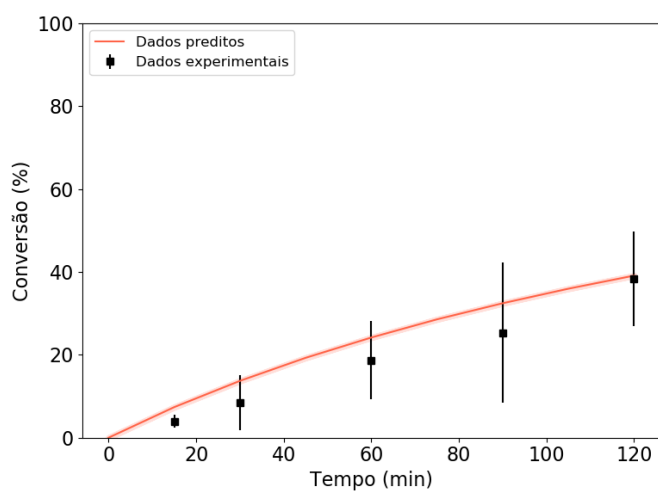
(c)



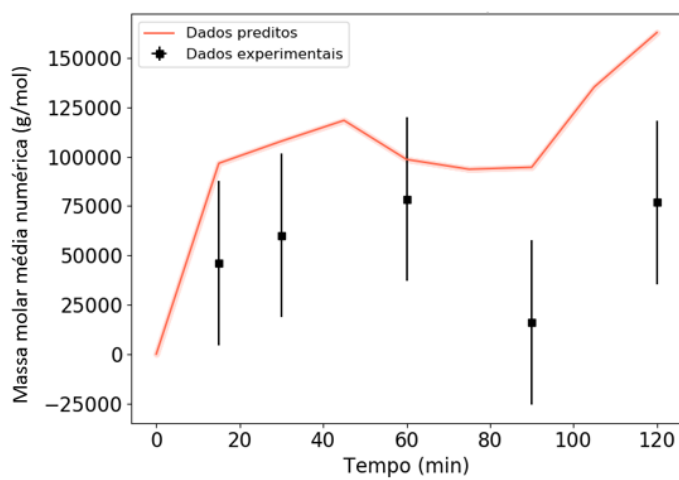
(d)

Figura 27: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,5k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,5k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares.

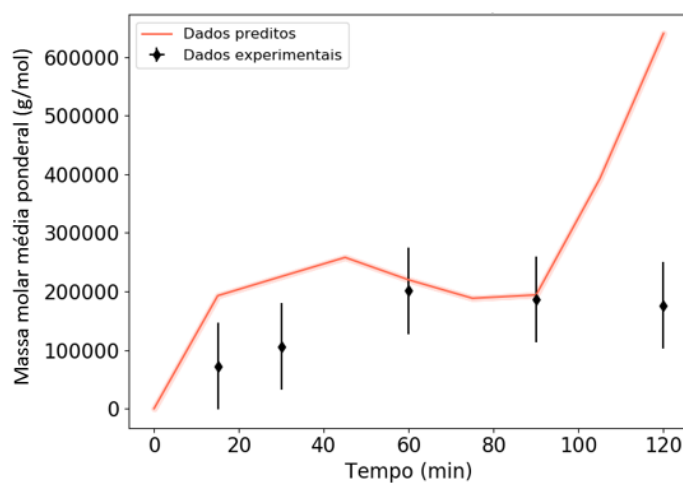
Novas simulações foram realizadas aumentando-se este fator de correção na constante de reincorporação em intervalos de 0,05, até que em 1,8 foi possível identificar a presença de bimodalidade na curva predita. Estes resultados são apresentados na Figura 28.



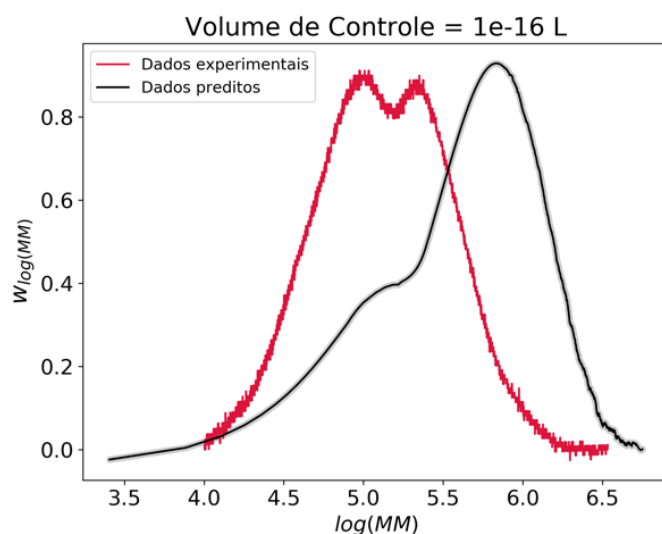
(a)



(b)



(c)



(d)

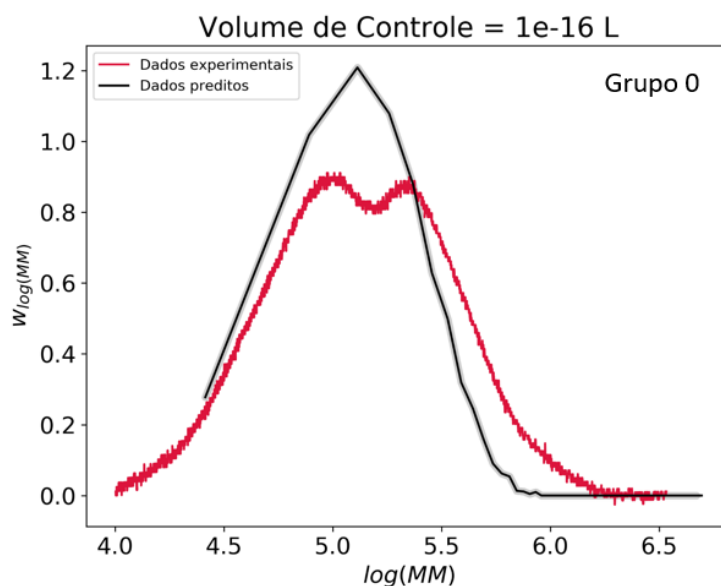
Figura 28: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,8k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,8k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares.

Apesar da suave detecção da bimodalidade, a curva simulada ainda apresentou um desvio significativo em comparação aos dados experimentais. Entretanto, é importante salientar que as amostras que são submetidas à determinação de massa molar pela técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC) passam por uma etapa de condicionamento prévio. Este condicionamento envolve a solubilização do polímero em solvente como o tetrahydrofurano (THF), seguido pela homogeneização da amostra por 24 h com o intuito de solubilizar as cadeias poliméricas. As amostras são ainda filtradas antes de serem injetadas na coluna. Este protocolo é realizado para garantir a dissolução completa das cadeias poliméricas e separar a fração gel do copolímero reticulado, evitando-se assim

problemas de entupimento da coluna cromatográfica devido à injeção de amostras com gel. Neste caso, os resultados de distribuição de massa molar obtidos pelo GPC são inerentes a fração solúvel do polímero em THF. Portanto, os desvios elevados entre os dados simulados e experimentais são decorrentes da presença da fração gel, constituída essencialmente por cadeias poliméricas de elevado tamanho (Aguilar, 2013; Santos, 2015; Oechsler, 2016).

Desta forma, neste trabalho foi utilizado o raciocínio de classificar as cadeias poliméricas formadas em grupos, de forma similar ao método de fracionamento numérico como já foi apresentado. As cadeias formadas foram classificadas em grupos de acordo com o número de reações de ligação cruzada sofridas. Por exemplo, as cadeias lineares pertencem ao grupo zero, a cadeia que sofreu uma reação de reincorporação pertence ao grupo um, a cadeia que sofreu duas reações de reincorporação pertence ao grupo dois e assim sucessivamente.

Na Figura 29, são apresentados os resultados obtidos para a distribuição de massa molar com distinção por grupos, a fim de obter a curva predita mais próxima da curva experimental. A distinção das cadeias poliméricas pelo número de ligações cruzadas permite simular as cadeias que ficaram retidas no filtro devido à insolubilidade no solvente e, portanto, não são injetadas na coluna.



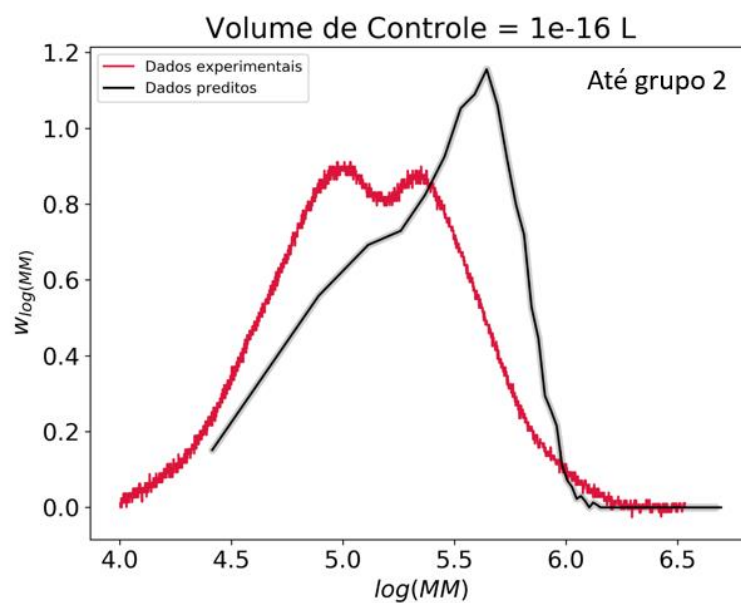
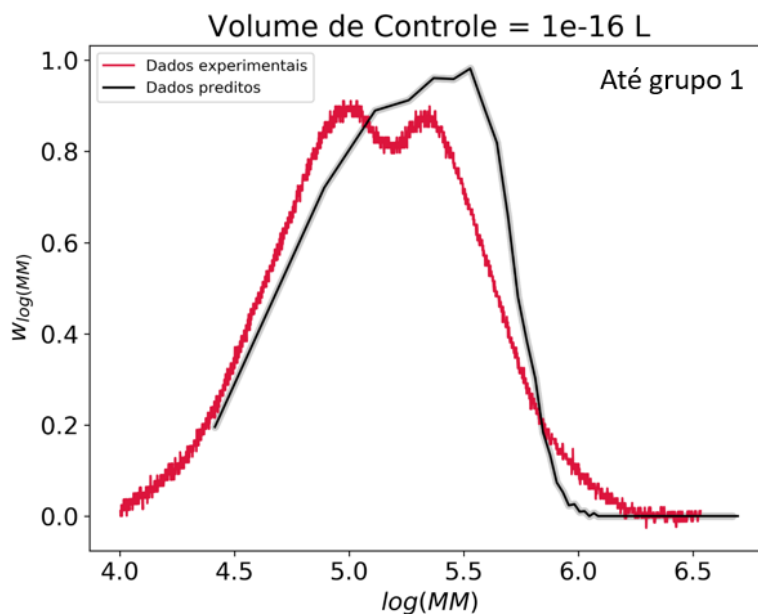


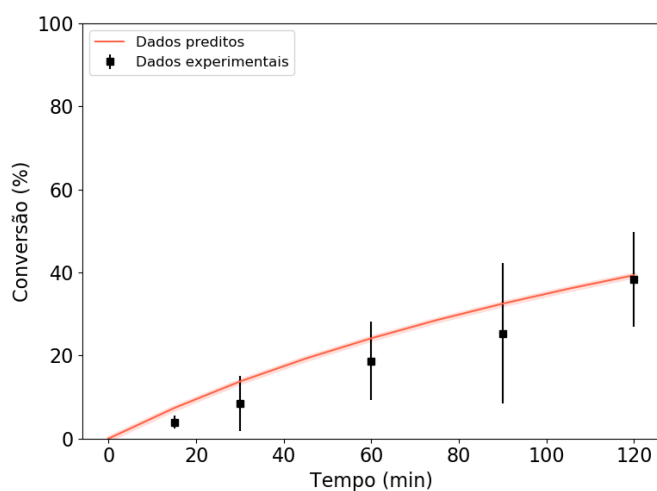
Figura 29: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,8k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,8k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes ao: a) Grupo zero; b) Até o grupo um; c) Até o grupo dois.

Como pode ser observado, apesar da curva simulada apresentar ainda desvios em relação à curva experimental, algumas observações importantes podem ser feitas. A Figura 29.a) ilustra a curva de distribuição de massas molares construída considerando-se que apenas cadeias lineares estão presentes na fração solúvel do polímero. Neste caso, é possível notar que a curva predita possui somente

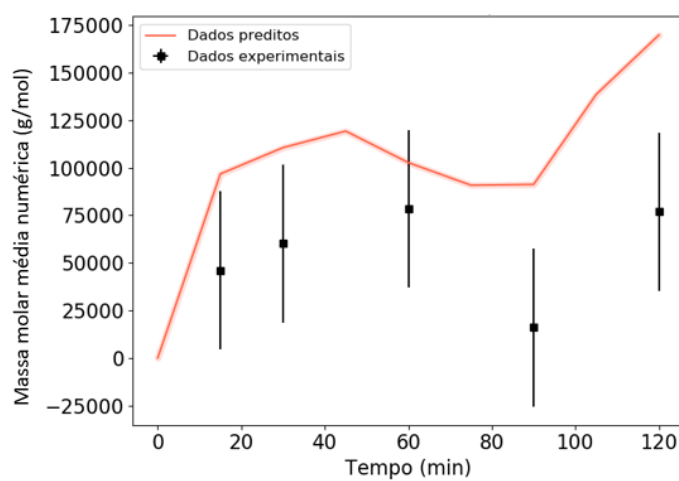
uma moda e apresentou frações em massa acima da curva experimental. Este resultado indica que a fração solúvel também apresenta cadeias poliméricas com ligações cruzadas. A curva simulada de distribuição de massas molares apresentadas na Figura 29.b) ficou mais próxima à curva experimental, validando a informação obtida da literatura que a segunda moda representa as cadeias provenientes das reações de ligação cruzada. Por último, quando cadeias com 2 ligações cruzadas foram contabilizadas na fração solúvel, é possível observar que a distribuição de massas molares foi deslocada para elevados valores e a fração em massa destas cadeias aumentou significativamente. Portanto, este resultado indica que a fração solúvel contém cadeias poliméricas com no máximo uma ligação cruzada.

Com o intuito de se obter uma curva predita que corresponda aos resultados experimentais de forma bem-sucedida, foram simuladas condições em que as constantes de reincorporação foram iguais a constante de propagação multiplicada por fatores de correção de 1,8 a 2,0 com variações de intervalo de 0,01. O melhor resultado obtido foi para o fator igual a 1,9. Estes resultados são apresentados nas Figuras 30 e 31 a seguir.

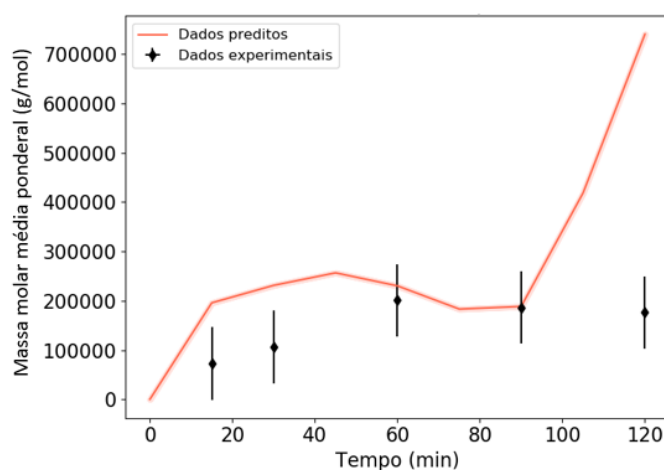
Estes foram considerados os melhores resultados obtidos, sendo possível observar uma curva bimodal predita bem próxima à curva experimental, considerando que as cadeias poliméricas presentes na fração solúvel podem apresentar até uma ligação cruzada, conforme apresentado na Figura 31.b). Na Figura 32, são apresentados os resultados dos grupos com 3 reticulações até 8 reticulações.



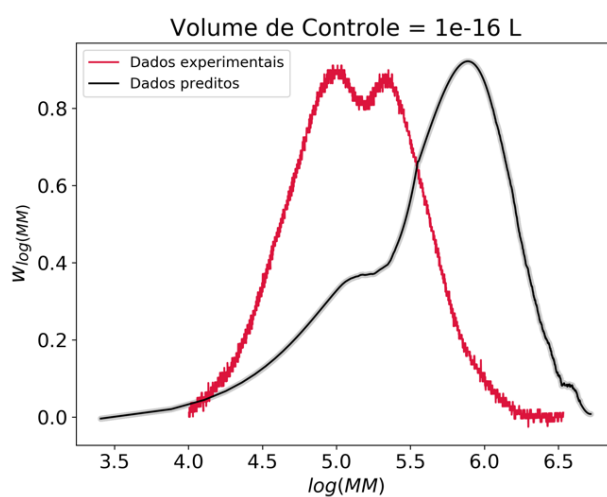
(a)



(b)



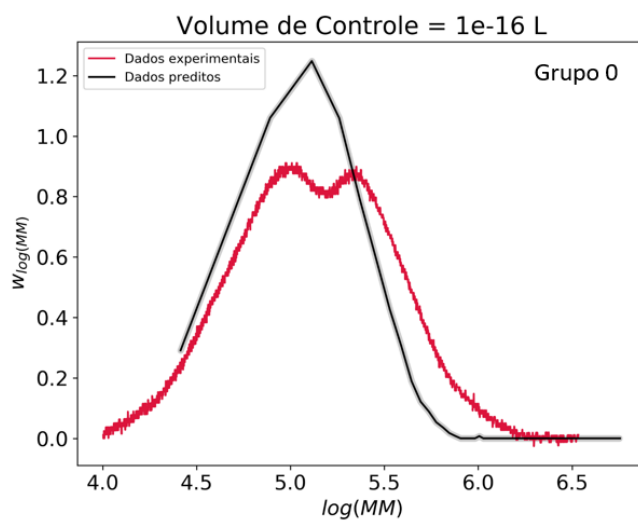
(c)



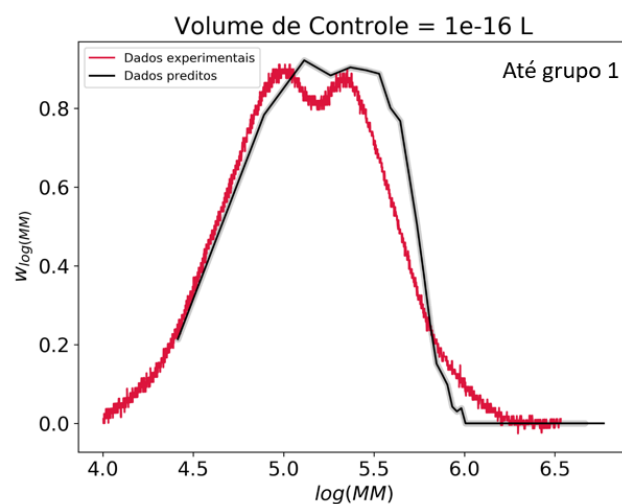
(d)

Figura 30: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares.

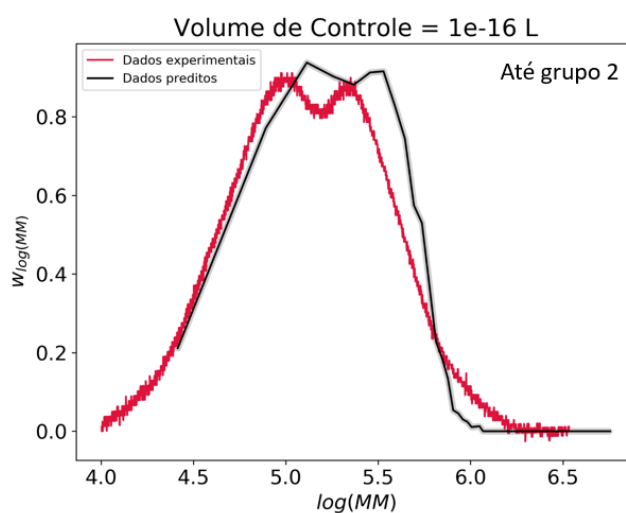




(a)



(b)



(c)

Figura 31: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes ao: a) Grupo zero; b) Até o grupo um; c) Até o grupo dois.

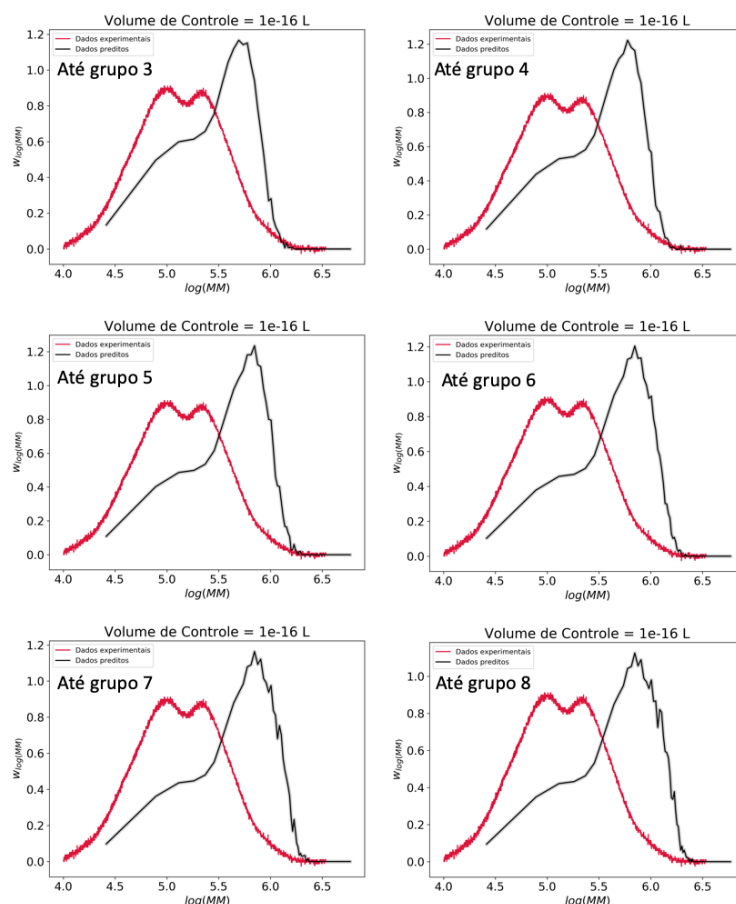
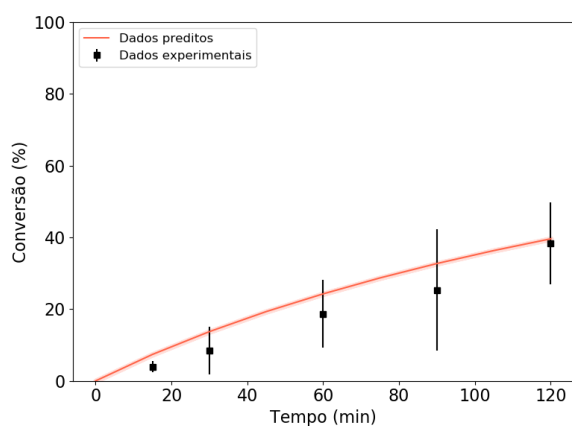
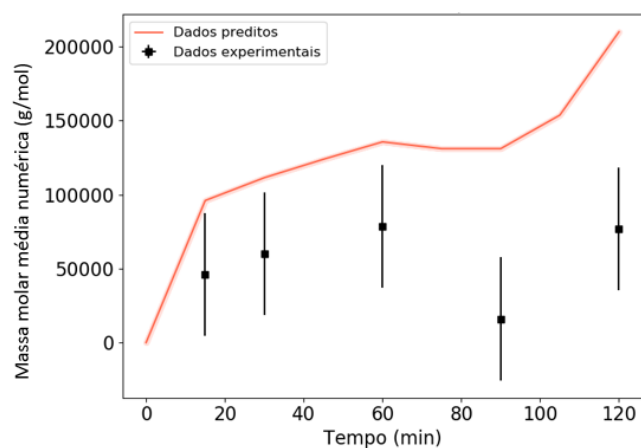


Figura 32: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes aos grupos conforme informado em cada figura.

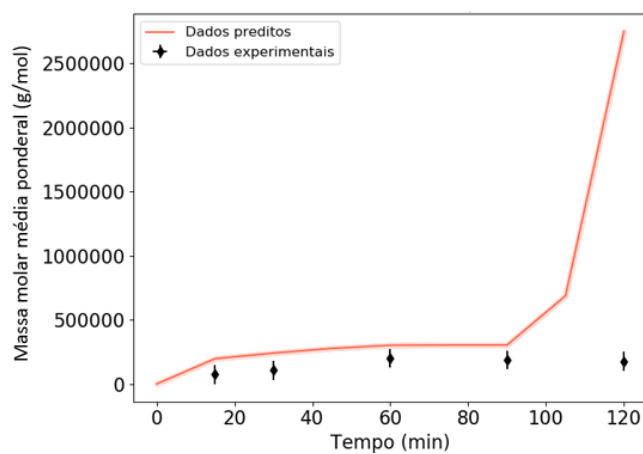
Para garantir que o fator de correção igual a 1,9 é de fato o mais apropriado, também foram realizadas simulações em que os valores do fator de correção para a constante de reincorporação estiveram na faixa entre 1,9 e 2,5. Nas Figuras 33 e 34 são apresentados os resultados para o fator igual a 2,5.



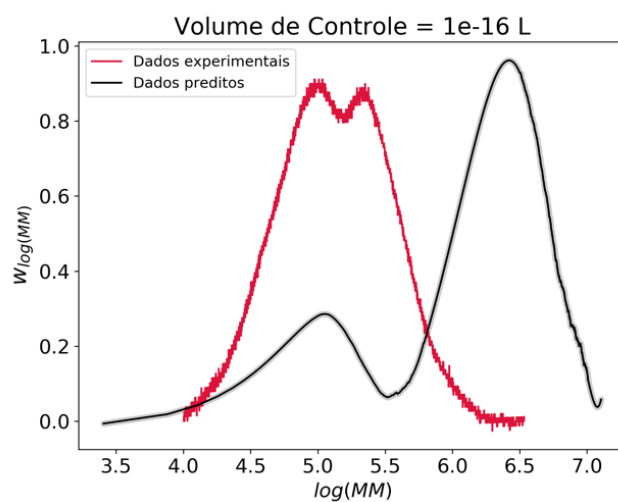
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33: Resultados simulados com o método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 2,5k_{11}$  e  $k_{dp22} = 2,5k_{22}$ ): a) Conversão, b) Massa Molar Média Numérica, c) Massa Molar Média Ponderal, d) Distribuição de Massas Molares.

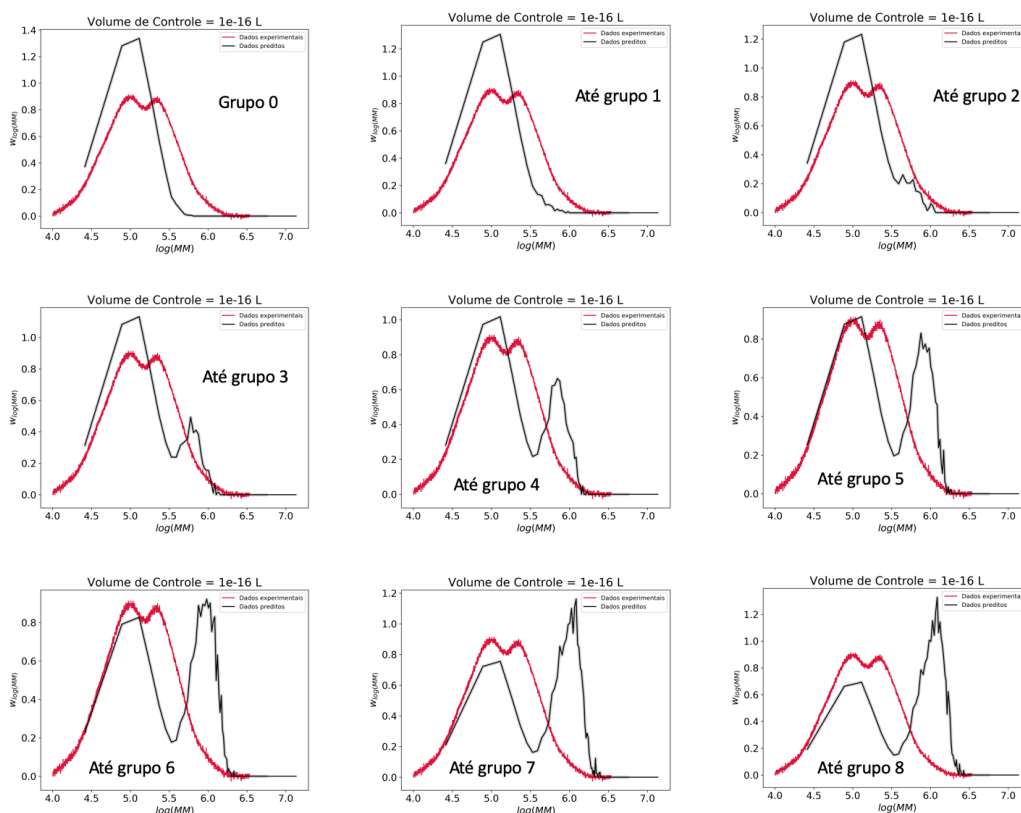
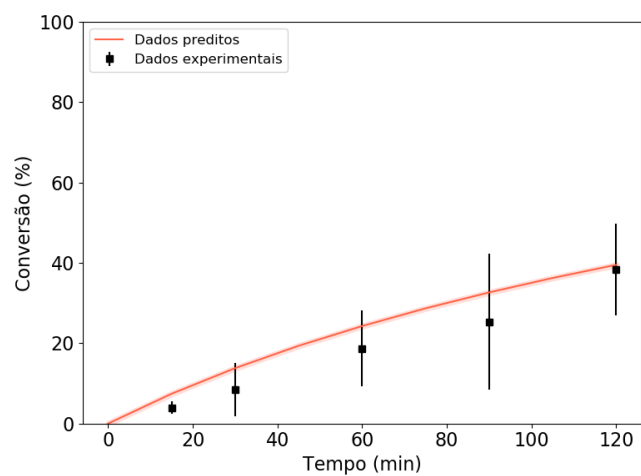


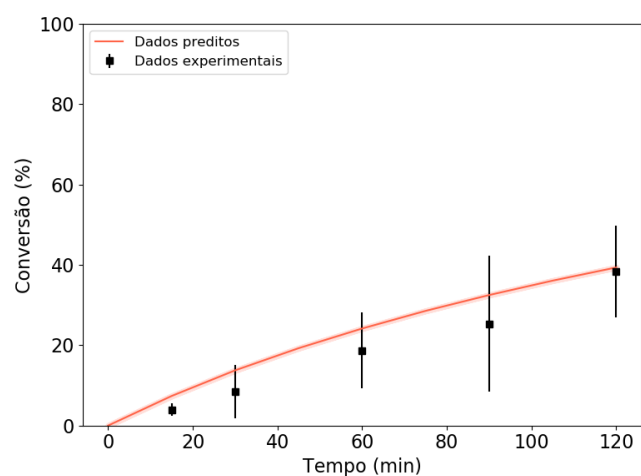
Figura 34: Distribuições de massas molares simuladas com o Método de Monte Carlo ( $k_{dp11} = 2,5k_{11}$  e  $k_{dp22} = 2,5k_{22}$ ) para as cadeias pertencentes aos grupos conforme informado em cada figura.

Como pode ser visto na Figura 34, nenhuma distribuição de massa molar obtida com as restrições por grupo apresenta uma curva predita próxima ao resultado da curva experimental. É possível notar que a primeira moda da curva predita diminui sua amplitude com a adição dos grupos de quantidade de ligações cruzadas, enquanto a segunda moda aumenta, corroborando a informação de que a segunda moda representa as diferentes espécies propagando, devido à reincorporação das cadeias mortas em suas duplas pendentes nas cadeias vivas.

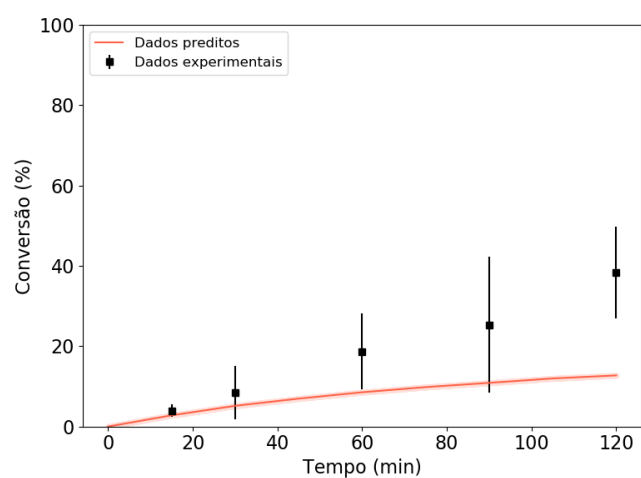
Após a definição do valor da constante de reincorporação ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ), foi averiguado se o volume de controle ( $1 \times 10^{-16}$  L) empregado nas simulações apresentava valores confiáveis, conforme discutido no Capítulo 2, item 2.2.3. Para este propósito, foram feitas simulações também com os volumes de  $1 \times 10^{-15}$  L e  $1 \times 10^{-17}$  L. Estes resultados são apresentados na Figura 35 a 38.



(a)



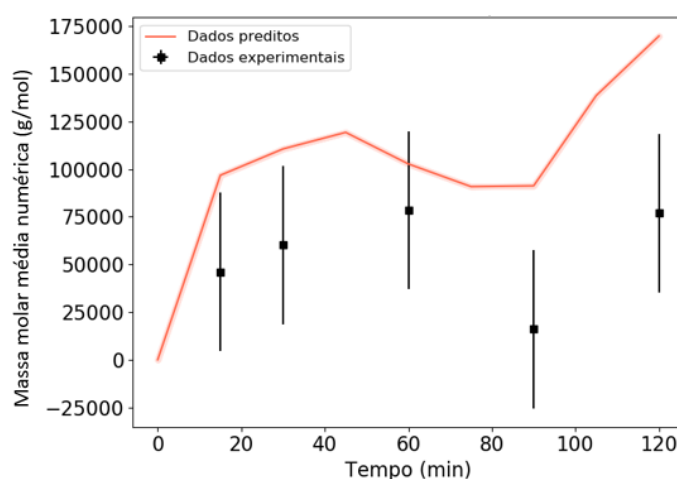
(b)



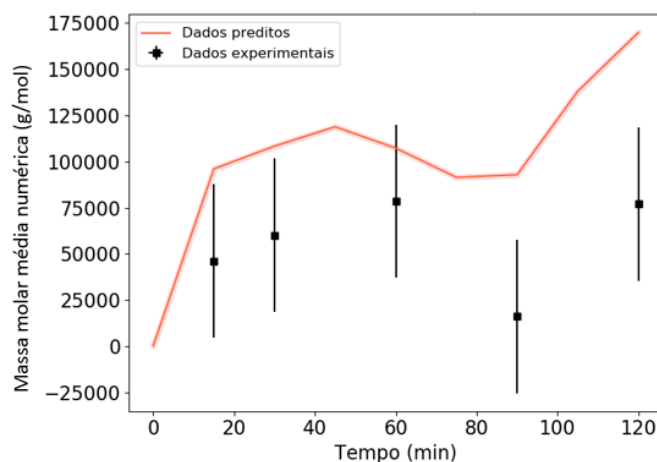
(c)

Figura 35: Dados de conversão com variação dos valores de volume de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a)  $10^{-15}$  L; b)  $10^{-16}$  L e c)  $10^{-17}$  L

Na Figura 35, quando o volume de controle é assumido como  $1 \times 10^{-17}$  L, o resultado predito para a conversão não apresenta resultados satisfatórios em relação aos dados experimentais. Já para o volume de controle  $1 \times 10^{-15}$  L, o resultado apresentado foi o mesmo que o resultado para o volume que estava sendo utilizado de  $1 \times 10^{-16}$  L. Desta forma, o volume de controle  $1 \times 10^{-17}$  L foi descartado e os resultados de massas molares e distribuição de massa molar com os volumes de  $1 \times 10^{-15}$  L e  $1 \times 10^{-16}$  L foram comparados para garantir o melhor resultado com o menor tempo computacional.

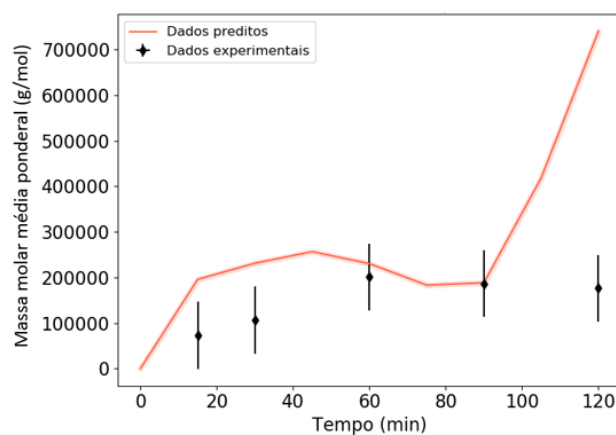


(a)

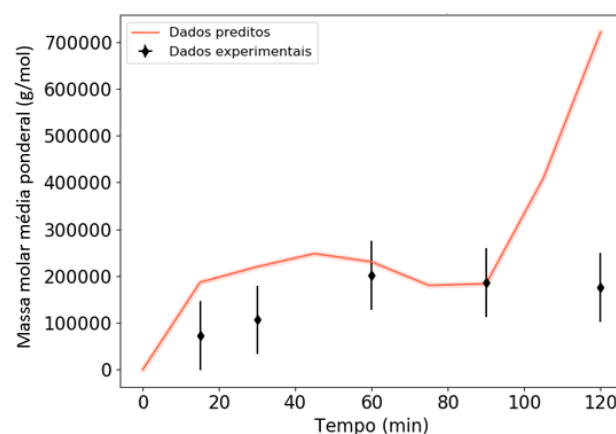


(b)

Figura 36: Dados das massas molares médias numéricas com variação dos volumes de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a)  $10^{-15}$  L e b)  $10^{-16}$  L.



(a)



(b)

Figura 37: Dados das massas molares médias ponderais com variação dos volumes de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): a)  $10^{-15}$  L e b)  $10^{-16}$  L.

Nas Figuras 36 e 37, é possível notar que também não houve alterações nos resultados das massas molares médias quando o volume foi alterado de  $1 \times 10^{-16}$  L para  $1 \times 10^{-15}$  L.

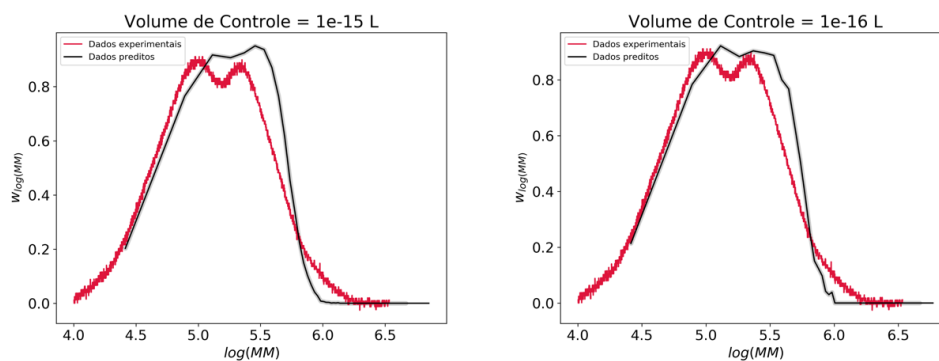


Figura 38: Dados das distribuições de massas molares das cadeias lineares e cadeias com uma ligação cruzada com variação dos volumes de controle ( $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ): (a)  $10^{-15}$  L e (b)  $10^{-16}$  L.

Na Figura 38, são apresentadas as distribuições de massas molares com os volumes de controle  $1 \times 10^{-15}$  L e  $1 \times 10^{-16}$  L. Observa-se que em ambos os casos a bimodalidade esperada para esta copolimerização é detectada.

Na Tabela 7, são apresentados os tempos de simulação requeridos para cada volume de controle analisado. Portanto, foi considerado que o volume de controle de  $1 \times 10^{-16}$  L é um volume representativo para o sistema proposto neste trabalho, uma vez que os resultados obtidos foram idênticos para ambos. Adicionalmente, o volume de  $1 \times 10^{-16}$  L apresenta menor tempo de simulação que o volume de  $1 \times 10^{-15}$  L.

Tabela 7: Tempos de simulação (esforço computacional)

Volume de controle (L)	Tempo de simulação (min)
$1 \times 10^{-15}$	79,86
$1 \times 10^{-16}$	1,13

Com o valor da constante de reincorporação obtida a partir da análise de sensibilidade e com a distribuição de massa molar da fração solúvel que inclui as cadeias lineares e com uma ligação cruzada, respectivamente, então as massas molares médias foram corrigidas considerando esta distribuição. Cabe salientar que os resultados relacionados às massas molares médias até aqui apresentados foram obtidos considerando todas as cadeias poliméricas (lineares e reticuladas) presentes no meio reacional. Particularmente, estes dados mostravam um aumento substancial próximo aos 90 min de reação, proveniente da elevada fração gel gerada. Os resultados das massas molares médias da fração solúvel (cadeias lineares e com uma ligação cruzada) estão apresentados nas Figuras 39 e 40.

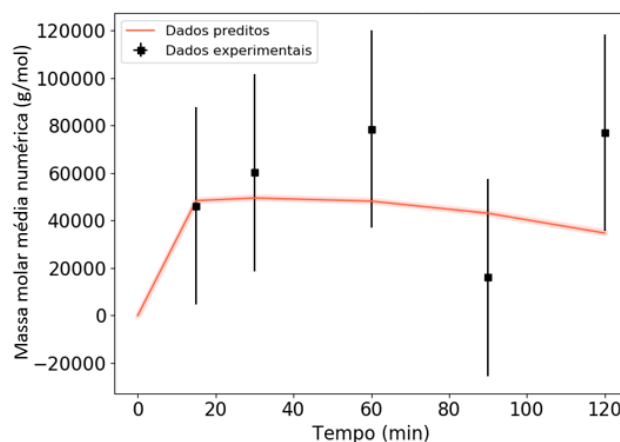


Figura 39: Massa molar média numérica da fração solúvel (cadeias lineares e com uma ligação cruzada,  $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ).



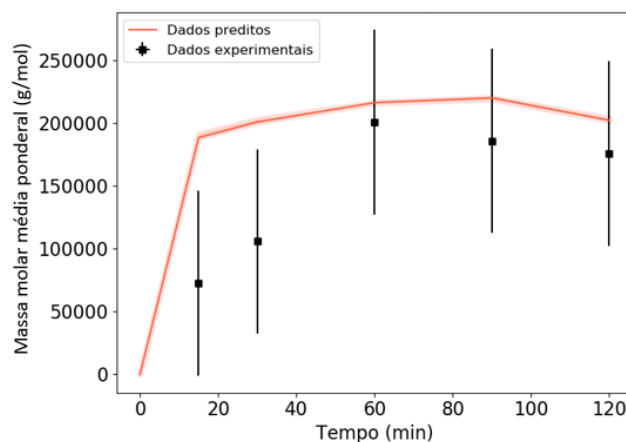


Figura 40: Massa molar média ponderal da fração solúvel (cadeias lineares e com uma ligação cruzada,  $k_{dp11} = 1,9k_{11}$  e  $k_{dp22} = 1,9k_{22}$ ).

Na Figura 39, os resultados preditos para massa molar média numérica descreveram satisfatoriamente os dados experimentais dentro da incerteza experimental considerada. Para a massa molar média numérica ponderal, conforme a Figura 40, nota-se que o resultado predito só é validado com os dados experimentais a partir de 60 min de reação.

Outro resultado obtido neste trabalho foi o gráfico com as porcentagens de cadeias em cada grupo de acordo com o número de ligações cruzadas. Este resultado está apresentado na Figura 41 e os dados dos grupos linear e um, respectivamente, estão ressaltados, pois são as cadeias consideradas como constituintes da fração solúvel do copolímero em THF deste trabalho.

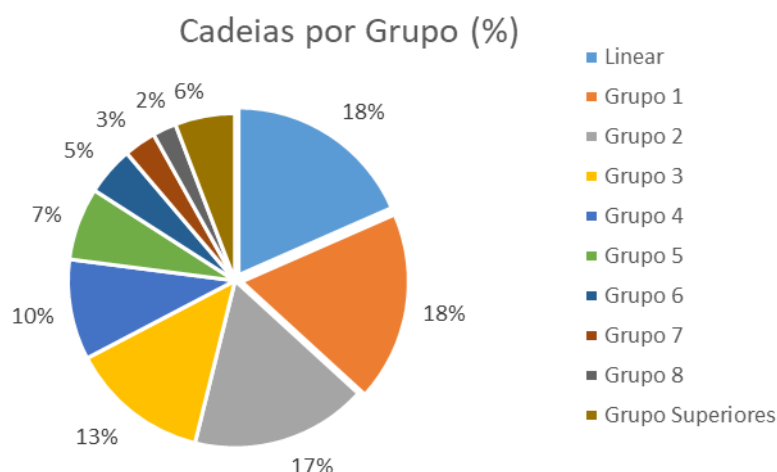


Figura 41: Gráfico com as quantidades de cadeias por número de ligações cruzadas.

Em complementação, na Figura 42 são apresentadas as frações gel e solúvel do polímero calculadas a partir dos grupos de reticulação obtidos. Conforme foi apresentado, a fase solúvel é representada pelos grupos linear e com uma reincorporação, desta forma a fração sol foi obtida pela soma da quantidade de cadeias desses dois grupos dividido pelo total de cadeias. Já a fração gel foi calculada a partir da soma da quantidade de cadeias dos grupos com duas reincorporações em diante dividido pelo total de cadeias. É possível notar que, com a evolução do tempo a fração gel do polímero aumenta, enquanto que a fração solúvel diminui. Isto se deve ao aumento das ligações cruzadas que acontecem durante a evolução da reação.

Por fim, foi realizado um estudo da composição de DVB no copolímero formado. A composição média de DVB em todo o copolímero foi de 0,064 %. Para a obtenção da distribuição de composição química das cadeias formadas, foram desconsideradas todas as cadeias de composição de estireno igual a 100 % formadas das 20.304 cadeias totais (soma de todos os grupos). Na Figura 43, são apresentadas as concentrações de estireno e DVB presente nas cadeias poliméricas formadas.

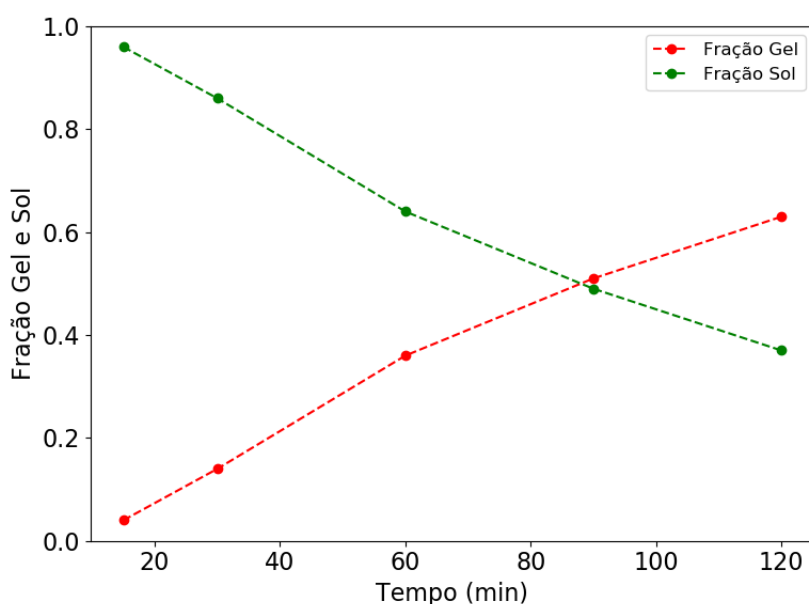


Figura 42: Fração solúvel e fração gel

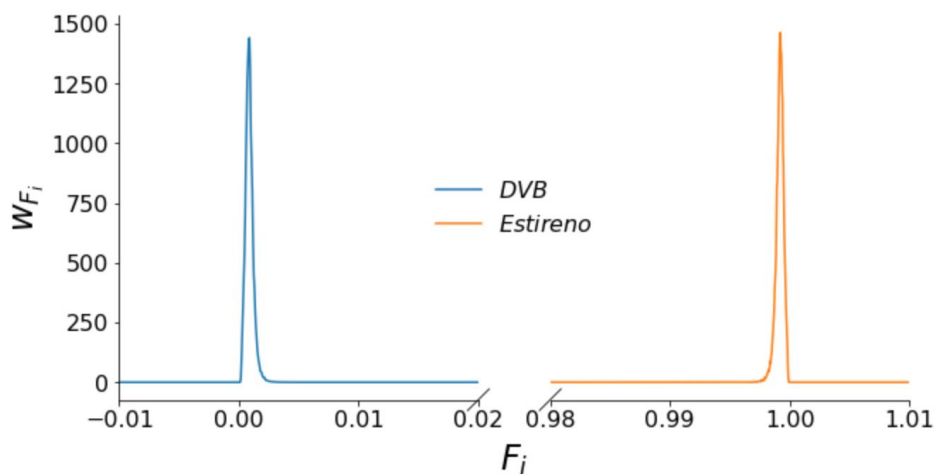


Figura 43: Distribuição de composição químicas das cadeias formadas na copolimerização do estireno com DVB.

Na Figura 44 é apresentado um histograma com a concentração de DVB, também sem considerar as cadeias de homopolímero de estireno, para melhor visualização.

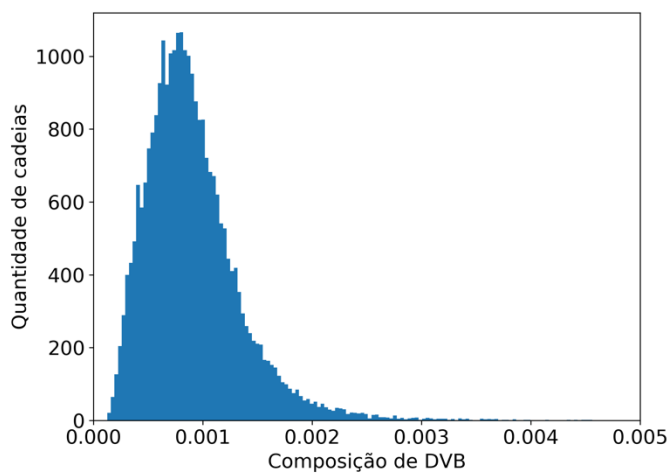


Figura 44: Histograma da composição de DVB nas cadeias formadas na copolimerização do estireno com DVB.

## 5

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

**Resumo:** Neste capítulo são apresentadas as considerações finais deste trabalho, assim como as sugestões para trabalhos futuros a serem realizados dentro desta mesma temática.

#### 5.1 Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo de copolimerização em solução por radicais livres para a síntese do copolímero de estireno com divinilbenzeno. O modelo foi desenvolvido utilizando o método de Monte Carlo considerando a contribuição do efeito gel nas reações cinéticas de terminação propostas. Este desenvolvimento foi realizado não apenas para a copolimerização, mas também para a homopolimerização de estireno, a fim de validá-lo a priori do desenvolvimento do modelo para o copolímero.

O mecanismo cinético proposto para a copolimerização considerou as reações de reincorporação da dupla pendente das cadeias dormentes, com o intuito de compreender a cinética de polimerização devido a característica reticulada deste copolímero. Deste modo, foi realizada uma análise de sensibilidade das constantes de reincorporação para se obter o resultado validado com os dados experimentais. Pôde-se observar que a conversão do sistema não é afetada pela variação do valor desta constante, porém as massas molares médias e as distribuições de massas molares são consideravelmente afetadas. Isso se deve ao fato de a reação de reincorporação interferir diretamente no tamanho das cadeias formadas. Devido à presença de fase gel neste copolímero, foi necessário implementar um modelo que pudesse prever a fase solúvel e a fase gel do sistema, uma vez que os dados experimentais de distribuição de massa molar somente consideram a fase solúvel, pois não é possível solubilizar a fase gel para ser detectada no GPC. Para isso, as cadeias mortas formadas do copolímero foram divididas em grupos de reticulação (linear, grupo com uma reticulação, grupo com duas reticulações e assim por diante). Esta segregação em grupos permitiu obter uma curva bimodal de distribuição de massa molar predita pelo modelo de MC bem próxima à curva experimental, considerando que as cadeias poliméricas presentes na fração solúvel podem apresentar até uma ligação cruzada. Os dados de massa molar média numérica e ponderal quando considerados todos os grupos, apresentavam um aumento substancial próximo aos 90 min

de reação proveniente da elevada fração gel gerada. Então, a mesma restrição de grupos foi considerada (linear e grupo com uma reticulação), sendo possível obter resultados de massas molares médias da fração solúvel predita dentro do erro experimental. Por fim, são apresentados os resultados da composição de DVB nas cadeias dormentes, sendo 0,064 % a composição média quando consideradas todas as cadeias mortas formadas.

Portanto, o objetivo principal desta pesquisa foi alcançado, ou seja, foi possível simular adequadamente a copolimerização em solução do copolímero de estireno com DVB e validá-lo a partir dos dados experimentais de conversão, massa molar média numérica e ponderal e de distribuição de massa molar.

## 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Este tema ainda deve ser explorado em relação a validação do modelo utilizando os dados de distribuição de massas molares e as restrições de grupos de reincorporação propostos. A seguir, seguem algumas sugestões propostas:

- O desenvolvimento de um programa capaz de prever ao logo da reação a distribuição de massas molares com a segregação de grupos, e não apenas ao final da reação. Isto permitiria uma melhor avaliação estatística e validação do modelo.
- Validar o modelo com outras condições experimentais, incluindo a variação da concentração de DVB para visualizar melhor o efeito da reincorporação na formação dos grupos.
- Aprofundar o estudo da cinética de copolimerização do estireno com divinilbenzeno, principalmente na condição após a formação de gel. Pode-se incluir no mecanismo cinético da copolimerização a reação de ciclização e verificar sua influência nos grupos de reincorporação que são formados.
- Utilizar o modelo proposto como sensores virtuais (*soft sensor*), para inferir as propriedades de polímeros que são não-mensuráveis em tempo real e para otimização de controle do processo.

## 6

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, L. G., GONÇALVES, M. A. D., PINTO, V. D., et al. **Mathematical Modeling of NMRP of Styrene-Divinylbenzene over the Pre and Post-Gelation Periods Including Cyclization**. *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 8, n. 4, pp. 295–313, 2014.

AGUIAR, L. **Síntese de Copolímeros de Estireno-Divinilbenzeno por Polimerização Radicalar Convencional e Mediada por Nitróxido: Experimentos e Modelagem Matemática**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2013.

AL-HARTHI, M. A. **Highlight on the mathematical modeling of controlled free radical polymerization**. *International Journal of Polymer Science*, 2015:469353, May 2015.

AL-HARTHI, M., SOARES, J. B. P., SIMON, L. C. **Dynamic Monte Carlo Simulation of Atom-Transfer Radical Polymerization**, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 291, pp. 993-1003, 2006.

ASTEASUAIN, M., SOARES, M., LENZI, M. K., CUNNINGHAM, M., PINTO, J. C., SARMORIA, C., BRANDOLIN, A. **Living Free Radical Polymerization in Tubular Reactors. I. Modeling of the Complete Molecular Weight Distribution Using Probability Generation Functions**, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 622-634, 2007.

BRANDÃO, A. L. T. **Mathematical modeling of chain branching reactions in olefin coordination polymerizations**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

BRANDÃO, A. L. T.; SOARES, J. B. P.; PINTO, J. C.; ALBERTON, A. L. **When polymer reaction engineers play dice: Applications of monte carlo models in pre**. *Macromolecular Reaction Engineering*, 9(3):141–185, 2015.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. Artliber Editora, segunda edição, 2006.

CHAFFEY-MILLAR, H., STEWART, D., CHAKRAVARTY, M. M. T., KELLER, G., BARNER-KOWOLLIK, C. **A Parallelised High Performance Monte Carlo Simulation Approach for Complex Polymerisation Kinetics**, *Macromolecular Theory and Simulation*, v. 16, pp. 575 – 592, 2007.

COSTA, M. R. P. F. N., DIAS, R. C. S. **Prediction of Sol Fraction and Average Molecular Weights after Gelation for Non-Linear Free Radical Polymerizations Using a Kinetic Approach**, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 12, n. 8, pp. 560–572, 2003.

FREITAS, I. P., BISCAIA, E. C., PINTO, J. **Steady-State Multiplicity in Continuous Bulk Polymerization Reactors - A General Approach**, Chemical Engineering Science, v. 49, n. 22, pp. 3745–3755, 1994.

GILLESPIE, D. T. **Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions**, Journal of Physical Chemistry, v. 81, pp. 2340 – 2361, 1977.

GONÇALVES, M. A. D., PINTO, V. D., DIAS, R. C. S., et al. **Kinetic Modeling of the Suspension Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene with Gel Formation**, Macromolecular Symposia, v. 302, n. 1, pp. 179– 190, 2011.

GRASSI, V. G., FORTE, M. M. C. **Aspectos morfológicos e relação estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 11, n. 3, pp. 158–168, 2001.

HILD, G., OKASHA, R. **Kinetic investigations of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, 2. Styrene/ethylene dimethacrylate and styrene/diisopropenylbenzene systems**, Die Makromolekulare Chemie, v. 186, n. 2, pp. 389–406, 1985.

HUI, A. W., HAMIELEC, A. E. **Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures**, Journal of applied polymer science, v. 16, pp. 749-769, 1972.

KLEIN, C. D. F. **Síntese e caracterização de poliésteres termoplásticos**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

LARANJEIRA, M.C.M., FAVERE, V.T. **Quitosana: Biopolímero funcional com potencial industrial Biomédico**, Química Nova, v. 32, no 3, p. 672-678, 2009.

LEIZA, J. R., PINTO, J. **Control of Polymerization Reactors**, Polymer Reaction Engineering, Capítulo 8, 2007.

LENZI, M. K., LIMA, E. L., PINTO, J. C. **Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, no 2, p. 112-121, 2004.

LUCAS, E., SOARES, B., MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro, e-papers, 2001.

MAAFA, I. M., SOARES, J. B. P., ELKAMEL, A. **Prediction of Chain Length Distribution of Polystyrene Made in Batch Reactors with Bifunctional Free-Radical Initiators Using Dynamic Monte Carlo Simulation**. Macromolecular Reaction Engineering, 1, 364–383, 2007.

MASTAN, E.; ZHU, S. **Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics**. European Polymer Journal, 68:139 – 160, 2015.

MAYO, F. R. **Polymer Preparation**, America Chem. Soc., Div. Polym. Chem., v. 2, pp. 55-60, 1961.

MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A. **Evidence of unequal vinyl group reactivity in copolymerization/crosslinking reactions of mono- and divinyl comonomers**. *Polymer*, v. 28, n. 6, pp. 998–1004. I, 1987.

MIKOS, A. G., TAKOUDIS, C. G., PEPPAS, N. A. **Kinetic Modeling of Copolymerization/Cross-Linking Reactions**. *Macromolecules*, v. 19, pp. 2174–2182, 1986.

MOHAMMADI, Y., NAJAFI, M., HADDADI-ASL, V. **Comprehensive Study of Free Radical Copolymerization Using Monte Carlo Simulation Method**, *Macromolecular Theory and Simulation*, v. 14, pp. 325 – 336, 2005.

MOORE, E. R., **Styrene Polymers**, The Dow Chemical Company, Encyclopedia of Polymer and Engineering, 2a ed. by John Wiley & Sons, v. 16, pp. 1-246. New York, Cornell University Press, 1989.

NETO, J. G. **Modeling of suspension copolymerization of poly(vinyl acetate-co-methyl methacrylate) for vascular embolization procedures**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica, 2020.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. John Wiley and Sons, Incorporated, quarta edição, 2004.

OECHSLER, B. F. **Análise dinâmica de modelos de mistura imperfeita em reatores de polimerização via radicais livres em solução**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

OLIVEIRA, M.A.M., NELE M., PINTO, J. C. **Polimerização RAFT em Miniemulsão**, *Polímeros*, vol. 23, n. 6, p. 784-797, 2013

PEREIRA, J. O. **Modelagem e simulação de reatores de polimerização em massa de estireno com iniciadores multifuncionais**. Dissertação de Mestrado, Universidade federal do Rio de Janeiro, 2012.

PINTO J. C., LAGE, P. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. E-Papers, primeira edição, Rio de Janeiro, Brasil, E-Papers, 2001.

PINTO, J. C. **A Matrix Representation of Polymer Chain Size Distributions, Linear Polymerization Mechanisms at Steady-State Conditions**, *Macromolecular Theory and Simulation*, v. 10, pp. 79 – 99, 2001.

PINTO, J. C. **Carta ao Leitor**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 3, pp. 12–14, 2007.

PITT, F. D., BOING, D., BARROS, A.A.C. **Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis**. *Revista Unifebe*, n. 9, 2011.



RIBERIO, V. F., DOMINGUES J., N. S., RIEGEL, I. C. **Estudo da Recuperação das Propriedades de Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) através da Incorporação de Borracha Termoplástica Tipo Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 22, n. 2, pp. 186–192, 2012.

SANTOS, V. N. **Estudo cinético da copolimerização estireno-divinilbenzeno**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2015.

SCORAH, M. J., DHIB, R., PENLIDIS, A. **Modelling of free radical polymerization of styrene and methyl methacrylate by a tetrafunctional initiator**. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n 15, pp. 4827-4859, 2006.

STAUDINGER H., HUSEMANN E. **Überhochpolymere Verbindungen, 116. Mitteil.: Über das begrenztquellbare Poly-styrol**. *BerDtschChemGes*, v. 68, 1618-1634, 1935.

TEYMOUR, F., CAMPBELL, J. D. **Analysis of the Dynamics of Gelation in Polymerization Reactors Using the “Numerical Fractionation” Technique**. *Macromolecular*, v. 27, n. 9, pp. 2460-2469, 1994.

TOBITA, H. **Molecular Weight Distribution in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization**. *Macromolecular*, v. 26, n. 4, pp. 836-841, 1993.

TOBITA, H. **Molecular Weight Distribution in Random Crosslinking of Polymer Chains**, *Journal of Polymer Science*, v. 33, pp. 1191–1202, 1995.

TOBITA, H., AOYAGI, N., TAKAMURA, S. **Bimodal molecular weight distribution formed in emulsion crosslinking copolymerization**, *Polymer*, v. 42, pp. 7583-7587, 2001.

TOBITA, H., HAMIELEC, A. **Modeling of network formation in free radical polymerization**, *Macromolecules*, v. 3105, n. 12, pp. 3098–3105, 1989.

TSOUKAS, A., TIRREL, M., STEPHANOPOULOS, G. **Multiobjective Dynamic Optimization of Semibatch Co-Polymerization Reactors**, *Chemical Engineering Science*, v. 37, pp. 1785-1795, 1982.

VIVALDO-LIMA, E. **Free Radical Copolymerization Kinetics of Styrene/Divinylbenzene**. Dissertação de Mestrado, Universidad Nacional Autónoma de México, 1993.

VIVALDO-LIMA, E., WOOD, P. E., HAMIELEC, A. E., et al. **Kinetic model-based experimental design of the polymerization conditions in suspension copolymerization of styrene/divinylbenzene**, *Journal of Polymer Science*, v. 36, n. 12 (set.), pp. 2081–2094, 1998.

## APÊNDICE 1

### DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DE MONTE CARLO

- **Reações Unimoleculares:**

**Macro:**

$$R_I = k_d \times [I]$$

**Micro:**

$$R_I^{MC} = k_d^{MC} \times n_I$$

Sabendo que:

$$n^\circ \text{ de moléculas} = [X] \times V \times N_A \Rightarrow \frac{\text{mol}}{V} \frac{V}{1} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$$

$$[X] = \frac{\text{moléculas}}{V \times N_A}$$

Então,

$$R_I = k_d \times \frac{n_I}{V \times N_A}$$

$$R_I^{MC} = k_d^{MC} \times [I] \times V \times N_A$$

Para comparar as duas equações das taxas, ambas precisam estar na mesma unidade.

Para isso, deve-se dividir  $R_I^{MC}$  por  $V N_A$ :

$$R_I^{MC} = \frac{k_d^{MC} \times n_I}{V \times N_A}$$

$$R_I = \frac{k_d^{MC} \cdot n_I}{V \times N_A} = k_d^{MC} \cdot [I]$$

$$R_I = R_I^{MC}$$

$$k_d = k_d^{MC}$$

- **Reações Bimoleculares entre moléculas diferentes:**

**Macro:**

$$R_{k1} = k_1 \times [R] \times [M_1]$$

**Micro:**

$$R_{k1}^{MC} = k_1^{MC} \times n_R \times n_{M1}$$

Expressando as taxas na mesma unidade e como concentração, tem-se:

$$R_{k1} = \frac{k_1^{MC} \times n_R \times n_{M1}}{V \times N_A}$$

$$R_{k1} = \frac{k_1^{MC} \times ([R] \times V \times N_A) \times ([M_1] \times V \times N_A)}{V \times N_A}$$

$$R_{k1} = k_1^{MC} \times [R] \times [M_1] \times V \times N_A$$

Comparando as taxas  $R_{k1}$  e  $R_{k1}^{MC}$ :

$$k_1 \times [R] \times [M_1] = k_1^{MC} \times [R] \times [M_1] \times V \times N_A$$

Tem-se que:

$$k_1^{MC} = \frac{k_1}{V \times N_A}$$

Analogamente:

$$k_2^{MC} = \frac{k_2}{V \times N_A}$$

$$k_{11}^{MC} = \frac{k_{11}}{V \times N_A}$$

$$k_{12}^{MC} = \frac{k_{12}}{V \times N_A}$$

$$k_{21}^{MC} = \frac{k_{21}}{V \times N_A}$$

$$k_{22}^{MC} = \frac{k_{22}}{V \times N_A}$$

$$k_{f11}^{MC} = \frac{k_{f11}}{V \times N_A}$$

$$k_{f12}^{MC} = \frac{k_{f12}}{V \times N_A}$$

$$k_{f21}^{MC} = \frac{k_{f21}}{V \times N_A}$$

$$k_{f22}^{MC} = \frac{k_{f22}}{V \times N_A}$$

$$k_{ft1}^{MC} = \frac{k_{ft1}}{V \times N_A}$$

$$k_{ft2}^{MC} = \frac{k_{ft2}}{V \times N_A}$$

$$k_{tc12}^{MC} = \frac{k_{tc12}}{V \times N_A}$$

$$k_{dp11}^{MC} = \frac{k_{dp11}}{V \times N_A}$$

$$k_{dp22}^{MC} = \frac{k_{dp22}}{V \times N_A}$$

- **Reações Bimoleculares entre moléculas iguais:**

**Macro:**

$$R_{k_{tc11}} = \frac{k_{tc11}}{2} \times [P]^2$$

**Micro:**

$$R_{k_{tc11}}^{MC} = k_{tc11}^{MC} \times \frac{n_P^2}{4}$$

Expressando as taxas na mesma unidade e como concentração, tem-se:

$$R_{k_{tc11}} = \frac{k_{tc11}^{MC} \times \frac{n_P^2}{4}}{V \times N_A} = \frac{k_{tc11}^{MC} \times ([P]^2 \times V^2 \times N_A^2)}{4 \times V \times N_A}$$

$$R_{k_{tc11}} = k_{tc11}^{MC} \times \frac{[P]^2}{4} \times V \times N_A$$

Comparando as taxas  $R_{k_{tc11}}$  e  $R_{k_{tc11}}^{MC}$ :

$$\frac{k_{tc11}}{2} \times [P]^2 = k_{tc11}^{MC} \times \frac{[P]^2}{4} \times V \times N_A$$

Tem-se que:

$$k_{tc11}^{MC} = \frac{2 \times k_{tc11}}{V \times N_A}$$

Analogamente:

$$k_{tc22}^{MC} = \frac{2 \times k_{tc22}}{V \times N_A}$$

- **Reações Termoleculares entre moléculas iguais:**

**Macro:**

$$R_{dm} = k_{dm} \times [M_1]^3$$

**Micro:**

$$R_{dm}^{MC} = k_{dm}^{MC} \times \frac{n_{M1}^3}{6}$$

Expressando as taxas na mesma unidade e como concentração, tem-se:

$$R_{dm} = \frac{k_{dm}^{MC} \times n_{M1}^3}{6 \times V \times N_A} = \frac{k_{dm}^{MC} \times ([M_1] \times V \times N_A)^3}{6 \times V \times N_A}$$

$$R_{dm} = \frac{k_{dm}^{MC} \times [M_1]^3 \times V^2 \times N_A^2}{6}$$

Comparando as taxas  $R_{dm}$  e  $R_{dm}^{MC}$ :

$$k_{dm} \times [M_1]^3 = \frac{k_{dm}^{MC} \times [M_1]^3 \times V^2 \times N_A^2}{6}$$

$$k_{dm}^{MC} = \frac{6 \times k_{dm}}{V^2 \times N_A^2}$$

## APÊNDICE 2

### ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE MONTE CARLO PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO

Reação	Passo Computacional
$3M \rightarrow 2P_1 (k_{dm})$	$n_M = n_M - 3$ $n_P = n_P + 2$
$I \rightarrow 2R^* (2k_d)$	$n_I = n_I - 1$ $f = \text{novos número aleatório}$ se $f \leq 0,7$ : $n_R = n_R + 2$
$R^* + M \rightarrow P_1 (k_1)$	$n_R = n_R - 1$ $n_M = n_M - 1$ $n_P = n_P + 1$ $P[n_P] = 1$
$P_n + M \rightarrow P_{n+1} (k_{11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_M = n_M - 1$ $n_P = n_P - 1 + 1$ $P[pos_1] = P[pos_1] + 1$
$P_n + M \rightarrow D_n + P_1 (k_{f11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_M = n_M - 1$ $n_P = n_P - 1 + 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[pos_1]$ $P[pos_1] = 1$
$P_n + T \rightarrow D_n + P_1 (k_{ft11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_T = n_T - 1$ $n_P = n_P - 1 + 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[pos_1]$ $P[pos_1] = 1$
$P_n + P_m \rightarrow D_{n+m} (k_{tc11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $pos_2 = \text{segundo número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ se $pos_1 = pos_2$ : se $pos_1 = 0$ : $pos_2 = pos_2 + 1$ se não: $pos_2 = pos_2 - 1$ $n_P = n_P - 2$

$$\left| \begin{array}{l} n_D = n_D + 1 \\ D[n_D] = P[pos_1] + P[pos_2] \end{array} \right.$$

Onde:

- $pos_1$  representa o número aleatório criado para indicar a posição dos vetores referente a cadeia que irá participar da reação;
- $pos_2$  representa outro número aleatório criado para indicar a posição dos vetores referente a cadeia que irá participar da reação, quando há a necessidade de selecionar duas cadeias poliméricas de diferentes tamanhos para participar da reação;
- $n_X$  representa o número de moléculas do componente  $X$ ;
- $P[pos_1]$  ou  $P[pos_2]$  representam dois polímeros vivos, em que cada posição  $pos_1$  ou  $pos_2$  corresponde a uma cadeia polimérica viva de tamanho  $n$  ou  $m$ , respectivamente;
- $D[n_D]$  representa um polímero morto, em que a posição  $n_D$  corresponde a uma cadeia polimérica dormente de tamanho  $n$  ou  $n+m$ .

### APÊNDICE 3

#### ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE MONTE CARLO PARA A COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO COM DIVINILBENZENO.

Reação	Passo Computacional
$3M_1 \rightarrow 2P_{1,0} (k_{dm})$	$n_{M1} = n_{M1} - 3$ $n_P = n_P + 2$
$I \rightarrow 2R^* (2k_d)$	$n_I = n_I - 1$ $f = \text{ novo número aleatório}$ se $f \leq 0,7$ : $n_R = n_R + 2$
$R^* + M_1 \rightarrow P_{1,0} (k_1)$	$n_R = n_R - 1$ $n_{M1} = n_{M1} - 1$ $n_P = n_P + 1$ $P[n_P] = 1$ $P_1[n_P] = 1$ $P_{Reinc} [n_P] = 0$
$R^* + M_2 \rightarrow Q_{0,1} (k_2)$	$n_R = n_R - 1$ $n_{M2} = n_{M2} - 1$ $n_Q = n_Q + 1$ $Q[n_Q] = 1$ $Q_1[n_Q] = 0$ $Q_{Reinc} [n_Q] = 0$
$P_{n,m} + M_1 \rightarrow P_{n+1,m} (k_{11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M1} = n_{M1} - 1$ $P[pos_1] = P[pos_1] + 1$ $P_1[pos_1] = P_1[pos_1] + 1$
$P_{n,m} + M_2 \rightarrow Q_{n,m+1} (k_{12})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M2} = n_{M2} - 1$ $n_Q = n_Q + 1$ $Q[n_Q] = P[pos_1] + 1$ $Q_1[n_Q] = P_1[pos_1]$ $Q_{Reinc}[n_Q] = P_{Reinc}[pos_1]$ $n_P = n_P - 1$ $P[pos_1], P_1[pos_1] \text{ e } P_{Reinc}[pos_1] \text{ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical em } M_1 \text{ e já foram contabilizados nos vetores}$



	Q's, que representam as cadeias vivas com radical em $M_2$ .
$Q_{n,m} + M_1 \rightarrow P_{n+1,m} (k_{21})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M1} = n_{M1} - 1$ $n_P = n_P + 1$ $P[n_P] = Q[pos_1] + 1$ $P_1[n_P] = Q_1[pos_1] + 1$ $P_{Reinc}[n_P] = Q_{Reinc}[pos_1]$ $n_Q = n_Q - 1$ $Q[pos_1], Q_1[pos_1] \text{ e } Q_{Reinc}[pos_1]$ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical no em $M_2$ e já foram contabilizados nos vetores P's, que representam as cadeias vivas com radical em $M_1$ .
$Q_{n,m} + M_2 \rightarrow Q_{n,m+1} (k_{22})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M2} = n_{M2} - 1$ $Q[pos_1] = Q[pos_1] + 1$
$P_{n,m} + M_1 \rightarrow D_{n,m} + P_{1,0} (k_{f11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M1} = n_{M1} - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[pos_1]$ $D_1[n_D] = P_1[pos_1]$ $D_{Reinc}[n_D] = P_{Reinc}[pos_1]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (P[pos_1] - P_1[pos_1])$ $P[pos_1] = 1$ $P_1[pos_1] = 1$ $P_{Reinc}[pos_1] = 0$
$P_{n,m} + M_2 \rightarrow D_{n,m} + Q_{0,1} (k_{f12})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M2} = n_{M2} - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[pos_1]$ $D_1[n_D] = P_1[pos_1]$ $D_{Reinc}[n_D] = P_{Reinc}[pos_1]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (P[pos_1] - P_1[pos_1])$ $n_Q = n_Q + 1$ $Q[n_Q] = 1$ $Q_1[n_Q] = 0$ $Q_{Reinc}[n_Q] = 0$

	$n_P = n_P - 1$ $P[pos_1]$ , $P_1[pos_1]$ e $P_{Reinc}[pos_1]$ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical em $M_1$ e já foram contabilizados nos vetores $D$ 's, que representam as cadeias mortas.
$Q_{n,m} + M_1 \rightarrow D_{n,m} + P_{1,0} (k_{f21})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M1} = n_{M1} - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = Q[pos_1]$ $D_1[n_D] = Q_1[pos_1]$ $D_{Reinc}[n_D] = Q_{Reinc}[pos_1]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (Q[pos_1] - Q_1[pos_1])$ $n_P = n_P + 1$ $P[n_P] = 1$ $P_1[n_P] = 1$ $P_{Reinc}[n_P] = 0$ $n_Q = n_Q - 1$ $Q[pos_1]$ , $Q_1[pos_1]$ e $Q_{Reinc}[pos_1]$ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical em $M_2$ e já foram contabilizados nos vetores $D$ 's, que representam as cadeias mortas.
$Q_{n,m} + M_2 \rightarrow D_{n,m} + Q_{0,1} (k_{f22})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_{M2} = n_{M2} - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = Q[pos_1]$ $D_1[n_D] = Q_1[pos_1]$ $D_{Reinc}[n_D] = Q_{Reinc}[pos_1]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (Q[pos_1] - Q_1[pos_1])$ $Q[pos_1] = 1$ $Q_1[pos_1] = 0$ $Q_{Reinc}[pos_1] = 0$
$P_{n,m} + T \rightarrow D_{n,m} + P_{1,0} (k_{ft11})$	$pos_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_P$ $n_T = n_T - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[pos_1]$ $D_1[n_D] = P_1[pos_1]$ $D_{Reinc}[n_D] = P_{Reinc}[pos_1]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (P[pos_1] - P_1[pos_1])$

	$P[\text{pos}_1] = 1$ $P_1[\text{pos}_1] = 1$ $P_{\text{Reinc}}[\text{pos}_1] = 0$
$Q_{n,m} + T \rightarrow D_{n,m} + Q_{0,1} (k_{ft22})$	$\text{pos}_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_p$ $n_T = n_T - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = Q[\text{pos}_1]$ $D_1[n_D] = Q_1[\text{pos}_1]$ $D_{\text{Reinc}}[n_D] = Q_{\text{Reinc}}[\text{pos}_1]$ $DVB_{\text{morto}} = DVB_{\text{morto}} + (Q[\text{pos}_1] - Q_1[\text{pos}_1])$ $Q[\text{pos}_1] = 1$ $Q_1[\text{pos}_1] = 0$ $Q_{\text{Reinc}}[\text{pos}_1] = 0$
$P_{n,m} + P_{i,j} \rightarrow D_{n+i,m+j} (k_{tc11})$	$\text{pos}_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_p$ $\text{pos}_2 = \text{segundo número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_p$ se $\text{pos}_1 = \text{pos}_2$ : se $\text{pos}_1 = 0$ : $\text{pos}_2 = \text{pos}_2 + 1$ se não: $\text{pos}_2 = \text{pos}_2 - 1$ $n_p = n_p - 2$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[\text{pos}_1] + P[\text{pos}_2]$ $D_1[n_D] = P_1[\text{pos}_1] + P_1[\text{pos}_2]$ $D_{\text{Reinc}}[n_D] = P_{\text{Reinc}}[\text{pos}_1] + P_{\text{Reinc}}[\text{pos}_2]$ $DVB_{\text{morto}} = DVB_{\text{morto}} + (P[\text{pos}_1] - P_1[\text{pos}_1]) + (P[\text{pos}_2] - P_1[\text{pos}_2])$ $P[\text{pos}_1], P[\text{pos}_2], P_1[\text{pos}_1], P_1[\text{pos}_2], P_{\text{Reinc}}[\text{pos}_1] \text{ e } P_{\text{Reinc}}[\text{pos}_2]$ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical em $M_1$ e já foram contabilizados nos vetores $D$ 's, que representam as cadeias mortas.
$P_{n,m} + Q_{i,j} \rightarrow D_{n+i,m+j} (k_{tc12})$	$\text{pos}_1 = \text{número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_p$ $\text{pos}_2 = \text{segundo número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por } n_p$ $n_p = n_p - 1$ $n_Q = n_Q - 1$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = P[\text{pos}_1] + Q[\text{pos}_2]$

	$D_1[n_D] = P_1[pos_1] + Q_1[pos_2]$ $D_{Reinc}[n_D] = P_{Reinc}[pos_1] + Q_{Reinc}[pos_2]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (P[pos_1] - P_1[pos_1]) + (Q[pos_2] - Q_1[pos_2])$ $P[pos_1]$ , $Q[pos_2]$ , $P_1[pos_1]$ , $Q_1[pos_2]$ , $P_{Reinc}[pos_1]$ e $Q_{Reinc}[pos_2]$ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical em $M_1$ e ( $P`s$ ) e $M_2$ ( $Q`s$ ) e já foram contabilizados nos vetores $D`s$ , que representam as cadeias mortas.
$Q_{n,m} + Q_{i,j} \rightarrow D_{n+i,m+j} (k_{tc22})$	$pos_1 =$ número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por $n_p$ $pos_2 =$ segundo número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por $n_p$ se $pos_1 = pos_2$ : se $pos_1 = 0$ : $pos_2 = pos_2 + 1$ se não: $pos_2 = pos_2 - 1$ $n_Q = n_Q - 2$ $n_D = n_D + 1$ $D[n_D] = Q[pos_1] + Q[pos_2]$ $D_1[n_D] = Q_1[pos_1] + Q_1[pos_2]$ $D_{Reinc}[n_D] = Q_{Reinc}[pos_1] + Q_{Reinc}[pos_2]$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} + (Q[pos_1] - Q_1[pos_1]) + (Q[pos_2] - Q_1[pos_2])$ $Q[pos_1]$ , $Q[pos_2]$ , $Q_1[pos_1]$ , $Q_1[pos_2]$ , $Q_{Reinc}[pos_1]$ e $Q_{Reinc}[pos_2]$ devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias vivas com radical em $M_2$ e já foram contabilizados nos vetores $D`s$ , que representam as cadeias mortas.
$P_{n,m} + D_{i,j} \rightarrow P_{n+i,m+j} (k_{dp11})$	$pos_1 =$ número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por $n_p$ $soma = \sum_{i=0}^{n_D} \frac{1}{D[i]}$ $j =$ segundo número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por soma $D_{acumulado} = 0$ $pos_2 = 0$ Enquanto $pos_2 < n_D$ : $D_{acumulado} = 1/D[pos_2]$ se $j \leq D_{acumulado}$ : $n_D = n_D - 1$

	$P[pos_1] = P[pos_1] + D[pos_2]$ $P_1[pos_1] = P_1[pos_1] + D_1[pos_2]$ $P_{Reinc}[pos_1] = P_{Reinc}[pos_1] + D_{Reinc}[pos_2] + 1$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} - (D[pos_1] - D_1[pos_2])$ <p><math>D[pos_2]</math>, <math>D_1[pos_2]</math> e <math>D_{Reinc}[pos_2]</math> devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias mortas e já foram contabilizados nos vetores <math>P</math>'s, que representam as cadeias vivas.</p> $pos_2 = pos_2 + 1$
$Q_{n,m} + D_{i,j} \rightarrow Q_{n+i,m+j} (k_{dp22})$	<p><math>pos_1</math> = número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por <math>n_Q</math></p> $soma = \sum_{i=0}^{n_D} \frac{1}{D[i]}$ <p><math>j</math> = segundo número aleatório entre 0 e 1 multiplicado por soma</p> $D_{acumulado} = 0$ $pos_2 = 0$ <p>Enquanto <math>pos_2 &lt; n_D</math>:</p> $D_{acumulado} = 1/D[pos_2]$ <p>se <math>j \leq D_{acumulado}</math>:</p> $n_D = n_D - 1$ $Q[pos_1] = Q[pos_1] + D[pos_2]$ $Q_1[pos_1] = Q_1[pos_1] + D_1[pos_2]$ $Q_{Reinc}[pos_1] = Q_{Reinc}[pos_1] + D_{Reinc}[pos_2] + 1$ $DVB_{morto} = DVB_{morto} - (D[pos_2] - D_1[pos_2])$ <p><math>D[pos_2]</math>, <math>D_1[pos_2]</math> e <math>D_{Reinc}[pos_2]</math> devem ser deletados de seus vetores, pois deixaram de ser cadeias mortas e já foram contabilizados nos vetores <math>Q</math>'s, que representam as cadeias vivas.</p> $pos_2 = pos_2 + 1$

Onde:

- $pos_1$  representa o número aleatório criado para indicar a posição dos vetores referentes as cadeias que irão participar da reação;
- $pos_2$  representa outro número aleatório criado para indicar a posição dos vetores referentes as cadeias que irão participar da reação, quando há a necessidade de selecionar duas cadeias poliméricas de diferentes tamanhos para participar da reação;

- $n_X$  representa o número de moléculas do componente  $X$ ;
- $P[pos_1]$  ou  $P[pos_2]$  representam dois polímeros vivos com centro ativo no monômero  $M_1$  (estireno), em que cada posição  $pos_1$  ou  $pos_2$  corresponde a uma cadeia polimérica viva de tamanho  $n$  e  $m$ , respectivamente;
- $Q[pos_1]$  ou  $Q[pos_2]$  representam dois polímeros vivos com centro ativo no monômero  $M_2$  (DVB), em que cada posição  $pos_1$  ou  $pos_2$  corresponde a uma cadeia polimérica viva de tamanho  $n$  e  $m$ , respectivamente;
- $D[n_D]$  representa um polímero morto, em que cada posição  $n_D$  corresponde a uma cadeia polimérica dormente de tamanho  $n+m$  ou  $n+i+m+j$ ;
- $P_1[pos_1]$  ou  $P_1[pos_2]$  representam dois polímeros vivos com centro ativo no monômero  $M_1$  que armazena a quantidade de monômeros  $M_1$  presentes na cadeia que está armazenada nas posições  $pos_1$  ou  $pos_2$  do vetor  $P$ ;
- $Q_1[pos_1]$  ou  $Q_1[pos_2]$  representam dois polímeros vivos com centro ativo no monômero  $M_2$  que armazena a quantidade de monômeros  $M_1$  presentes na cadeia que está armazenada nas posições  $pos_1$  ou  $pos_2$  do vetor  $Q$ ;
- $D_1[pos_1]$  ou  $D_1[pos_2]$  representam dois polímeros mortos que armazenam a quantidade de monômeros  $M_1$  presentes na cadeia que está armazenada nas posições  $pos_1$  ou  $pos_2$  do vetor  $D$ ;
- $P_{Reinc}[pos_1]$  ou  $P_{Reinc}[pos_2]$  representam o vetor que armazena o número de reincorporações sofridas pela cadeia viva com centro ativo no monômero  $M_1$  da cadeia viva nas posições  $pos_1$  ou  $pos_2$  do vetor  $P$ ;
- $Q_{Reinc}[pos_1]$  ou  $Q_{Reinc}[pos_2]$  representam o vetor que armazena o número de reincorporações sofridas pela cadeia viva com centro ativo no monômero  $M_2$  da cadeia viva nas posições  $pos_1$  ou  $pos_2$  do vetor  $Q$ ;
- $D_{Reinc}[pos_1]$  ou  $D_{Reinc}[pos_2]$  representam o vetor que armazena o número de reincorporações sofridas pela cadeia morta da cadeia nas posições  $pos_1$  ou  $pos_2$  do vetor  $D$ ;
- $DVB_{morto}$  é um número inteiro que armazena a quantidade de DVB total nas cadeias mortas;
- $D_{acumulado}$  representa o inverso do somatório dos tamanhos das cadeias mortas.