

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MAIARA GIOVANA PEROSINE

Modelagem cinética da síntese e da arquitetura molecular de copolímeros a base  
de estireno

Lorena  
2023

MAIARA GIOVANA PEROSINE

Modelagem cinética da síntese e da arquitetura molecular de copolímeros a base  
de estireno

Monografia apresentada à Escola de  
Engenharia de Lorena da Universidade de  
São Paulo como requisito para conclusão  
da Graduação do curso de Engenharia  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves  
de Aguiar

Lorena

2023

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr.: Leandro Gonçalves de Aguiar por ter desempenhado tal função com extrema dedicação e paciência.

Aos Professores ao longo do curso pelos ensinamentos.

A todos os funcionários da EEL que de forma direta ou indireta atuam para que a universidade siga entregando um ensino de qualidade.

À minha mãe, Fabíola, pelo apoio, carinho e todo esforço para a minha educação.

Aos meus amigos por tornarem até os dias difíceis mais leves.

## RESUMO

PEROSINE, M. G. **Modelagem cinética da síntese e da arquitetura molecular de copolímeros a base de estireno.** 2023. 74f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2023.

Em vista do amplo potencial para aplicações do copolímero de estireno e divinilbenzeno (DVB) se faz necessária uma maior análise sobre a cinética de sua síntese. Este estudo concebeu um modelo cinético que permite prever a conversão dos monômeros envolvidos na copolimerização, assim como a arquitetura molecular do produto da reação. Para isto foram determinadas as velocidades específicas das reações através de balanços molares das espécies envolvidas, foram desenvolvidos os balanços de sequência para explorar a arquitetura molecular e o método dos momentos foi utilizado com o intuito de determinar o ponto de gelificação. Com o auxílio computacional do programa Scilab® foi obtido um modelo para o sistema que teve seus resultados comparados com dados experimentais obtidos no Laboratório de Modelagem e Síntese de Catalisadores Poliméricos (LMSCP) da Escola de Engenharia de Lorena. Além do sistema em batelada, foi estudado o sistema semicontínuo (com alimentação de DVB) no qual verificou-se um aumento da eficiência do iniciador com o aumento do tempo de alimentação do DVB. Para alimentação em regime semicontínuo a eficiência do iniciador foi determinada como 0,46 e 0,57 para adição de 6% de DVB nos primeiros 60 minutos e 120 minutos de reação, respectivamente, e 0,89 e 1 para adição de 14% de agente reticulante. O modelo desenvolvido permite estimar a acessibilidade aos sítios catalíticos. E indicou uma menor densidade de cadeias quando DVB é alimentado de forma semicontínua e com maior espaçamento de tempo, sendo um bom modelo para aplicação do copolímero como suporte de catalizadores.

Palavras-chave: Modelagem. Estireno-Divinilbenzeno. Balanço Molar. Balanço de sequência.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Decomposição do peróxido de benzoíla. ....	9
Figura 2 – Estrutura dos monômeros (a) estireno e (b) divinilbenzeno. ....	10
Figura 3 – Estrutura do copolímero: estireno-DVB. ....	11
Figura 4 – a) Exemplo de sequências formadas durante copolimerização; b) Resina sulfonada com sítios inativos.....	38
Figura 5 – Batelada 6% - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	48
Figura 6 – Batelada 6% - Gráfico MW versus Tempo. ....	49
Figura 7 – Batelada 10% - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	49
Figura 8 – Batelada 10% - Gráfico MW versus Tempo. ....	50
Figura 9 – Batelada 14% - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	50
Figura 10 – Batelada 14% - Gráfico MW versus Tempo. ....	51
Figura 11 – Semicontínuo 6% - 60 minutos de alimentação – Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	51
Figura 12 - Semicontínuo 6% - 60 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo. ....	52
Figura 13 - Semicontínuo 6% - 120 minutos de alimentação - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	52
Figura 14 - Semicontínuo 6% - 120 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo. ....	53
Figura 15 - Semicontínuo 10% - 60 minutos de alimentação – Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	53
Figura 16 - Semicontínuo 10% - 60 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo. ....	54
Figura 17 - Semicontínuo 10% - 120 minutos de alimentação - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	54
Figura 18 - Semicontínuo 10% - 120 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.....	55
Figura 19 - Semicontínuo 14% - 60 minutos de alimentação – Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	55
Figura 20 - Semicontínuo 14% - 60 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo. ....	56

Figura 21 - Semicontínuo 14% - 120 minutos de alimentação - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.....	56
Figura 22 - Semicontínuo 14% - 120 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.....	57
Figura 23 – Distribuição de $Y_{LE,N}$ para bateladas.....	59
Figura 24 – Distribuição ampliada de $Y_{LE,N}$ para bateladas .....	60
Figura 25 - Distribuição de $Y_{LE,N}$ para estado semicontínuo com 60 minutos de alimentação.....	60
Figura 26 - Distribuição de $Y_{LE,N}$ para estado semicontínuo com 120 minutos de alimentação.....	61
Figura 27 - Distribuição de $Y_{LE,N}$ para alimentação fixa em 6% de DVB, variando o processo. ....	62
Figura 28 - Distribuição de $Y_{LE,N}$ para alimentação fixa em 10% de DVB, variando o processo. ....	62
Figura 29 - Distribuição de $Y_{LE,N}$ para alimentação fixa em 14% de DVB, variando o processo. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempos e volumes de alimentações para semicontínuo. ....	16
Tabela 2 – Resolução do somatório duplo para momento de ordem 0 de radicais livres. .....	27
Tabela 3 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 1 de radicais livres. ...	29
Tabela 4 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 2 de radicais livres. ...	32
Tabela 5 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 0 de polímeros mortos. .....	34
Tabela 6 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 1 de polímeros mortos. .....	36
Tabela 7 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 2 de polímeros mortos. .....	37
Tabela 8 – Constantes cinéticas e razões de reatividade. ....	44
Tabela 9 – Propriedades dos compostos. ....	45
Tabela 10 – Valores de massas adicionadas para experimentos. ....	46
Tabela 11 – Ponto de gel para cada experimento. ....	46
Tabela 12 – Resumo das constantes ajustadas $f$ e $C_p$ . ....	57
Tabela 13 - Dados experimentais de concentração de monômeros ao longo da reação (continua). ....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$A_1$	Parâmetro de ajuste da constante de terminação levando em consideração efeito de Trommsdorff
$BAT$	Experimento realizado em batelada
$BPO$	Peróxido de benzoíla
$Cd^{2+}$	Cátion bivalente de cádmio
$C_p$	Parâmetro de correlação entre reatividades
$DVB$	Divinilbenzeno
$d_{AB}$	Distância entre os pontos A e B
$F_{M_2}$	Vazão molar de DVB (mol/s)
$f$	Eficiência do iniciador
$I$	Iniciador
$K_d$	Constante cinética de decomposição do iniciador ( $s^{-1}$ )
$K_{I_i}$	Constante cinética de iniciação ligada ao monômero i, (sendo i=1 ou 2), ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_{ip}$	Constante cinética de iniciação da PDB, ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_{pi}$	Constante cinética de propagação de um monômero do tipo i, (sendo i=1 ou 2), ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_{pp}$	Constante cinética de propagação de PDB, ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_t$	Constante cinética de terminação, ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_{t,0}$	Constante cinética de terminação no tempo inicial, ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_{tc}$	Constante cinética de terminação por combinação, ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$K_{td}$	Constante cinética de terminação por desproporcionamento, ( $L.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$L_{Ar}$	Concentração de sequências conectando a dupla ligação pendente ao centro radicalar contendo r unidades de estireno, ( $mol.L^{-1}$ )
$L_{Br}$	Concentração de sequências conectando duas duplas ligações pendentes conectando r unidades de estireno, ( $mol.L^{-1}$ )
$L_{Cr}$	Concentração de sequências conectando uma unidade de ligação cruzada a um centro radicalar contendo r unidades de estireno, ( $mol.L^{-1}$ )
$L_{Dr}$	Concentração de sequências conectando a PDB a uma unidade de ligação cruzada contendo r unidades de estireno, ( $mol.L^{-1}$ )



$L_{Er}$	Concentração de duas unidades de ligações cruzadas conectadas contendo r unidades de estireno, (mol.L <sup>-1</sup> )
$M_i$	Monômero do tipo “i”, (i= 1: estireno ou 2: divinilbenzeno)
$[M_{i,0}]$	Concentração inicial do monômero do tipo “i”, (i= 1: estireno ou 2: divinilbenzeno), (mol.L <sup>-1</sup> )
$Mn^{2+}$	Cátion bivalente de manganês
$MW$	Massa molecular média mássica, (g/mol)
$m_y$	Massa inicial, sendo y=BPO ou estireno ou DVB ou tolueno, (g)
$N_x$	Número de mols de x, sendo x espécies envolvidas na copolimerização
$Pb^{2+}$	Cátion bivalente de chumbo
PDB	Dupla ligação pendente
Ph	Fenil
$P_m$	Polímero morto com “m” unidades monoméricas
$P_n$	Polímero morto com “n” unidades monoméricas
$Q_i$	Momento para polímero morto, sendo $i \geq 0$ .
$R_0^o$	Radical primário
$R_1^o$	Radical inicial
$R_m^o$	Radical com comprimento de cadeia de “m” unidades monoméricas
$R_n^o$	Radical com comprimento de cadeia de “n” unidades monoméricas
$R_s^o$	Concentração de radicais com apenas unidades de estireno
$r_{1mDVB}$	Razão de reatividade do meta-divinilbenzeno
$r_{1pDVB}$	Razão de reatividade do para-divinilbenzeno
$(-r_x)$	Taxa de reação de consumo, sendo x espécies envolvidas na copolimerização
$(+r_x)$	Taxa de reação de produção, sendo x espécies envolvidas na copolimerização
$rpm$	Unidade de medida: rotações por minuto
SC60	Experimento realizado em estado semicontínuo com alimentação do agente reticulante por 60 minutos
SC120	Experimento realizado em estado semicontínuo com alimentação do agente reticulante por 120 minutos
$T$	Temperatura de reação, (K)
$U_i$	Unidade monomérica do tipo “i”

$V$	Volume total do meio reacional
$X$	Conversão dos monômeros (estireno e DVB)
$[x]$	Concentração molar, sendo x espécies envolvidas na copolimerização, (mol.L <sup>-1</sup> )
$x_q$	Valor referente a abscissa de um ponto, sendo q = A ou B
$Y_i$	Momento para radicais livres para ordem “i”, sendo $i \geq 0$ .
$y_q$	Valor referente a ordenada de um ponto, sendo q = A ou B
$Y_{L,E,n}$	Fração de n unidades de estireno conectando duas ligações cruzadas
$Zn^{2+}$	Cátion bivalente de zinco

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>1.1 Objetivos .....</b>	<b>7</b>
1.1.1 Objetivos gerais .....	7
1.1.2 Objetivos específicos .....	8
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Polímeros e Copolímeros .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Copolimerização por radicais livres .....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Efeito Gaiola .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Efeito de Trommsdorff .....</b>	<b>12</b>
<b>2.5 Classificação de polímeros quanto à arquitetura molecular .....</b>	<b>13</b>
<b>2.6 Método dos Momentos .....</b>	<b>13</b>
<b>2.7 Formação de gel em copolímeros .....</b>	<b>14</b>
<b>2.8 Resinas de troca iônica .....</b>	<b>15</b>
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1 Copolimerização de estireno e divinilbenzeno .....</b>	<b>16</b>
<b>3.2 Considerações .....</b>	<b>17</b>
<b>3.3 Balanços molares para espécies .....</b>	<b>17</b>
3.3.1 Balanço molar para iniciador .....	18
3.3.2 Balanço molar para radical primário .....	18
3.3.3 Balanço para radicais iniciais .....	19
3.3.4 Propagação dos radicais .....	21
3.3.5 Balanço molar para os monômeros .....	23
3.3.6 Balanço molar para polímero morto .....	24
<b>3.4 Momento para radicais livres .....</b>	<b>25</b>
3.4.1 Momento de ordem 0 .....	25
3.4.2 Momento de ordem 1 .....	27
3.4.3 Momento de ordem 2 .....	30
<b>3.5 Momento para polímero morto .....</b>	<b>33</b>
3.5.1 Momento de ordem 0 .....	33
<b>3.5.2 Momento de ordem 1 .....</b>	<b>35</b>
3.5.3 Momento de ordem 2 .....	36
<b>3.6 Balanço para sequências .....</b>	<b>38</b>
<b>3.7 Simulação - Copolimerização de estireno e divinilbenzeno .....</b>	<b>44</b>
<b>3.8 Dados experimentais .....</b>	<b>45</b>

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>48</b>
<b>4.1 Balanço de espécies .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2 Balanço de sequências.....</b>	<b>59</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>
<b>APÊNDICE A - Dados experimentais para a copolimerização de estireno e DVB</b>	<b>67</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A copolimerização ao incluir dois ou mais monômeros permite obter uma maior gama de polímeros em comparação com a homopolimerização, trazendo assim mais aplicações para a indústria. O poliestireno é um polímero caracterizado por ser transparente, rígido, porém frágil. Pode ser empregado, dentre uma vasta gama de aplicações, como isolante térmico e filme plástico para alimentos frescos (NIAOUNAKIS, 2020). Já o copolímero composto pelos monômeros de estireno e divinilbenzeno (DVB), tendo como iniciador o peróxido de benzoíla (BPO), é capaz de produzir compostos com diversas concentrações de ligações cruzadas, modificando assim suas características físicas e químicas, o que tem potencial para uma ampla gama de aplicações na indústria (DYER, 2000).

As resinas oriundas do tratamento do copolímero estireno-divinilbenzeno são usadas para diversas finalidades, seja para tratamento de água em que os estudos são feitos desde a década de 40, segundo Melo, Caldas e Neves (2014). Podendo ser utilizado para remoção de metais pesados, como  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  (HRIDYA; VARGHESE; HARIKUMAR, 2021). Estas resinas podem ser utilizadas também em teste de detecção de antidepressivos. Com apenas uma gota de sangue o copolímero é um excelente material adsorvente para as substâncias de interesse, podendo assim, posteriormente ser analisado por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (MURTADA *et al.*, 2018).

Em vista do potencial oriundo do copolímero de estireno-DVB é de grande relevância o estudo cinético das reações que permitem obter este material e arquitetura molecular do copolímero. O modelo matemático desenvolvido neste estudo pode ser extrapolado para demais copolimerizações que sigam as mesmas considerações.

### 1.1 Objetivos

#### 1.1.1 Objetivos gerais

O objetivo do presente estudo é obter um modelo matemático que permita prever o comportamento das espécies envolvidas nas copolimerizações de estireno-

divinilbenzeno, bem como determinar as características referentes ao grau de reticulação do copolímero. O modelo foi validado através de dados experimentais.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste projeto são:

- analisar as etapas da copolimerização de estireno com DVB;
- desenvolver um modelo matemático que se adeque a copolimerizações a base de estireno;
- a partir das constantes de velocidade das reações obter um modelo matemático e analisar seu ajuste perante as concentrações monoméricas ao longo do tempo;
- através do balanço de sequências, avaliar a influência da alimentação de agente reticulante na concentração de seguimentos com poucas unidades de estireno conectando duas ligações cruzadas.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Polímeros e Copolímeros

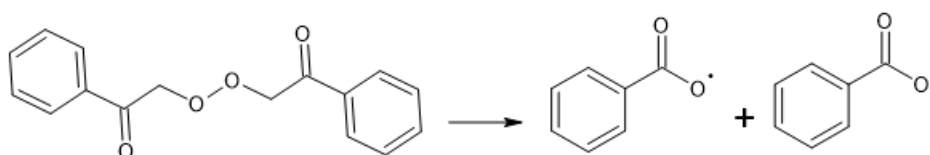
A palavra polímeros tem sua origem nos termos grego *poly* que significa muitos e *meros* que são partes, dessa forma polímeros são moléculas compostas pela repetição de unidades estruturais chamadas *meros*. Monômeros são, em grande maioria, moléculas orgânicas que possuem uma ligação dupla ou no mínimo dois grupos funcionais, que permitem que sejam adicionados uma molécula monomérica após a outra, sejam estas iguais ou diferentes. Caso a incorporação se dê a partir de um tipo de *meros* será formado um homopolímero, já se ocorrer a inserção de dois ou mais tipos de monômeros será gerado um copolímero (CHANDA, 2000).

### 2.2 Copolimerização por radicais livres

Neste estudo foi analisada a copolimerização por radicais livres que tem como etapas fundamentais: decomposição do iniciador, iniciação, propagação e terminação.

O iniciador, neste caso, o peróxido de benzoíla, sofre decomposição formando radicais livres, como é visto na Figura 1 abaixo:

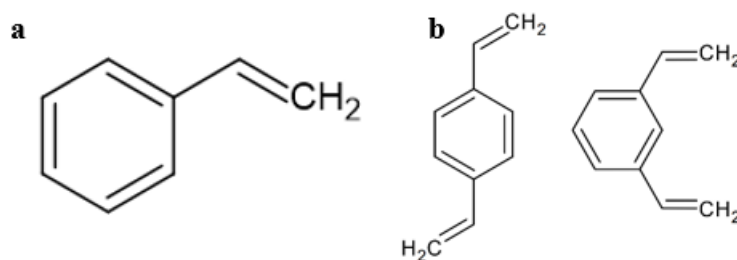
Figura 1 – Decomposição do peróxido de benzoíla.



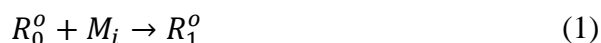
Fonte: Própria autoria.

A etapa de iniciação começa quando os primeiros radicais livres atacam os monômeros, vistos na Figura 2, formando um radical polimérico com uma unidade monomérica, como pode ser visto na equação 1.

Figura 2 – Estrutura dos monômeros (a) estireno e (b) divinilbenzeno.



Fonte: Própria autoria.



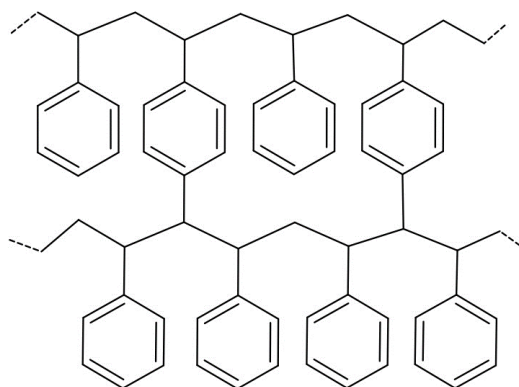
Os radicais poliméricos são capazes de atacar o sítio reativo dos monômeros dando início a propagação, ou seja, o crescimento da cadeia polimérica. Uma reação generalizada para esta etapa pode ser vista na equação 2.



Quando dois radicais poliméricos reagem formando uma cadeia sem elétrons desemparelhados, ocorre a terminação, isto é, criação de um polímero morto, um exemplo do copolímero de estireno e DVB é visto na Figura 3. Esta etapa pode acontecer de duas formas: a combinação dos radicais poliméricos por meio de uma ligação covalente, gerando uma única cadeia, sendo essa a terminação por combinação, equação 3. Entretanto, quando o processo advém da transferência de um átomo de hidrogênio de um radical para o seguinte, fazendo com que sejam formados dois polímeros mortos, esta terminação é chamada de dismutação ou desproporcionamento, equação 4 (FERNANDES; LONA, 2004).



Figura 3 – Estrutura do copolímero: estireno-DVB.



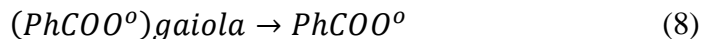
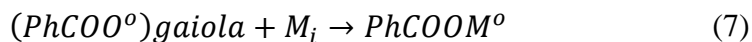
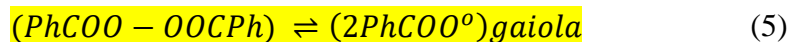
Fonte: Adaptado de Sant'anna Risso; Teixeira Brandão; Francisco Oechesler (2021).



### 2.3 Efeito Gaiola

Assim que ocorre a reação de decomposição do iniciador o radical é retido em uma gaiola composta por solvente ou polímero. Caso ele não consiga se libertar e localizar um monômero para dar início à reação de iniciação este radical fica sujeito a reações paralelas. Já os radicais que conseguem se livrar da gaiola e iniciar a propagação incluem-se na taxa de eficiência da reação de iniciação, representado por  $f$  (FERNANDES; LONA, 2004).

Considerando que o peróxido de benzoíla é o iniciador da copolimerização do presente estudo, na equação 5 é apresentado a decomposição do BPO, estando o produto da reação retido na gaiola. Vale ressaltar que Ph trata-se de uma abreviatura para fenil utilizada à fim de simplificar as reações químicas. Os radicais formados pela equação 5 podem reagir entre si resultando na equação 6 ou reagir com um monômero presente na parede da gaiola, equação 7, ou se livrarem da gaiola, equação 8. Estando o radical fora da gaiola, este pode interagir com um monômero resultando na equação 9, ou ainda, sofrer decomposição formando dióxido de carbono e fenil, equação 10. O fenil pode reagir com um dos monômeros dando início a uma reação de propagação indesejada, equação 11 (CHANDA, 2000).



As equações 7, 9 e 11 representam reações de iniciação da copolimerização. A eficiência da iniciação é impactada de forma negativa em maioria pela equação 6, uma vez que, está forma compostos estáveis, sendo uma reação irreversível (CHANDA, 2000).

## 2.4 Efeito de Trommsdorff

O efeito de Trommsdorff, também conhecido como autoaceleração possui como um de seus principais impactos o aumento da viscosidade, o que acarreta numa inibição nas reações de terminação. Este atraso no fim da reação, por sua vez, provoca um aumento da viscosidade da solução da polimerização, gerando uma maior inibição do processo reacional, ou seja, há um comportamento autônomo da reação que entra num ciclo (OZAKI *et al.*, 2014). Este fenômeno é comum na copolimerização de alguns monômeros vinílicos (ROBERT; PETER A. LOVELL, 2011).

Como a autoaceleração atua diretamente na reação de terminação deve-se utilizar um equacionamento específico quando o efeito em questão é levado em consideração. A equação 12 evidencia a fórmula para constante de terminação,  $K_{t,0}$  e  $A_1$  são parâmetros do equacionamento,  $X$  representa a conversão dos monômeros envolvidos e é esclarecido na equação 13 (AGUIAR, 2016).

$$K_t = K_{t,0} \exp(A_1 X) \quad (12)$$

$$X = \frac{U_1 + U_2}{[M_{1,0}] + [M_{2,0}]} \quad (13)$$

Os termos presentes no cálculo da conversão dos monômeros são:  $U_i$  ( $i=1$  ou  $2$ ) unidade monomérica do tipo “i” e  $[M_{i,0}]$  concentração inicial do monômero do tipo “i”. Equacionamentos para  $U_i$  são apresentados nas equações 14 e 15 a seguir.

$$U_1 = [M_{1,0}] - [M_1] \quad (14)$$

$$U_2 = [M_{2,0}] - [M_2] \quad (15)$$

## 2.5 Classificação de polímeros quanto à arquitetura molecular

Segundo Fernandes e Lona (2004) os polímeros podem ser classificados quanto à arquitetura molecular em: linear, ramificado e em rede. Polímeros lineares são representados por monômeros ligados a somente outras duas unidades monoméricas, contudo, quando um monômero possui pequenas ramificações em sua estrutura também é incluído nesta classificação. Polímeros ramificados são aqueles em que há ramificações que não existiam na arquitetura molecular original do monômero ou suas unidades de repetição possuem funcionalidade maior que dois. Polímeros em rede são caracterizados por possuírem peso molecular infinito, ou seja, valores que ultrapassam os limites calculados por equipamentos de análises, por definição são polímeros ramificados interconectados. Quando polímeros lineares ou ramificados são quimicamente interligados ocorre o processo de *crosslinking* ou ligação cruzada (RUDIN; CHOI, 2013).

## 2.6 Método dos Momentos

O método dos momentos foi criado em 1902 por Karl Pearson (GRIMALDI et al., 2011). É uma técnica numérica capaz de ser aplicada em diversos processos de polimerização para obter modelos cinéticos. Este método permite simplificar o balanço de massa das espécies envolvidas na polimerização para um conjunto menor de equações que são mais facilmente manejáveis. Uma das limitações do método dos momentos é conseguir prever apenas as médias dos pesos moleculares e não uma curva de distribuição, o que em muitos casos é suficiente, em especial, no ambiente industrial (MASTAN; ZHU, 2015).

O momento é definido para polímeros vivos e polímeros mortos, pelas equações 16 e 17, respectivamente:

$$Y_i = \sum_{n=0}^{\infty} n^i \cdot [R_n^o] \quad (16)$$

$$Q_i = \sum_{n=0}^{\infty} n^i \cdot [P_n] \quad (17)$$

Ao derivar as equações anteriores chega-se as equações 18 e 19:

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^i \cdot \frac{d[R_n^o]}{dt} \quad (18)$$

$$\frac{dQ_i}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^i \cdot \frac{d[P_n]}{dt} \quad (19)$$

Sendo  $Y_i$  o momento de ordem  $i$  para o polímero vivo e  $Q_i$  o momento de ordem  $i$  para o polímero morto. Vale ressaltar que somente os momentos de ordem zero e um tem significado físico, enquanto ordens superiores possuem somente valor estatístico (FERNANDES; LONA, 2004). A concentração de cadeias poliméricas é expressa pelo momento de ordem zero, ao passo que a ordem um representa a concentração de unidades monoméricas incorporadas ao sistema (MASTAN; ZHU, 2015).

Outro conhecimento importante é a equação de Saidel e Katz, equação 20, utilizada para conclusão dos sistemas de equações gerados pelo método dos momentos (SAIDEL; KATZ, 2007).

$$Q_3 = 2 \frac{Q_2^2}{Q_1} - \frac{Q_2 Q_1}{Q_0} \quad (20)$$

## 2.7 Formação de gel em copolímeros

Em uma copolimerização em que um de seus monômeros é um agente reticulante é esperado que em algum ponto da reação ocorra a formação de gel.

Quando o ponto de gel se aproxima é visto repentinamente um enorme aumento da viscosidade e a conversão da reação tende a desacelerar tornando-se bem lenta (CHANDA, 2000).

O gel é uma porção insolúvel e considerado como apenas uma molécula. Em especial no ponto de gelificação nem todo o copolímero encontra-se como gel, sendo assim, a parte solúvel que resta é denominada de fração sol. No ponto de gel apenas uma pequena parte da mistura reacional representa a porção de gel, sendo a maioria fração sol, com o decorrer da reação a tendência é que a parte solúvel do sistema diminua, fazendo com que a massa molar média mássica do gel tenda ao infinito (AGUIAR, 2013).

## **2.8 Resinas de troca iônica**

Resinas de troca iônica consistem em copolímeros com ligações cruzadas que possuem grupos funcionais capazes de atuar em trocas iônicas. Podem ser classificadas em 4 grupos: resinas catiônicas fortemente ácidas, resinas catiônicas fracamente ácidas, resinas aniônicas fortemente básicas e resinas aniônicas fracamente básicas (TÖRÖK; SCHÄFER; KOKEL, 2022).

Resinas catiônicas, em geral, costumam ter grupos funcionais sulfônicos e carboxílicos, respectivamente para aquelas classificadas como fortemente ácidas e fracamente ácidas. Os grupos funcionais mais comuns para resinas aniônicas fortemente básicas são oriundas do amônio quaternário enquanto grupos funcionais originados de aminas são habitualmente encontradas nas resinas aniônicas fracamente básicas (BARBARO; LIGUORI, 2009).

A porcentagem de agente reticulante em um copolímero, normalmente, varia de 0.5% à 20%, uma vez que, este valor está diretamente ligado com a porosidade da resina, influenciando assim suas características, como seletividade, taxa de equilíbrio e eficiência (AHMED et al., 2004). Quando pontos de reticulação estão muito próximos uns aos outros isto dificulta a ação catalítica da resina, criando sítios inativos, uma vez que estará comprometida a capacidade da resina de acomodar íons grandes (AGUIAR et al., 2021).

### 3. METODOLOGIA

A metodologia deste projeto consistiu no desenvolvimento de um modelo matemático capaz de prever as características e comportamento da copolimerização de estireno e DVB ao longo do tempo, analisando tanto as espécies envolvidas como as sequências formadas. A validação do método foi feita através dos dados experimentais obtidos por Lima (2023).

#### 3.1 Copolimerização de estireno e divinilbenzeno

Foi utilizado ao longo dos experimentos, realizados pelo grupo de pesquisa, os seguintes reagentes: estireno, DVB, peróxido de benzoíla e tolueno.

As reações seguiram a metodologia descrita por Lima (2023), em que foi analisada a influência da porcentagem de agente reticulante, DVB, em 3 valores distintos, 6%, 10% e 14% em mol na mistura monomérica. A partir destas porcentagens de DVB foram efetivados testes em batelada, em que não houve alimentação após o início do processo e testes em semicontínuo, sendo estes realizados de duas formas: alimentação do agente reticulante nos 60 primeiros minutos de reação e adição de DVB durante os 120 minutos iniciais do experimento. Abaixo é possível ver quantidades e tempo das alimentações na Tabela 1.

Tabela 1 – Tempos e volumes de alimentações para semicontínuo.

Exp - SC60		Exp - SC120	
Tempo (min)	Volume (mL)	Tempo (min)	Volume (mL)
0	5	0	5
20	5	20	5
40	5	40	5
60	5	60	5
		80	5
		100	5
		120	5

Para o regime semicontínuo os volumes de 5 mL representam uma mistura de DVB e tolueno, enquanto, no tempo 0 o meio reacional é composto por estireno, BPO e tolueno. Fonte: Lima (2023).

A temperatura foi fixada em 80°C durante o experimento e, em tempos pré-determinados, foram coletadas amostras e realizadas análises de gravimetria e de cromatografia à fim de obter informação acerca dos monômeros e do ponto de gel. Toda a parte experimental foi realizada por LIMA (2023) e resultados obtidos encontram-se no Apêndice A.

### **3.2 Considerações**

A seguir são enunciadas as considerações propostas para este estudo:

- o reator é ideal, em todos seus pontos cada espécie possui mesma concentração, ou seja, o conteúdo reacional é homogêneo;
- m-DVB e p-DVB são o mesmo monômero, ou seja, DVB;
- as reações da copolimerização são elementares o que implica que os coeficientes estequiométricos das reações químicas são iguais às ordens parciais;
- as constantes de reação não dependem do comprimento da cadeia do copolímero ou dos radicais livre;
- reações de ciclização são desconsideradas;
- em processos semicontínuos a entrada de agente reticulante foi considerada como distribuída igualmente ao longo do tempo em que houve alimentação (60 minutos ou 120 minutos);
- o efeito de Trommsdorff foi incluído para os experimentos em batelada, e não para os estudos em regime semicontínuo.

### **3.3 Balanços molares para espécies**

Nos itens 3.3.1 à 3.3.6 são apresentados os balanços molares para espécies químicas de interesse neste estudo. Em cada tópico, primeiro são apresentadas as reações químicas em que o componente de análise está envolvido. Posteriormente, é apresentado o balanço molar para a espécie. Por fim, com as devidas simplificações são enunciadas as equações de interesse para a modelagem em software (Scilab®) para iniciador e monômeros, enquanto os balanços molares para radicais e polímero morto seguem nos tópicos 3.4 e 3.5, respectivamente, para serem tratados pelo método dos momentos.

### 3.3.1 Balanço molar para iniciador

Sendo I o iniciador, a equação 21 exemplifica a reação química que o peróxido de benzoíla está envolvido, assim como sua taxa de reação.



Ao aplicar o balanço molar para o iniciador é possível escrever a equação 22. A produção é considerada nula, pois I somente atua como reagente de interesse. Não há entrada nem saída de peróxido de benzoíla durante o processo, portanto, as vazões molares de entrada e saída do sistema reacional são iguais a zero.

$$\frac{dN_I}{dt} = -(-r_I)V \quad (22)$$

Considerando que o número de mols para dada espécie equivale à concentração molar multiplicada pelo volume, obtém-se a equação 23 para I.

$$N_I = [I] \cdot V \quad (23)$$

Substituindo a equação 23 na equação 22 obtém-se a equação 24.

$$\frac{d[I]}{dt} = -K_d \cdot [I] \quad (24)$$

### 3.3.2 Balanço molar para radical primário

O radical primário  $R_0^\bullet$  é consumido pelos monômeros nas equações 25 e 26 e pela dupla ligação pendente (PDB) presente no polímero morto na equação 27. Na taxa de iniciação da PDB, que é um termo de ligação cruzada, foi adicionado o termo “n” que computa todas as unidades monoméricas da cadeia do polímero morto. Uma vez que atrelado à constante cinética de iniciação da PDB ( $K_{ip}$ ) está a



fração de duplas ligações pendentes e deste modo não é contabilizado todas as unidades monoméricas presente no polímero morto.



$$(-r_{R_0^o})_{I1} = K_{I1}[R_0^o][M_1]$$



$$(-r_{R_0^o})_{I2} = K_{I2}[R_0^o][M_2]$$



$$(-r_{R_0^o})_{ip} = K_{ip}[R_0^o]n[P_n]$$

Sendo  $R_0^o$  produzido pela reação de decomposição do iniciador, equação 21. Pela estequiometria da reação, como 1 mol do iniciador sofre decomposição formando 2 mols do radical primário a taxa de produção do radical primário pode se expressa como o dobro da taxa de consumo do iniciador.

O balanço molar para o radical primário é visualizado na equação 28.

$$\frac{d[R_0^o]}{dt} = -[R_0^o](K_{I1}[M_1] + K_{I2}[M_2] + K_{ip}n[P_n]) + 2K_d[I]f \quad (28)$$

### 3.3.3 Balanço para radicais iniciais

Sendo  $R_n^o$  um radical com comprimento de cadeia n, para radicais iniciais n é fixado em 1. Nas equações 29 e 30 os radicais poliméricos com uma unidade monomérica atacam a dupla ligação carbono-carbono de um monômero fazendo com que a cadeia cresça em uma unidade, já na equação 31  $R_1$  reage com a dupla ligação pendente presente num polímero morto. Taxas de consumo seguem suas respectivas equações. O termo “m” atrelado à taxa de propagação da PDB segue o mesmo raciocínio apresentado para a taxa de iniciação da PDB, ou seja, “m” contabiliza todas as unidades monoméricas presentes no polímero morto. E atrelado à constante cinética de propagação da PDB ( $K_{pp}$ ) está embutido a fração PDB sobre a concentração de unidades monoméricas do polímero morto ( $Q_1$ ) para que seja contabilizado somente as duplas ligações pendentes. Segundo Aguiar (2013) quando a cadeia cresce através do ataque de um radical polimérico a uma PDB, há

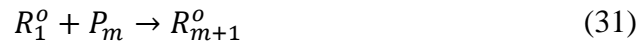
a criação de uma ligação cruzada. Logo, tanto a iniciação como a propagação da dupla ligação pendente são consideradas termos de ligação cruzada.



$$(-r_{R_1^o})_{p1} = K_{p1}[R_1^o][M_1]$$



$$(-r_{R_1^o})_{p2} = K_{p2}[R_1^o][M_2]$$



$$(-r_{R_1^o})_{pp} = K_{pp}[R_1^o] \sum_{m=1}^{\infty} m[P_m]$$

Os radicais iniciais aparecem como produto nas reações de iniciação, seguindo a estequiometria da reação a taxa de produção do radical inicial é igual a taxa de consumo do radical primário. Apresentados nas equações 25 e 26. Para a iniciação da dupla ligação pendente, equação 27, o polímero morto precisa ter uma unidade monomérica e é apresentado na equação 32 a seguir:



$$(+r_1^o)_{ip} = K_{ip}[R_0^o][P_1]$$

Diferente do iniciador e do radical primário, o radical inicial participa das reações de terminação. Considerando as reações de terminação por combinação e desproporcionamento,  $R_1^o$  é consumido nas reações expressas pelas equações 33 e 34, respectivamente. À fim de simplificar os cálculos, a constante  $K_t$  é enunciada como a combinação das taxas de terminação por combinação e desproporcionamento, equação 35, enquanto a taxa de consumo para  $R_1$  é indicada na equação 36.



$$K_t = K_{tc} + K_{td} \quad (35)$$

$$(-r_{R_1^o})_t = K_t[R_1^o] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o] \quad (36)$$

Ao incluir no balanço molar todas as taxas de consumo e produção de cada radical inicial ( $R_1^o$ ) é possível chegar às equações 37.

$$\begin{aligned} \frac{d[R_1^o]}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] - K_{p1}[R_1^o][M_1] \\ & - K_{p2}[R_1^o][M_2] + K_{ip}[R_0^o][P_1] \\ & - K_{pp}[R_1^o] \sum_{m=1}^{\infty} m[P_m] - K_t[R_1^o] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o] \end{aligned} \quad (37)$$

### 3.3.4 Propagação dos radicais

Considerando um radical com comprimento de cadeia  $n$ , sendo  $n \geq 2$ ,  $R_n^o$  pode ser encontrado tanto como reagente quanto como produto nas reações de propagação. Para o consumo dos radicais, as equações 38 e 39 expressam as taxas de consumo e reações químicas envolvendo um radical e um monômero, resultando em um novo radical com cadeia de tamanho “ $n+1$ ”, já a equação 40 expressa a reação de  $R_n$  com a PDB de polímeros mortos.



$$(-r_{R_n^o})_{p1} = K_{p1}[R_n^o][M_1]$$



$$(-r_{R_n^o})_{p2} = K_{p2}[R_n^o][M_2]$$



$$(-r_{R_n^o}) = K_{pp}[R_n^o] \sum_{m=1}^{\infty} m[P_m]$$

Para a produção de  $R_n^o$ , equações 41 e 42 apresentam as taxas de produção e reações envolvendo um radical de cadeia “ $n-1$ ” e um monômero, resultando em  $R_n^o$ , enquanto a equação 43 expõe a reação entre a dupla ligação pendente de um

polímero morto e um radical de cadeia “n-m”. Além da produção pelas reações de propagação,  $R_n$  atua como produto da iniciação da PDB, equação 27, considerada como uma reação elementar  $(+r_{P_n})_{ip}$  equivale à taxa de consumo do radical inicial  $(-r_{R_0^o})_{ip}$ .



$$(-r_{R_{n-1}^o})_{p1} = (+r_{R_n^o})_{p1} = K_{p1}[R_{n-1}^o][M_1]$$



$$(-r_{R_{n-1}^o})_{p2} = (+r_{R_n^o})_{p2} = K_{p2}[R_{n-1}^o][M_2]$$



$$(-r_{R_{n-m}^o})_{pp} = (+r_{R_n^o})_{pp} = K_{pp} \sum_{m=1}^{n-1} m[R_{n-m}]P_m$$

Os radicais também podem ser encontrados nas reações de terminação, seja terminação por dismutação, equação 44, como na terminação por combinação, equações 45.



$$(-r_{R_n^o}) = K_{td}[R_n^o] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o]$$



$$(-r_{R_n^o}) = K_{tc}[R_n^o] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o]$$

Ao incluir as taxas de consumo e produção para  $R_n^o$ , obtém-se o balanço molar apresentado na equação 46. Vale ressaltar que a taxa de consumo do radical proveniente das reações de terminação foi expressa seguindo considerações da equação 35.

$$\begin{aligned}
\frac{dR_n^o}{dt} = & -K_{p1}[R_n^o][M_1] - K_{p2}[R_n^o][M_2] + K_{p1}[R_{n-1}^o][M_1] \\
& + K_{p2}[R_{n-1}^o][M_2] - K_{pp}[R_n^o] \sum_{m=1}^{\infty} m[P_m] \\
& + K_{pp} \sum_{m=1}^{n-1} m[R_{n-m}]P_m + K_{ip}[R_0^o]n[P_n] \\
& - K_t[R_n^o] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o]
\end{aligned} \tag{46}$$

### 3.3.5 Balanço molar para os monômeros

Sendo um monômero  $M_i$  ( $i=1$  ou  $2$ ),  $M_1$  representa estireno enquanto  $M_2$  trata-se do agente reticulante, neste caso, o divinilbenzeno. Os monômeros atuam com reagentes nas reações de iniciação apresentadas nas equações 25 e 26. Vale apontar que as taxas de consumo dos monômeros,  $(-r_{M_1})$  e  $(-r_{M_2})$ , equivalem respectivamente à  $(-r_{R_0^o})_{I1}$  e  $(-r_{R_0^o})_{I2}$ . Os monômeros também são consumidos nas reações de propagação, as quais já foram apresentadas nas equações 38 e 39 contudo, como as taxas de consumo são diferentes, elas são rerepresentadas nas equações 47 e 48. Para a taxa de consumo do monômero é necessário que sejam levados em consideração todos os tamanhos de radicais com  $n \geq 1$ , por isso o somatório. Contudo, para a taxa de consumo do radical está sendo levado em conta um único radical, portanto, não há necessidade de somatório.



$$\begin{aligned}
(-r_{M_1})_{p1} &= K_{p1}[M_1] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^o] \\
R_n^o + M_2 &\rightarrow R_{n+1}^o \tag{48} \\
(-r_{M_2})_{p2} &= K_{p2}[M_2] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^o]
\end{aligned}$$

Os balanços molares para o monômero de tipo 1 e o monômero de tipo 2, respectivamente, são apresentadas nas equações 49 e 50.  $F_{M_2}$  é um valor conhecido

e representa a vazão molar de entrada do agente reticulante após o processo ter sido iniciado, este termo presente na equação foi utilizando somente para os experimentos semicontínuos, uma vez que, para os em batelada todos os reagentes são alimentados antes do início do processando, tornando  $F_{M_2}=0$ . V representa o volume reacional (monômeros, iniciador e solvente).

$$\frac{dM_1}{dt} = -K_{I1}[R_0^o][M_1] - K_{p1}[M_1] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^o] \quad (49)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -K_{I2}[R_0^o][M_2] - K_{p2}[M_2] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^o] + \frac{F_{M_2}}{V} \quad (50)$$

### 3.3.6 Balanço molar para polímero morto

Os polímeros mortos possuem suas duplas ligações pendentes atacadas por radicais, sendo assim consumidos nas reações de iniciação e propagação da PDB, equações 51 e 52, respectivamente, e atuam como produto nas reações de terminação, equação 53. Vale salientar que a formação de um polímero morto com  $n=1$  somente é possível por meio da reação de desproporcionamento. Com o intuito de que a reação de combinação não seja computada duas vezes é adicionado o fator 0,5 à taxa de formação do polímero morto (FERNANDES; LONA, 2004). Uma vez que, em copolimerizações com estireno sendo o monômero principal tende a haver uma preferência pela terminação por combinação, segundo Soares (2010). Devido ao fator anteriormente citado, a terminação por desproporcionamento foi desconsiderada neste estudo. [Clique ou toque aqui para inserir o texto.](#)



$$(-r_{P_n})_{ip} = K_{ip}n[R_0^o][P_n]$$



$$(-r_{P_n})_{pp} = K_{pp}n[P_n] \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o]$$



$$(+r_{P_n})_{tc} = 0.5K_t \sum_{m=1}^{n-1} [R_m][R_{n-m}]$$

O balanço molar para o polímero morto é visto na equação 54.

$$\frac{dP_n}{dt} = -K_{ip}n[R_0^o][P_n] - K_{pp}n[P_n] \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^o] + \frac{K_t}{2} \sum_{m=1}^{n-1} [R_m][R_{n-m}] \quad (54)$$

### 3.4 Momento para radicais livres

Foram desenvolvidos, nos subtópicos a seguir, os momentos de ordem zero à dois para radicais livres. Vale salientar que devido à alta reatividade dos radicais primários, o que faz com que eles fiquem pouco tempo no meio reacional, eles não foram considerados nos momentos para radicais livres, uma vez que teriam baixa influencia no valor final.

#### 3.4.1 Momento de ordem 0

O equacionamento do momento de ordem 0 para os radicais livres foi equacionado a partir da equação 18 como é visto na equação 55.

$$\frac{dY_0}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^0 \frac{d[R_n^o]}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d[R_n^o]}{dt} = \frac{d[R_1^o]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{d[R_n^o]}{dt} \quad (55)$$

Ao substituir os balanços molares para radicais iniciais e radicais com duas ou mais unidades monoméricas, equações 37 e 46, respectivamente, no equacionamento anterior obtém-se a equação 56.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_0}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{ip}[R_0^o][P_1] - K_{p1}[R_1^o][M_1] \\
& - K_{p2}[R_1^o][M_2] - K_{pp}[R_1^o]Q_1 - K_t[R_1^o]Y_0 \\
& - K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} [R_n^o] - K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} [R_n^o] \\
& + K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} [R_{n-1}^o] + K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} [R_{n-1}^o] \\
& - K_{pp}Q_1 \sum_{n=2}^{\infty} [R_n^o] + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} m[R_{n-m}]P_m \\
& + K_{ip}[R_0^o] \sum_{n=2}^{\infty} n[P_n] - K_tY_0 \sum_{n=2}^{\infty} [R_n^o]
\end{aligned} \tag{56}$$

Os termos vindos do balanço molar para radicais iniciais, com exceção dos componentes de iniciação por monômeros, podem ser incorporados às taxas equivalentes oriundas do balanço molar para radicais com  $n \geq 2$ . Desta forma os termos oriundos da propagação dos monômeros podem ser cortados do equacionamento, resultando na equação 57, já com os momentos tanto para radicais livres como para polímero morto substituídos.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_0}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{ip}[R_0^o]Q_1 - K_{pp}Q_1Y_0 \\
& + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} m[R_{n-m}]P_m - K_tY_0^2
\end{aligned} \tag{57}$$

A resolução do somatório duplo foi elaborada com o auxílio da Tabela 2. O termo do somatório foi adicionado à primeira linha da primeira coluna, sempre considerando o início como o lado esquerdo e o fim como o lado direito da tabela. A partir da segunda linha a primeira coluna foi composta pelos valores do índice inicial do somatório de fora tendendo ao índice final. O mesmo foi feito para o somatório de dentro na primeira linha considerando a segunda coluna em diante.

Aplica-se os valores de “n” e “m” ao termo do somatório completando assim o interior da tabela. A última linha representa a soma das respectivas colunas.



Tabela 2 – Resolução do somatório duplo para momento de ordem 0 de radicais livres.

$m[R_{n-m}]P_m$	m=1	m=2	m=3	m=4
n=2	$1[R_1^o][P_1]$			
n=3	$1[R_2^o][P_1]$	$2[R_1^o][P_2]$		
n=4	$1[R_3^o][P_1]$	$2[R_2^o][P_2]$	$3[R_1^o][P_3]$	
n=5	$1[R_4^o][P_1]$	$2[R_3^o][P_2]$	$3[R_2^o][P_3]$	$4[R_1^o][P_4]$
n=...	...	...	...	...
Soma	$[P_1] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o]$	$[P_2] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o]$	$[P_3] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o]$	$[P_4] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o]$

Fonte: Própria autoria.

Fazendo o somatório da última linha da tabela acima é possível chegar à equação 58.

$$\begin{aligned}
 & [P_1] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o] + [P_2] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o] + [P_3] \sum_{n=1}^{\infty} m[R_n^o] + \dots \\
 & = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} m[R_n^o][P_m] = Q_1 Y_0
 \end{aligned} \tag{58}$$

Retornando ao equacionamento 57, substituindo os resultados obtidos na equação 58 e fazendo a simplificação de termos opostos chega-se ao momento de ordem 0 final, enunciado na equação 59.

$$\frac{dY_0}{dt} = K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{ip}[R_0^o]Q_1 - K_t Y_0^2 \tag{59}$$

### 3.4.2 Momento de ordem 1

A determinação dos momentos de ordem 1 e 2 seguiram a mesma construção vista no tópico anterior com apenas pequenas variações como a mudança da ordem, neste caso i passa a ser 1, e simplificações ao longo do equacionamento. O momento de ordem 1 para os radicais livres é visto na equação 60.

$$\frac{dY_1}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^1 \frac{d[R_n^o]}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{d[R_n^o]}{dt} = 1 * \frac{d[R_1^o]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n \frac{d[R_n^o]}{dt} \quad (60)$$

Deve-se inserir os balanços molares para radicais iniciais e radicais com duas ou mais unidades monoméricas, equações 37 e 46, respectivamente, no equacionamento anterior chegando assim à equação 61.

$$\begin{aligned} \frac{dY_1}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{ip}[R_0^o][P_1] - K_{p1}[R_1^o][M_1] \\ & - K_{p2}[R_1^o][M_2] - K_{pp}[R_1^o][Q_1] - K_t[R_1^o]Y_0 \\ & - K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} n[R_n^o] - K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} n[R_n^o] \\ & + K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} n[R_{n-1}^o] + K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} n[R_{n-1}^o] \\ & - K_{pp}Q_1 \sum_{n=2}^{\infty} n[R_n^o] \\ & + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n * m[R_{n-m}]P_m \\ & + K_{ip}[R_0^o] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[P_n] - K_tY_0 \sum_{n=2}^{\infty} n[R_n^o] \end{aligned} \quad (61)$$

Seguindo o mesmo raciocínio visto para o momento de ordem zero, termos oriundos do balanço molar para  $n=1$  são adicionados aos seus semelhantes presentes nos somatórios das taxas do balanço de radicais para  $n \geq 2$ . Além de simplificar termos iguais com sinais opostos e fazer as devidas substituições, quando possível, de  $Y_i$  para momento radicalar e  $Q_i$  para momento referente ao polímero morto. As modificações anteriormente citadas são vistas na equação 62.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_1}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] - K_{p1}[M_1]Y_1 - K_{p2}[M_2]Y_1 \\
& + K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} n[R_{n-1}^o] + K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} n[R_{n-1}^o] \\
& - K_{pp}Q_1Y_1 + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n * m[R_{n-m}]P_m \\
& + K_{ip}[R_0^o]Q_2 - K_tY_0Y_1
\end{aligned} \tag{62}$$

Os termos provenientes da propagação envolvendo monômeros podem ser simplificados com o auxílio da equação 63.

$$\sum_{n=2}^{\infty} n[R_{n-1}^o] = \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)[R_n^o] = \sum_{n=1}^{\infty} n[R_n^o] + \sum_{n=1}^{\infty} 1 \cdot [R_n^o] \tag{63}$$

Substituindo a equação 63 em 62 e fazendo as devidas simplificações chega-se na equação 64.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_1}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{p1}[M_1]Y_0 + K_{p2}[M_2]Y_0 \\
& - K_{pp}Q_1Y_1 + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n * m[R_{n-m}]P_m \\
& + K_{ip}[R_0^o]Q_2 - K_tY_0Y_1
\end{aligned} \tag{64}$$

A resolução do somatório duplo pode ser feita com a ajuda da Tabela 3.

Tabela 3 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 1 de radicais livres.			
$n * m[R_{n-m}]P_m$	m=1	m=2	m=3
n=2	$2 * 1[R_1^o][P_1]$		
n=3	$3 * 1[R_2^o][P_1]$	$3 * 2[R_1^o][P_2]$	
n=4	$4 * 1[R_3^o][P_1]$	$4 * 2[R_2^o][P_2]$	$4 * 3[R_1^o][P_3]$
n=...	...	...	...
Soma	$[P_1]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)[R_n^o]$	$[P_2]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+2)[R_n^o]$	$[P_3]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+3)[R_n^o]$

Fonte: Própria autoria.

A partir da soma dos termos presentes na última linha da tabela anterior chega-se à equação 65.

$$\begin{aligned}
 & [P_1]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)[R_n^o] + [P_2]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+2)[R_n^o] \\
 & + [P_3]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+3)[R_n^o] + \dots \\
 & = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)m[R_n^o][P_m] = Y_1 Q_1 + Y_0 Q_2
 \end{aligned} \tag{65}$$

Substituindo a equação 65 em 64 e simplificando termos iguais obtém a equação 66 que representa o momento de ordem 1 para radicais livres.

$$\begin{aligned}
 \frac{dY_1}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{p1}[M_1]Y_0 + K_{p2}[M_2]Y_0 \\
 & + K_{pp}Y_0Q_2 + K_{ip}[R_0^o]Q_2 - K_tY_0Y_1
 \end{aligned} \tag{66}$$

### 3.4.3 Momento de ordem 2

O momento de ordem 2 é feito a partir do desenvolvimento da equação 18 como é apresentado na equação 67.

$$\frac{dY_2}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{d[R_n^o]}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{d[R_n^o]}{dt} = 1^2 * \frac{d[R_1^o]}{dt} + \sum_{n=2}^{\infty} n^2 \frac{d[R_n^o]}{dt} \tag{67}$$

Ao substituir os balanços molares enunciados nas equações 37 e 46 é obtido a equação 68 a seguir.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_2}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + K_{ip}[R_0^o][P_1] - K_{p1}[R_1^o][M_1] \\
& - K_{p2}[R_1^o][M_2] - K_{pp}[R_1^o][Q_1] - K_t[R_1^o]Y_0 \\
& - K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_n^o] - K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_n^o] \\
& + K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_{n-1}^o] + K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_{n-1}^o] \\
& - K_{pp}Q_1 \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_n^o] \\
& + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 * m[R_{n-m}]P_m \\
& + K_{ip}[R_0^o] \sum_{n=2}^{\infty} n^3[P_n] - K_tY_0 \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_n^o]
\end{aligned} \tag{68}$$

Ao agrupar os termos vindos da iniciação da dupla ligação pendente, propagações e reação de terminação do balanço molar para radical inicial aos seus semelhantes no balanço para radicais com  $n \geq 2$  e demais simplificações obtêm-se a equação 69.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_2}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] - K_{p1}[M_1]Y_2 - K_{p2}[M_2]Y_2 \\
& + K_{p1}[M_1] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_{n-1}^o] + K_{p2}[M_2] \sum_{n=2}^{\infty} n^2[R_{n-1}^o] \\
& - K_{pp}Q_1Y_2 + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 * m[R_{n-m}]P_m \\
& + K_{ip}[R_0^o]Q_3 - K_tY_0Y_2
\end{aligned} \tag{69}$$

O somatório presente no equacionamento anterior ligado as propagações com monômeros pode ser simplificado como mostra a equação 70 a seguir:

$$\begin{aligned}
\sum_{n=2}^{\infty} n^2 [R_{n-1}^o] &= \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^2 [R_n^o] \\
&= \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [R_n^o] + \sum_{n=1}^{\infty} 2n [R_n^o] + \sum_{n=1}^{\infty} 1 \cdot [R_n^o]
\end{aligned} \tag{70}$$

Substituindo a equação 70 na equação 69 e em seguida fazendo as devidas reduções obtêm-se a equação 71.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_2}{dt} &= K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + 2K_{p1}[M_1]Y_1 + K_{p1}[M_1]Y_0 \\
&\quad + 2K_{p2}[M_2]Y_1 + K_{p2}[M_2]Y_0 - K_{pp}Q_1Y_2 \\
&\quad + K_{pp} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^2 * m [R_{n-m}] P_m \\
&\quad + K_{ip}[R_0^o]Q_3 - K_t Y_0 Y_2
\end{aligned} \tag{71}$$

A resolução do somatório duplo é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 2 de radicais livres.			
$n^2 m [R_{n-m}] P_m$	m=1	m=2	m=3
n=2	$2^2 * 1 [R_1^o] [P_1]$		
n=3	$3^2 * 1 [R_2^o] [P_1]$	$3^2 * 2 [R_1^o] [P_2]$	
n=4	$4^2 * 1 [R_3^o] [P_1]$	$4^2 * 2 [R_2^o] [P_2]$	$4^2 * 3 [R_1^o] [P_3]$
n=...	...	...	...
Soma=	$[P_1] m \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^2 [R_n^o]$	$[P_2] m \sum_{n=1}^{\infty} (n+2)^2 [R_n^o]$	$[P_3] m \sum_{n=1}^{\infty} (n+3)^2 [R_n^o]$

Fonte: Própria autoria.

O somatório da última linha da tabela acima gera a equação 72.

$$\begin{aligned}
& [P_1]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+1)^2 [R_n^o] + [P_2]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+2)^2 [R_n^o] \\
& + [P_3]m \sum_{n=1}^{\infty} (n+3)^2 [R_n^o] + \dots \\
& = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^2 m [R_n^o] [P_m] \\
& = Y_2 Q_1 + 2Y_1 Q_2 + Y_0 Q_3
\end{aligned} \tag{72}$$

Substituindo o resultado do somatório duplo da equação 72 na equação 71, retorna a equação 73 que representa o equacionamento do momento de ordem 2 para radicais livres.

$$\begin{aligned}
\frac{dY_2}{dt} = & K_{I1}[R_0^o][M_1] + K_{I2}[R_0^o][M_2] + 2K_{p1}[M_1]Y_1 + K_{p1}[M_1]Y_0 \\
& + 2K_{p2}[M_2]Y_1 + K_{p2}[M_2]Y_0 + K_{pp}(2Y_1 Q_2 \\
& + Y_0 Q_3) + K_{ip}[R_0^o]Q_3 - K_t Y_0 Y_2
\end{aligned} \tag{73}$$

É importante salientar que o equacionamento anterior possui um termo de terceira ordem, isto é, o momento do polímero morto de ordem 3 ligado a taxa de iniciação da PDB. Caso  $Q_3$  fosse resolvido pelo método utilizado até aqui geraria um termo de quarto grau e assim por diante. Em vista disso, para fechamento dos momentos é utilizada a equação de Saidel e Katz, equação 20.

### 3.5 Momento para polímero morto

Para o polímero morto foi desenvolvido, assim como para o polímero vivo, os momentos de ordem zero, um e dois.

#### 3.5.1 Momento de ordem 0

A resolução do momento de ordem zero ( $i=0$ ) começa a partir da equação 74 a seguir.

$$\frac{dQ_0}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^0 \frac{d[P_n^o]}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d[P_n^o]}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{d[P_n^o]}{dt} \quad (74)$$

Substituindo o balanço molar do polímero morto, equação 54, na equação anterior retorna a equação 75.

$$\begin{aligned} \frac{dQ_0}{dt} = & -K_{ip}[R_0^o] \sum_{n=1}^{\infty} n[P_n] - K_{pp}Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n[P_n] \\ & + \frac{K_t}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} [R_m][R_{n-m}] \end{aligned} \quad (75)$$

A expansão do somatório duplo, à fim de facilitar sua resolução, acontece ao adicionar o termo do somatório em destaque na primeira linha. Na segunda linha em diante da primeira coluna é adicionado o índice inicial do termo de fora tendendo ao índice final, o mesmo é feito na primeira linha a partir da segunda coluna para os índices do somatório de dentro. O interior da tabela é composto pelos valores de n e m aplicados ao termo do somatório, e vale ressaltar que os cálculos são feitos em cascata, ou seja, para n = 1 somente é calculado 1 termo, n = 2 calcula-se dois termos, e assim por diante, como é visto na Tabela 5.

Tabela 5 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 0 de polímeros mortos.				
$[R_m][R_{n-m}]$	m=1	m=2	m=3	m=4
n=1	$[R_1^o][R_0^o]$			
n=2	$[R_1^o][R_1^o]$	$[R_2^o][R_0^o]$		
n=3	$[R_1^o][R_2^o]$	$[R_2^o][R_1^o]$	$[R_3^o][R_0^o]$	
n=4	$[R_1^o][R_3^o]$	$[R_2^o][R_2^o]$	$[R_3^o][R_1^o]$	$[R_4^o][R_0^o]$
n=...	...	...	...	...
Soma	$[R_1^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o]$	$[R_2^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o]$	$[R_3^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o]$	$[R_4^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o]$

Fonte: Própria autoria.

Ao somar a última linha da tabela acima retorna a equação 76.



$$\begin{aligned}
& [R_1^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o] + [R_2^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o] + [R_3^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o] + \dots \\
& = \sum_{m=1}^{\infty} [R_m^o] \sum_{n=0}^{\infty} [R_n^o] = Y_0 Y_0
\end{aligned} \tag{76}$$

Substituindo a equação 76 na equação 75 retorna a equação 77, que representa o momento de ordem zero para polímero morto.

$$\frac{dQ_0}{dt} = -K_{ip}[R_0^o]Q_1 - K_{pp}Y_0Q_1 + \frac{K_t}{2}Y_0^2 \tag{77}$$

### 3.5.2 Momento de ordem 1

O momento de ordem um  $\left(\frac{dQ_1}{dt}\right)$  se inicia com a equação 78.

$$\frac{dQ_1}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^1 \frac{d[P_n^o]}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{d[P_n^o]}{dt} \tag{78}$$

Substituindo o balanço molar do polímero morto, equação 54, na equação 78 é gerado a equação 79.

$$\begin{aligned}
\frac{dQ_1}{dt} = & -K_{ip}[R_0^o] \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n] - K_{pp}Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P_n] \\
& + \frac{K_t}{2} \sum_{n=1}^{\infty} n \sum_{m=1}^{n-1} [R_m][R_{n-m}]
\end{aligned} \tag{79}$$

O somatório duplo foi resolvido por meio de sua expansão com o auxílio da Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 1 de polímeros mortos.

$n[R_m][R_{n-m}]$	m=1	m=2	m=3
n=1	$1[R_1^o][R_0^o]$		
n=2	$2[R_1^o][R_1^o]$	$2[R_2^o][R_0^o]$	
n=3	$3[R_1^o][R_2^o]$	$3[R_2^o][R_1^o]$	$3[R_3^o][R_0^o]$
n=...	...	...	...
Soma=	$[R_1^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)[R_n^o]$	$[R_2^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)[R_n^o]$	$[R_3^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+3)[R_n^o]$

Própria autoria.

Ao adicionar os termos da última linha da tabela anterior obtêm-se a equação 80.

$$\begin{aligned}
 & [R_1^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)[R_n^o] + [R_2^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)[R_n^o] + [R_3^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+3)[R_n^o] \\
 & + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)[R_n^o][R_m^o] = 2Y_0Y_1
 \end{aligned} \tag{80}$$

Substituindo a equação 80 na equação 79 retorna a equação 81.

$$\frac{dQ_1}{dt} = -K_{ip}[R_0^o]Q_2 - K_{pp}Y_0Q_2 + K_tY_1Y_0 \tag{81}$$

### 3.5.3 Momento de ordem 2

A desenvolvimento do momento de ordem dois para o polímero morto é visto a partir da equação 82.

$$\frac{dQ_2}{dt} = \sum_{n=0}^{\infty} n^2 \frac{d[P_n]}{dt} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \frac{d[P_n]}{dt} \tag{82}$$

Substituindo o balanço molar do polímero morto, equação 54, na equação 82 gera a equação 83.

$$\begin{aligned} \frac{dQ_2}{dt} = & -K_{ip}[R_0^o] \sum_{n=1}^{\infty} n^3[P_n] - K_{pp}Y_0 \sum_{n=1}^{\infty} n^3[P_n] \\ & + \frac{K_t}{2} \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{m=1}^{n-1} [R_m][R_{n-m}] \end{aligned} \quad (83)$$

A resolução do somatório duplo é expressa na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 - Resolução somatório duplo para momento de ordem 2 de polímeros mortos.			
$n^2[R_m][R_{n-m}]$	m=1	m=2	m=3
n=1	$1^2[R_1^o][R_0^o]$		
n=2	$2^2[R_1^o][R_1^o]$	$2^2[R_2^o][R_0^o]$	
n=3	$3^2[R_1^o][R_2^o]$	$3^2[R_2^o][R_1^o]$	$3^2[R_3^o][R_0^o]$
n=...	...	...	...
Soma=	$[R_1^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^2 [R_n^o]$	$[R_2^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)^2 [R_n^o]$	$[R_3^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+3)^2 [R_n^o]$

Fonte: Própria autoria.

Somando a última linha da tabela anterior retorna à equação 84.

$$\begin{aligned} & [R_1^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^2 [R_n^o] + [R_2^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)^2 [R_n^o] \\ & + [R_3^o] \sum_{n=0}^{\infty} (n+3)^2 [R_n^o] + \dots \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^2 [R_n^o][R_m^o] = 2Y_0Y_2 + 2Y_1^2 \end{aligned} \quad (84)$$

Substituindo o resultado da equação 84 na equação 83 retorna a equação 85 que representa o momento de ordem 2 para polímeros mortos.

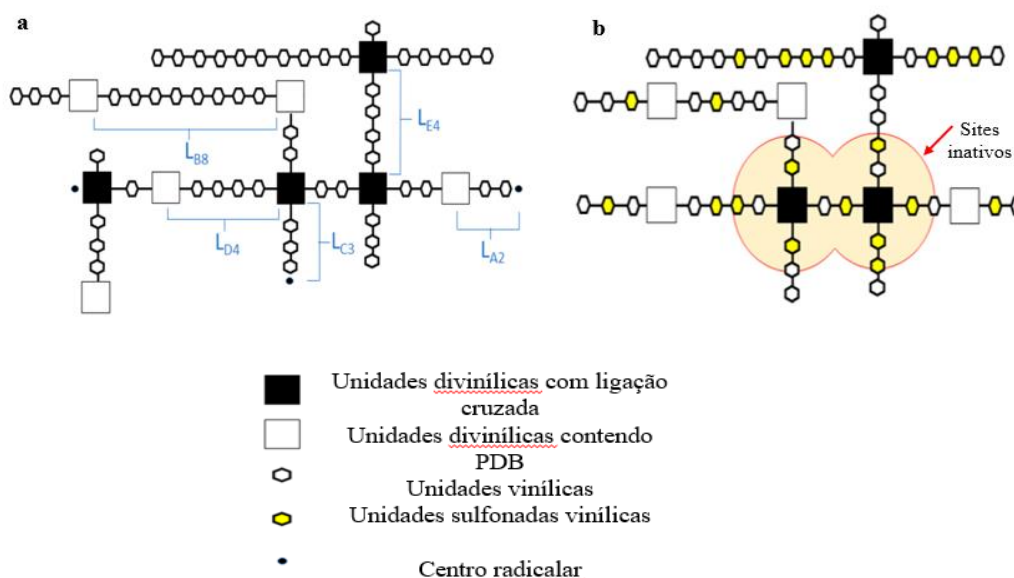
$$\frac{dQ_2}{dt} = -K_{ip}[R_0^o]Q_3 - K_{pp}Y_0Q_3 + K_t(Y_2Y_0 + Y_1^2) \quad (85)$$

Assim como para o momento de ordem 2 dos radicais livres a equação 85 necessita da resolução do termo  $Q_3$ , que é feito por meio da aplicação da equação 20.

### 3.6 Balanço para sequências

Resinas à base de copolímeros de estireno com agentes reticulantes podem ser aplicadas em catálise e operações de troca iônica. As resinas podem ser formadas, por exemplo, com a adição de grupos sulfonados, o que normalmente ocorre sem grandes problemas, uma vez que unidades sulfonadas são moléculas pequenas que não encontram dificuldades de se distribuírem entre os emaranhados do copolímero. Entretanto, quando a resina sulfonada é utilizada como catalisador, caso as moléculas da reação catalisada sejam grandes, há um impedimento de acesso a regiões com alta densidade de cadeias poliméricas (AGUIAR et al., 2021). Vale ressaltar que, na Figura 4,  $L_{A2}$  representa uma sequência composta por 2 unidades vinílicas conectando PDB a um centro radicalar,  $L_{B8}$  indica 8 unidades de monômero vinílico conectando 2 duplas ligações pendentes,  $L_{C3}$  mostra 3 unidades vinílicas conectando uma ligação cruzada a um centro radicalar,  $L_{D4}$  retrata 4 unidades de vinil ligando uma ligação cruzada a uma PDB e  $L_{E4}$  mostra 4 unidades vinílicas conectando duas ligações cruzadas.

Figura 4 – a) Exemplo de sequências formadas durante copolimerização; b) Resina sulfonada com sítios inativos.



Fonte: Adaptado de Aguiar et al. (2021).

Estudos mostram que uma maior concentração de DVB está relacionada a uma maior concentração de *crosslinking* que por sua vez tende a aumentar a existência de sítios inativos que diminuem a eficiência catalítica de resinas criadas a partir destes copolímeros (BRINGUÉ *et al.*, 2019). Seguem abaixo as equações 86 à 96, referentes ao balanço molar de sequências, desenvolvido no estudo de Aguiar *et al.* (2021). Vale ressaltar que  $R_S^o$  representa a concentração de radicais com apenas unidades de estireno,  $L_{A_r}$  retrata concentração de sequências conectando a PDB ao centro radicalar contendo  $r$  unidades de estireno,  $L_{B_r}$  caracteriza a concentração de sequências que possuem  $r$  unidades de estireno conectando duas duplas ligações pendentes,  $L_{C_r}$  evidencia a concentração de sequências conectando uma unidade de ligação cruzada a um centro radicalar contendo  $r$  unidades de estireno,  $L_{D_r}$  representa a concentração de  $r$  unidades de estireno que são conectadas por uma PDB a uma unidade de ligação cruzada e  $L_{E_r}$  simboliza a concentração de duas ligações cruzadas conectadas por  $r$  unidades de estireno.

$$\begin{aligned} \frac{dR_S^o}{dt} = & k_{I_1} R_0^o M_1 - k_{P_2} R_S^o M_2 \\ & - k_{P_3} R_S^o \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{B_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{D_r} \right) \\ & - k_t R_S^o \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_r} \right) - \frac{1}{2} k_t R_S^{o^2} \end{aligned} \quad (86)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{A_s}}{dt} = & k_{I_2} R_0^o M_2 + k_{P_2} M_2 \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_r} + R_S^o \right) \\
& - L_{A_0} \left[ k_{P_1} M_1 + k_{P_2} M_2 \right. \\
& + k_t \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_r} + R_0^o + R_S^o \right) \\
& + K_{P_3} \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{B_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{D_r} \right. \\
& \left. \left. + R_0^o + R_S^o \right) \right] \quad (87)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{A_r}}{dt} = & k_{P_1} M_1 L_{A_{r-1}} + k_{P_1} M_1 L_{A_r} - k_{P_2} M_2 L_{A_r} \\
& - k_t L_{A_r} \left( \frac{1}{2} \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_S^o \right) \\
& - k_{P_3} L_{A_r} \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_s} \right. \\
& \left. + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{D_s} + R_0^o + R_S^o \right) \quad (88)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{B_0}}{dt} = & k_{P_2} L_{A_0} M_2 + \frac{1}{2} k_t L_{A_0}^2 \\
& - k_{P_3} L_{B_0} \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_r} + R_0^o \right. \\
& \left. + R_S^o \right) \quad (89)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{B_r}}{dt} = & k_{P_2} L_{A_r} M_2 + k_t \sum_{s=1}^r L_{A_s} L_{A_{r-s}} \\
& - k_{P_3} L_{B_r} \left( \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o \right. \\
& \left. + R_S^o \right) \quad (90)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{C_0}}{dt} = & k_{P_1} L_{C_0} M_1 - k_{P_2} L_{C_0} M_2 \\
& - k_t L_{C_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_S^o \right) \\
& - k_{P_3} L_{C_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} \right) \\
& + k_{P_3} \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{A_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} \right. \\
& \left. + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} + R_0^o + R_S^o \right) \\
& + k_{P_3} \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{B_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o + R_S^o \right) \\
& + k_{P_3} \sum_{r=0}^{n_{\max}} L_{D_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o + R_S^o \right) \quad (91)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{C_r}}{dt} = & k_{P_1} L_{C_{r-1}} M_1 - k_{P_1} L_{C_r} M_1 - k_{P_2} L_{C_r} M_2 \\
& + k_t L_{C_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_S^o \right) \\
& - k_{P_3} L_{C_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} \right) \quad (92) \\
& + k_{P_3} L_{A_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o \right. \\
& \left. + R_S^o \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{D_0}}{dt} = & k_{P_2} M_2 L_{C_0} - k_t L_{A_0} L_{C_0} \\
& + k_{P_3} L_{A_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} \right) \\
& + k_{P_3} L_{B_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o \right. \\
& \left. + R_S^o \right) \quad (93) \\
& - k_{P_3} L_{D_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o \right. \\
& \left. + R_S^o \right)
\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
\frac{dL_{D_r}}{dt} = & k_{P_2} M_2 L_{C_r} + k_t \sum_{s=1}^r L_{A_s} L_{C_{r-s}} \\
& + k_{P_3} L_{A_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} \right) \\
& + k_{P_3} L_{B_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o + R_S^o \right) \\
& - k_{P_3} L_{D_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o \right. \\
& \left. + R_S^o \right)
\end{aligned} \quad (94)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{E_0}}{dt} = & k_{P_3} L_{A_0} (L_{C_0} + L_{D_0}) \\
& + k_{P_3} L_{C_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} \right) \\
& + k_{P_3} L_{D_0} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o + R_S^o \right) + \frac{1}{2} k_t L_{C_0}^2
\end{aligned} \quad (95)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dL_{E_r}}{dt} = & k_{P_3} \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{A_s} (L_{C_r} + L_{D_r}) \\
& + k_{P_3} L_{C_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{B_s} + \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{D_s} \right) \\
& + k_{P_3} L_{D_r} \left( \sum_{s=0}^{n_{\max}} L_{C_s} + R_0^o + R_S^o \right) \\
& + \frac{1}{2} k_t \sum_{s=1}^r L_{C_s} L_{C_{r-s}}
\end{aligned} \quad (96)$$

Pode ser visto na equação 97 a fração de  $L_{E,n}$  ( $Y_{L_{E,n}}$ ) relacionado a todas as seqüências de n unidades de estireno conectando duas ligações cruzadas. Foi dado

maior enfoque neste termo, pois  $L_{E,n}$  tem maior associação com a inacessibilidade a regiões do copolímero, uma vez que produz maior densidade de cadeias.

$$Y_{L_{E,n}} = \frac{L_{E,n}}{\sum_{j=1}^{n_{m\acute{a}x}} L_{E_j}} \quad (97)$$

### 3.7 Simulação - Copolimerização de estireno e divinilbenzeno

A simulação do sistema da copolimerização de estireno e DVB iniciado por BPO em presença de tolueno como solvente foi realizada com o auxílio do equacionamento dos balanços molares para espécies e sequências e método dos momentos, anteriormente citados, por meio de integração numérica em Scilab<sup>®</sup> através da função ODE.

As constantes que compõem o equacionamento matemático podem ser vistas na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 – Constantes cinéticas e razões de reatividade.	
Constantes cinéticas	Unidade
$K_d = 6,94 * 10^{13} \exp\left(-\frac{14710}{T}\right)$	$s^{-1}$
$K_{p_{11}} = 4,27 * 10^7 \exp\left(-\frac{3909}{T}\right)$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$r_{1mDVB} = 0,43; r_{1pDVB} = 0,24$	
$K_{p_{12}} = \frac{k_{p_{11}}}{0,7r_{1mDVB} + 0,24r_{1pDVB}}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$K_{p_{21}} = 0,77K_{p_{11}}; K_{p_{22}} = 0,77K_{p_{12}}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$K_{p_1} = \frac{U_1K_{p_{11}} + U_2K_{p_{21}}}{U_1 + U_2}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$K_{p_2} = \frac{U_1K_{p_{12}} + U_2K_{p_{22}}}{U_1 + U_2}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$K_{I_1} = K_{p_{11}}; K_{I_2} = K_{p_{12}}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$K_t = \left(\frac{K_{p_1}}{426,4 \exp\left(-\frac{3127}{T}\right)}\right)^2$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$
$K_{p_{1mPDB}} = \frac{C_p K_{p_{11}}}{2r_{1mDVB}}; K_{p_{1pPDB}} = \frac{C_p K_{p_{11}}}{2r_{1pDVB}}$	$L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$

$K_{p_{2mPDB}} = 0,77K_{p_{1mPDB}}; K_{p_{2pPDB}}$	$L mol^{-1} s^{-1}$
$= 0,77K_{p_{1PDB}}$	
$K_{p_{13}} = 0,7K_{p_{1mPDB}} + 0,3K_{p_{1pPDB}}$	$L mol^{-1} s^{-1}$
$K_{p_{23}} = 0,7K_{p_{2mPDB}} + 0,3K_{p_{2pPDB}}$	$L mol^{-1} s^{-1}$
$f = 0,55$	
$K_{p_3} = \frac{(U_1K_{p_{13}} + U_2K_{p_{23}})}{U_1 + U_2}$	$L mol^{-1} s^{-1}$

Fonte: Aguiar et al. (2021).

A equação para  $K_t$  presente na tabela acima foi utilizada para ajustar a eficiência do iniciador. Quando  $f$  foi fixado em 0,55 e a autoaceleração foi considerada, utilizou-se a equação 12 para calcular a constante cinética de terminação.

Para a comprovação de que as constantes de ajuste eram as que mais se adequavam ao modelo foi utilizada a equação 98. Equacionamento referente a distância entre dois pontos ( $d_{AB}$ ), sendo estes:  $A(x_A, y_A)$  e  $B(x_B, y_B)$ . (LUIZ, 2023). Aplicando ao modelo desenvolvido, foi fixado o tempo coletado nos dados experimentais e calculou a distância ao ponto equivalente na curva do modelo.

$$d_{AB} = \sqrt{(x_B - x_A)^2 + (y_B - y_A)^2} \quad (98)$$

### 3.8 Dados experimentais

Os dados experimentais de interesse para o estudo encontram-se no Apêndice A. Na Tabela 9 é possível localizar as propriedades dos compostos presentes na copolimerização estudada e, na Tabela 10, as condições experimentais.

Tabela 9 – Propriedades dos compostos.

Composto	Massa molar (g/mol)	Densidade absoluta (g/L)
Estireno	104,15	0,909
Divinilbenzeno	130,19	0,912
Tolueno	92,13	0,865
BPO	242,20	1,300

Fonte: ChemicalBook (2023).

Tabela 10 – Valores de massas adicionadas para experimentos.

Experimento	m <sub>BPO</sub> (g)	m <sub>estireno</sub> (g)	m <sub>DVB</sub> (g)	m <sub>tolueno</sub> (g)
BAT – 6%	0,6350	23,2820	1,8610	55,8580
BAT – 10%	0,6280	22,0800	3,0720	55,8700
BAT – 14%	0,6460	20,8720	4,2470	55,8600
SC60 – 6%	0,6120	23,2890	2,8140	35,8700
SC60 – 10%	0,6260	22,0400	4,6080	35,8860
SC60 – 14%	0,6446	20,8606	6,4006	35,8556
SC120 – 6%	0,6100	23,2530	2,6770	20,9020
SC120 – 10%	0,6310	22,0480	4,3900	20,8690
SC120 – 14%	0,6470	20,8840	6,0910	20,8690

BAT, SC60 e SC120 referem-se aos regimes: em batelada, semicontínuo com alimentação de DVB por 60 minutos e semicontínuo alimentado com DVB por 120 minutos, respectivamente.

Fonte: Lima (2023).

Na Tabela 11 encontram-se os tempos referentes ao ponto de gel para cada experimento, sendo estes determinados experimentalmente. A viscosidade do meio aumenta até que não seja possível coletar uma amostra com a micropipeta, este momento é estipulado como o ponto de gel.

Tabela 11 – Ponto de gel para cada experimento.

Experimento	Ponto de gel [horas : minutos]
BAT – 6%	2:25
BAT – 10%	2:00
BAT – 14%	1:40
SC60 – 6%	3:00
SC60 – 10%	2:10
SC60 – 14%	2:10
SC120 – 6%	3:25
SC120 – 10%	2:35
SC120 – 14%	2:25

Fonte: Lima (2023).

Os valores da tabela anterior foram utilizados à fim de estimar  $C_p$  juntamente com a curva de massa molecular média mássica, obtida por meio da

simulação.  $C_p$  representa um parâmetro de correlação entre reatividades, isto é, está ligado à cinética de ligação cruzada.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

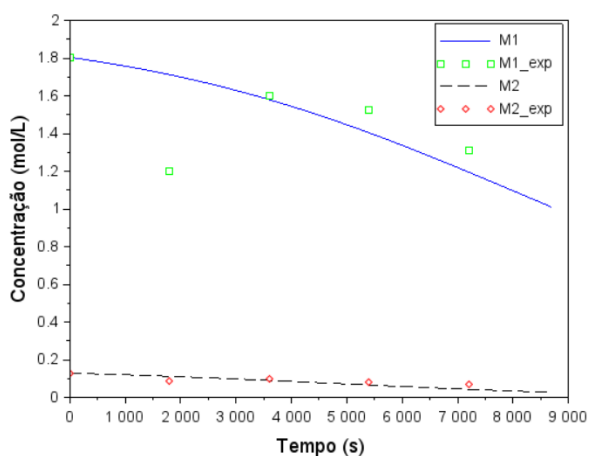
### 4.1 Balanço de espécies

Considerando o balanço de espécies, para cada experimento, foi criado um único gráfico relacionando as concentrações molares de estireno e DVB obtidas através da simulação com os respectivos dados experimentais. Assim como um gráfico da massa molecular média mássica (MW) ao longo do tempo, curva que ao se aproximar do ponto de gel tende ao infinito, obtendo-se assim, os valores estimados de  $C_p$ .

Para os experimentos em batelada foi levado em consideração o efeito de Trommsdorff uma vez que espera-se que a autoaceleração seja mais evidente para este sistema, porque a densidade de cadeias é mais elevada em relação ao regime semicontínuo. Em vista disso, a eficiência foi fixada em 0,55 para os testes em batelada, sendo utilizado a equação 12 para obter  $K_t$ . Enquanto para os experimentos semicontínuos,  $f$  foi ajustado e a constante cinética de terminação foi calculada por meio da equação presente na Tabela 8.

Começando pelo estudo em batelada com menor porcentagem de DVB (6%), na Figura 5 são vistas as curvas ajustadas de concentração para os monômeros. M1 e M1\_exp representam as concentrações molares para estireno obtidas através da simulação e de dados experimentais, respectivamente, o mesmo é válido para M2 e M2\_exp, contudo, para o monômero DVB. Foi alcançada uma distância entre os pontos experimentais e modelo de 0,85.

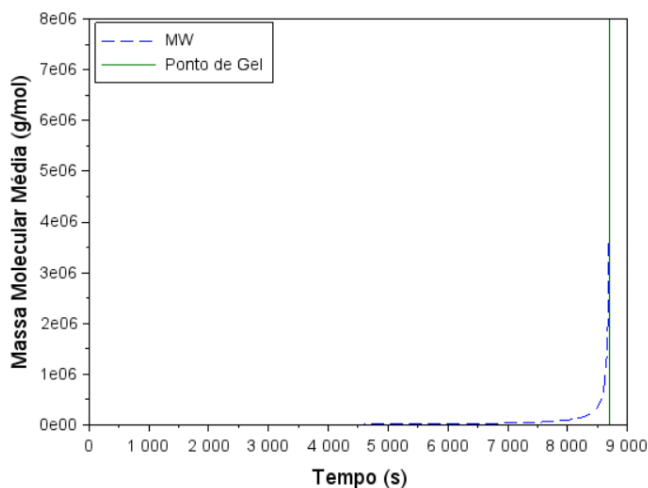
Figura 5 – Batelada 6% - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



$A_1=0$  e  $K_{t,0}=2,5 \cdot 10^7$ . Fonte: Própria autoria.

Para o ajuste de  $C_p$ , visto na Figura 6 a curva da massa molecular média mássica ao longo do tempo tende ao infinito, há um ajuste muito satisfatório com o ponto de gel.

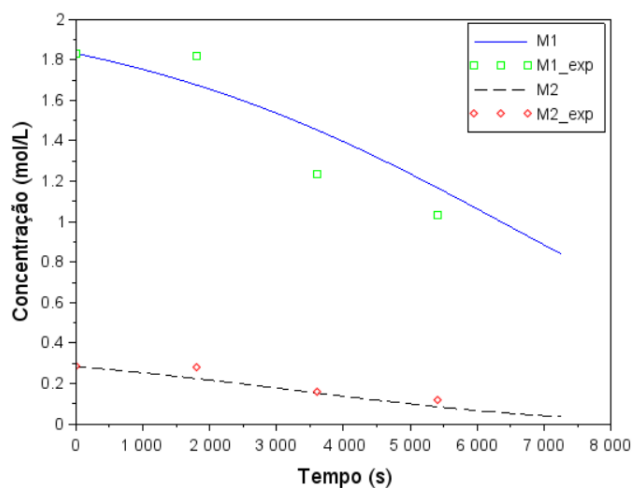
Figura 6 – Batelada 6% - Gráfico MW versus Tempo.



$C_p=0,0700$ . Fonte: Própria autoria.

Para a batelada a 10% de DVB houve um bom ajuste dos pontos experimentais para o divinilbenzeno, enquanto para a concentração de estireno os pontos aparecem mais afastados, como é demonstrado na Figura 7, contudo, foi apresentado uma distância entre pontos de 0,59.

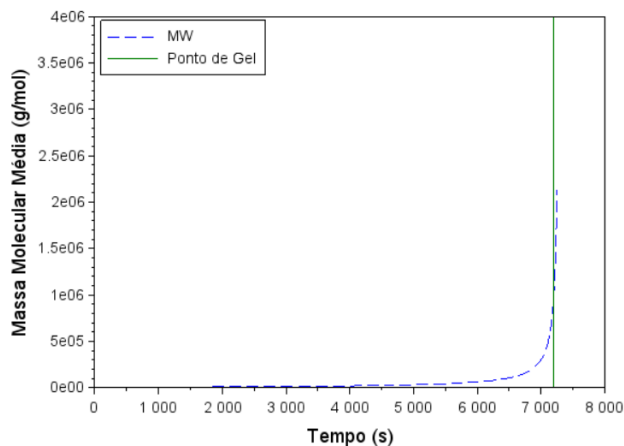
Figura 7 – Batelada 10% - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



$A_1$  e  $K_{t0}$  são respectivamente, -1 e 2,8.107. Fonte: Própria autoria.

Quando a curva presente na Figura 8 tende ao infinito há um pequeno distanciamento do ponto de gel, entretanto, o ajuste ainda pode ser considerado significativo.

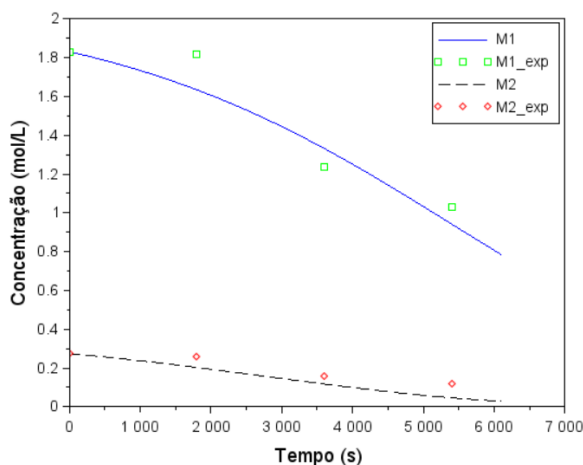
Figura 8 – Batelada 10% - Gráfico MW versus Tempo.



$C_p = 0,0233$ . Fonte: Própria autoria.

Para a batelada com maior proporção de agente reticulante (14%), Figura 9, atingiu-se uma distância entre os pontos experimentais e simulados de 0,54, tendo esse valor em maior parte puxado pelos pontos de estireno.

Figura 9 – Batelada 14% - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.

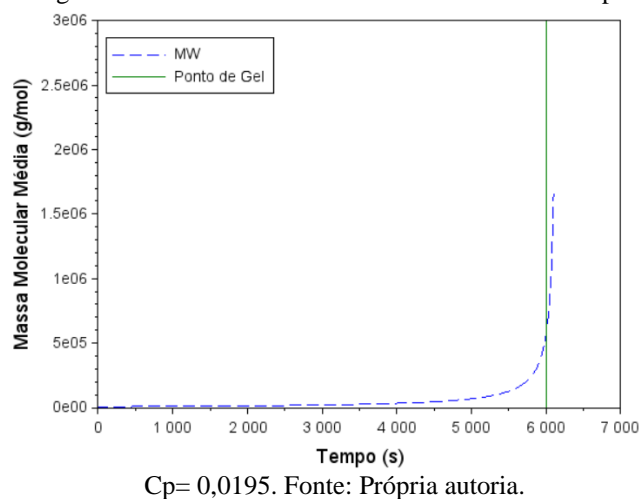


$A_1$  e  $K_{t0}$  são respectivamente, -1 e  $1,9 \cdot 10^7$ . Fonte: Própria autoria.

O ajuste do ponto de gel com a curva de MW ao longo do tempo foi um pouco menos preciso que para a batelada a 10%, como é visto na Figura 10.



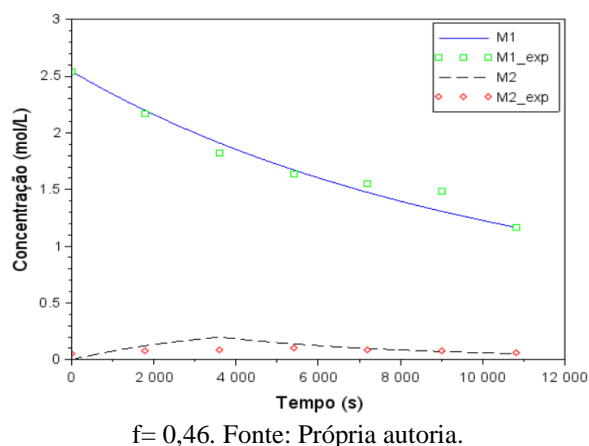
Figura 10 – Batelada 14% - Gráfico MW versus Tempo.



Ao iniciar a análise dos experimentos em regime semicontínuo foi obtido uma distância entre os pontos maior do que a encontrada para sistema em batelada em vista da aproximação feita para a alimentação, como citado anteriormente, a adição de DVB após o início do processo foi feita em 4 e 7 vezes pontuais, respectivamente, para os testes com 60 e 120 minutos de alimentação, e com o intuito de diminuir a complexidade do código foi considerado que a alimentação acontecia continuamente ao longo do tempo estipulado para a mesma.

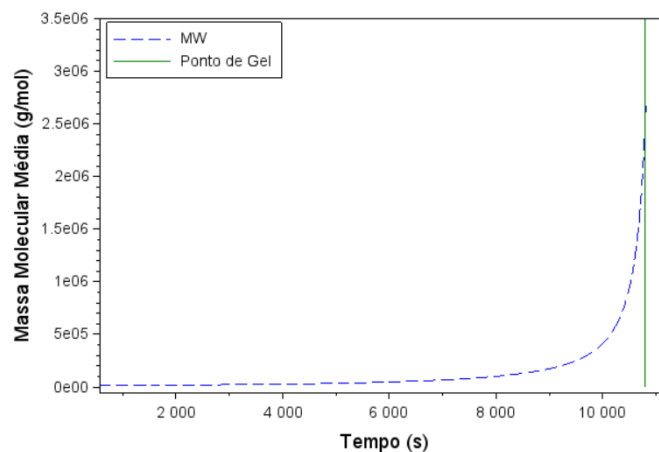
Na Figura 11 é evidenciado o ajuste para o experimento semicontínuo com 60 minutos e 6% de alimentação, obteve uma distância entre os dados experimentais e simulados de 0,68.

Figura 11 – Semicontínuo 6% - 60 minutos de alimentação – Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo



Há um bom ajuste do ponto de gel como visto na Figura 12.

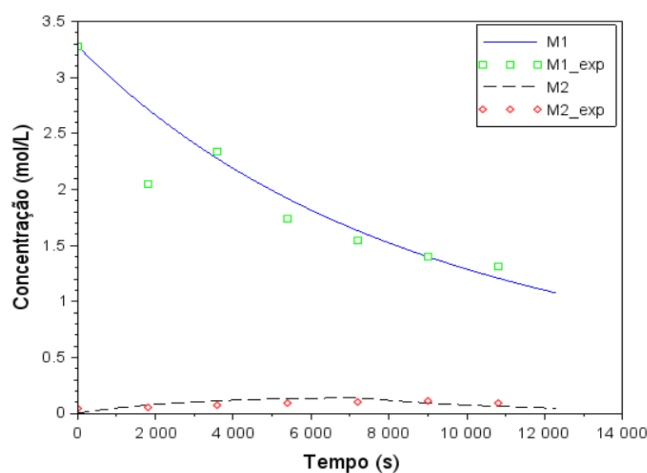
Figura 12 – Semicontínuo 6% - 60 minutos de alimentação – Gráfico MW versus Tempo.



$C_p = 0,058$ . Fonte: Própria autoria.

Seguindo com 6% de DVB, contudo, com 120 minutos de alimentação os ajustes foram menos precisos do que os testes semicontínuos com 60 minutos de alimentação, uma vez que com o aumento do tempo em que ocorre a alimentação é esperado que aumente o erro devido a adição de forma estimada. A Figura 13 mostra o ajuste obtido com distância entre os pontos de 1,33.

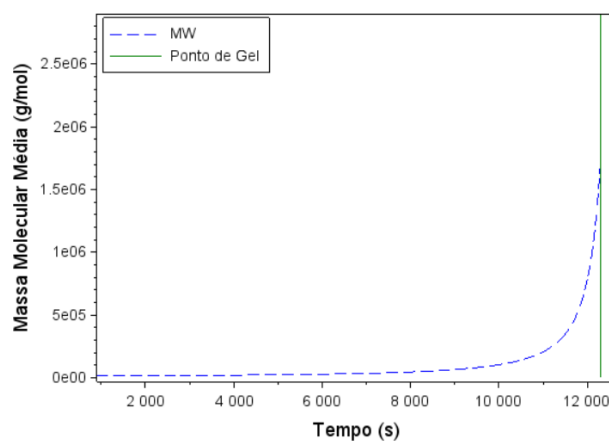
Figura 13 - Semicontínuo 6% - 120 minutos de alimentação - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



$f=0,57$ . Fonte: Própria autoria.

O ajuste do ponto de gel foi satisfatório com ambas as curvas tendendo ao infinito de forma muito próximas, como é visto na Figura 14.

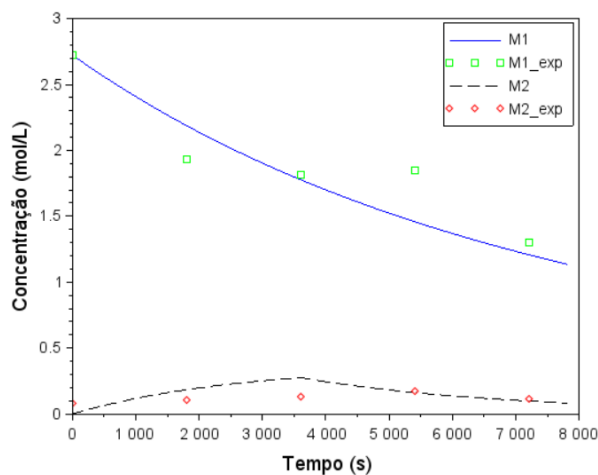
Figura 14 - Semicontínuo 6% - 120 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.



$C_p=0,112$ . Fonte: Própria autoria.

Para semicontínuo a 10% de DVB e 60 minutos com alimentação, Figura 15, alcançou uma eficiência de 100% do iniciador e uma distância entre dados experimentais e simulados de 1,09 em grande parte devido a dois pontos experimentais de estireno que não seguem o mesmo caminho dos demais.

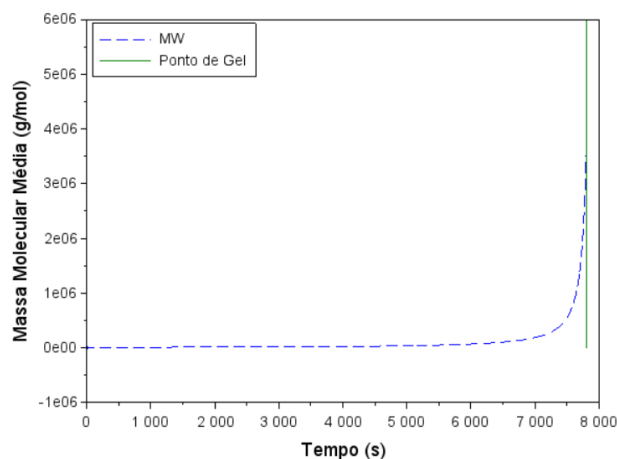
Figura 15 - Semicontínuo 10% - 60 minutos de alimentação – Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



$f=1$ . Fonte: Própria autoria.

Como mostra a Figura 16 o ajuste de  $C_p$  é feito de forma satisfatória.

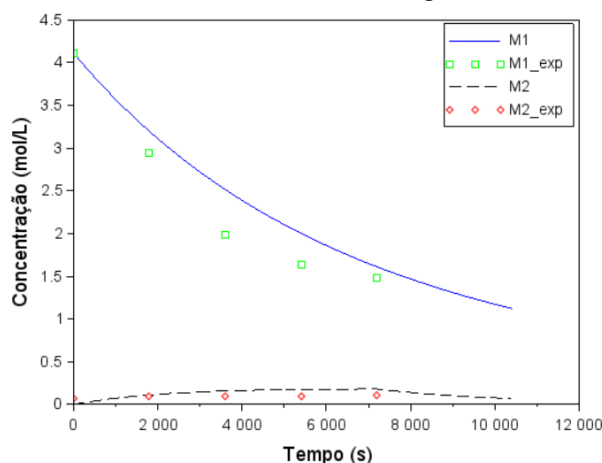
Figura 16 - Semicontínuo 10% - 60 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.



$C_p=0,0705$ . Fonte: Própria autoria.

Seguindo com 10% de agente reticulante, contudo com 120 minutos de alimentação foi obtido uma distância entre os dados de 1,58 como mostra a Figura 17.

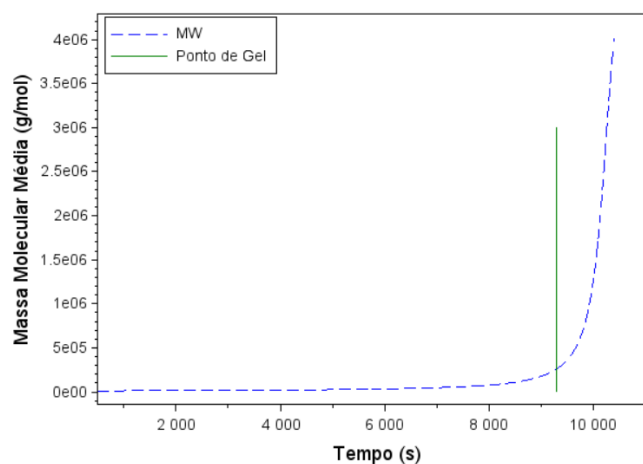
Figura 17 - Semicontínuo 10% - 120 minutos de alimentação - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



$f=1$ . Fonte: Própria autoria.

Com base na Figura 18 a curva referente a massa molecular média mássica ao longo do tempo tende ao infinito como esperado, contudo, ela não está próxima ao ponto em que se inicia a gelificação. O ponto de gel é obtido através da observação do analista e não utiliza nenhum equipamento para sua verificação, o que facilmente pode fazer com que esse tempo não seja estimado com extrema exatidão, uma vez que se trata do início da formação de gel na solução e não a completa gelificação do copolímero.

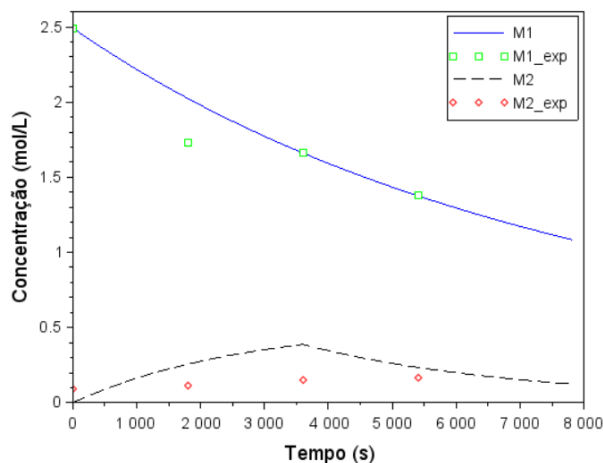
Figura 18 - Semicontínuo 10% - 120 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.



$C_p=0,137$ . Fonte: Própria autoria.

A Figura 19 evidencia o ajuste dos dados experimentais para o processo semicontínuo a 14% com 60 minutos de alimentação. Os valores obtidos em laboratório para estireno se adequam de forma bem satisfatória ao modelo, com apenas 1 ponto distante da curva. Foi alcançado uma distância entre os valores de 0,84.

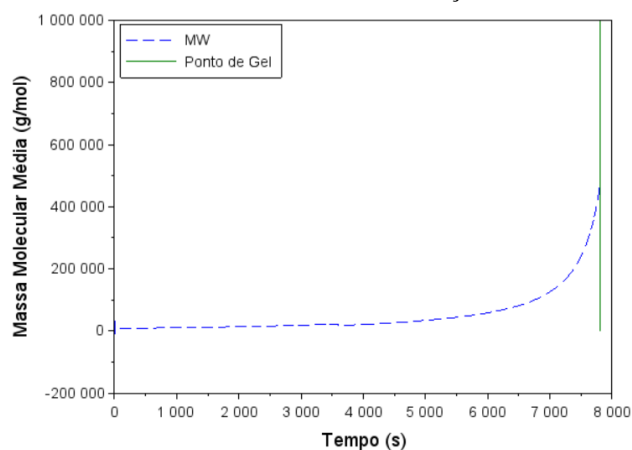
Figura 19 - Semicontínuo 14% - 60 minutos de alimentação – Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



$f=0,89$ . Fonte: Própria autoria.

O ajuste é visto na Figura 20, a curva de MW começou a subir tendendo ao infinito e mesmo com um ajuste fino com 7 casas decimais não sobe verticalmente, mas há uma tendência de subida.

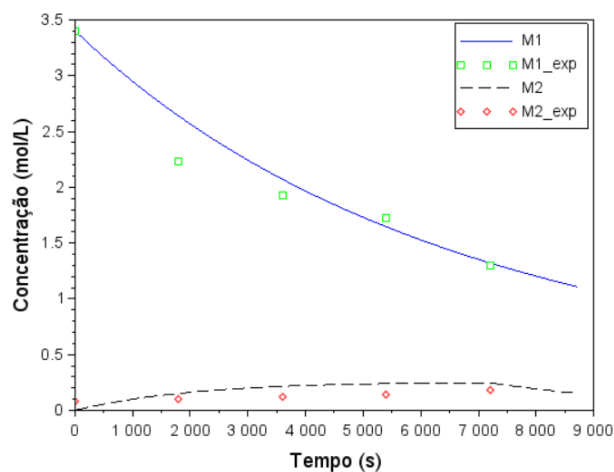
Figura 20 - Semicontínuo 14% - 60 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.



Cp igual a 0,0459199. Fonte: Própria autoria.

A Figura 21 mostra o ajuste obtido para 14% de DVB com alimentação nos primeiros 120 minutos, com distância entre modelo e experimental em 1,05.

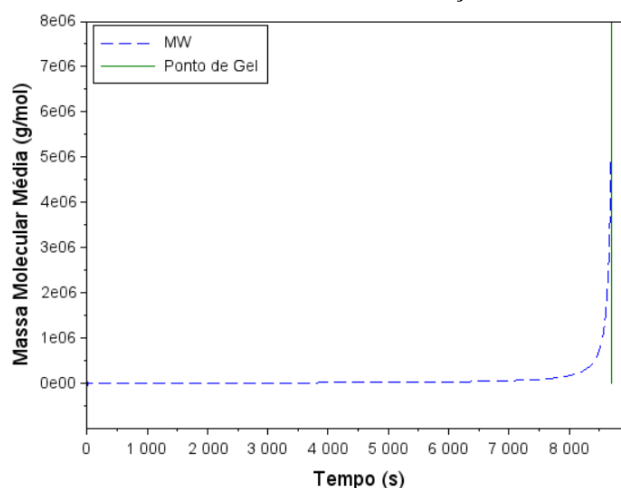
Figura 21 - Semicontínuo 14% - 120 minutos de alimentação - Gráfico de Concentração monomérica versus Tempo.



f=1. Fonte: Própria autoria.

A Figura 22 evidencia um bom ajuste entre curva de massa molecular média mássica ao longo do tempo e ponto de gel.

Figura 22 - Semicontínuo 14% - 120 minutos de alimentação - Gráfico MW versus Tempo.



$C_p = 0,0944$ . Fonte: Própria autoria.

A Tabela 12 a seguir reporta os dados obtidos para eficiência do iniciador e  $C_p$  para os experimentos. Para os experimentos em batelada foi visto um decaimento no valor de  $C_p$  com o aumento da porcentagem de agente reticulante. Dentro das constantes cinéticas  $C_p$  influencia diretamente no valor da constante de propagação da PDB, indicando uma maior tendência de conversão de dupla ligação pendente para porcentagens menores de DVB.

Tabela 12 – Resumo das constantes ajustadas  $f$  e  $C_p$ .

Experimento	$f$	$C_p$
BAT – 6%	0,55	0,0700000
SC60 – 6%	0,46	0,058000
SC120 – 6%	0,57	0,112000
BAT – 10%	0,55	0,0233000
SC60 – 10%	1,00	0,0705000
SC120 – 10%	1,00	0,137000
BAT – 14%	0,55	0,0195000
SC60 – 14%	0,89	0,0459199
SC120 – 14%	1,00	0,0944000

Fonte: Própria autoria.

Para os experimentos seguindo o modelo semicontínuo tendo alimentação nos primeiros 60 minutos de reação,  $C_p$  não demonstra um decréscimo com o

aumento da porcentagem de DVB. O valor obtido para  $C_p$  para 10% de agente reticulante é bem próximo para à 6% em batelada. Para os testes seguindo o sistema de alimentação de DVB durante 120 minutos após iniciar o processo são observados valores mais altos do que os demais, indicando que quando o DVB é distribuído de forma mais espaçada ao longo da reação há um aumento na conversão de duplas ligações pendentes.

Para o regime semicontínuo houve um aumento de  $f$ , mudando o tempo de alimentação de 60 minutos para 120 minutos, com exceção de 10% em DVB que permaneceu constante, como mostra a tabela anterior. Para 6% de agente reticulante  $f$  obteve os menores valores, contudo, ao distribuir a alimentação por mais tempo há um incremento positivo na eficiência, indicando uma maior quantidade de radicais que irão participar diretamente do crescimento da cadeia do copolímero, ou seja, há uma menor perda para o efeito gaiola.

Segundo estudos de Chanda (2000) ao aumentar a viscosidade do meio de reação o tempo de vida dos radicais na gaiola de solvente aumenta, tendo como consequência uma diminuição da eficiência do iniciador. Desta forma, fixando a porcentagem de agente reticulante adicionada ao meio, considerando experimentos em regime semicontínuo que apresentaram variação de  $f$ , tanto para 6% como 14% houve um aumento da eficiência do iniciador com a distribuição do DVB por um período de tempo maior. Voltando na tabela 11, em que foi mostrado os tempos para ponto de gel, para 6% de DVB foi de 3 horas para 60 minutos de alimentação e 3 horas e 25 minutos para 120 minutos de adição do DVB, seguindo a mesma sequência, para 14% de agente reticulante o ponto de gel foi de 2 horas e 10 minutos para 2 horas e 25 minutos. Indicando que com uma distribuição de DVB mais espaçada o meio atinge uma viscosidade mais expressiva com um maior tempo e este efeito negativo sobre a eficiência do iniciador é diminuído.

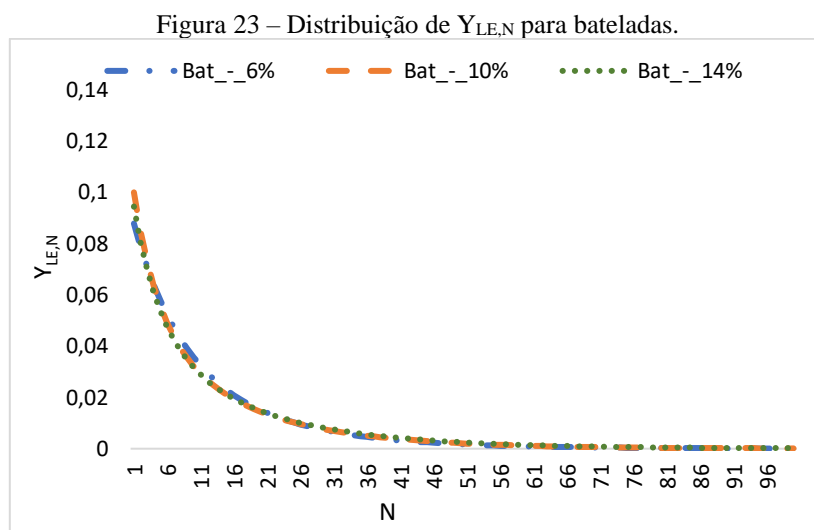
Vale ressaltar que os valores obtidos de eficiência para o BPO para processos semicontínuos com alimentação de DVB por 120 minutos de 10% e 14% foram ajustados em 1 por ser o valor que gerava a menor distância entre os pontos experimentais e do modelo, assim como foi feito para os demais experimentos, contudo, foi observado que nestes dois casos  $f$  maior do que 1 gerava distâncias menores. Foi fixado em 1 para os casos anteriormente, pois uma eficiência maior do que 100% para o iniciador é irreal. Mesmo tendo originado valores para distância entre os pontos similar ao que foi encontrado para mesmas condições de



alimentação é um indício de uma pequena não adequação para o modelo nestes casos.

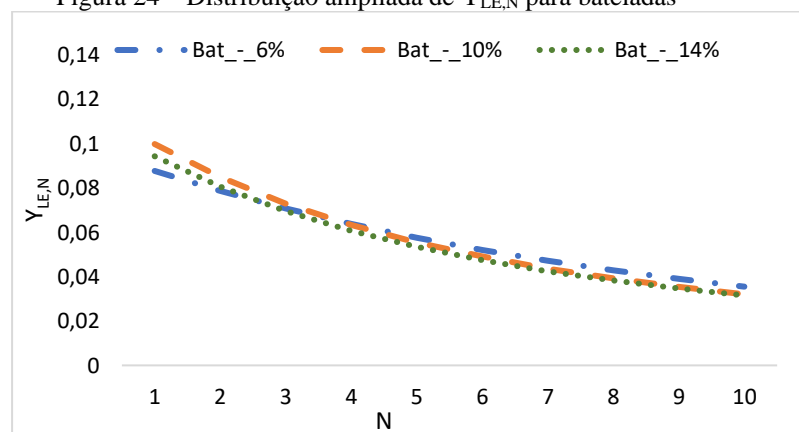
## 4.2 Balanço de sequências

A análise acerca do balanço de sequências foi focada na variação dos valores de  $Y_{LE,N}$ . Na Figura 23 é possível ver a distribuição para as bateladas com N variando de 1 a 100.



Fonte: Própria autoria.

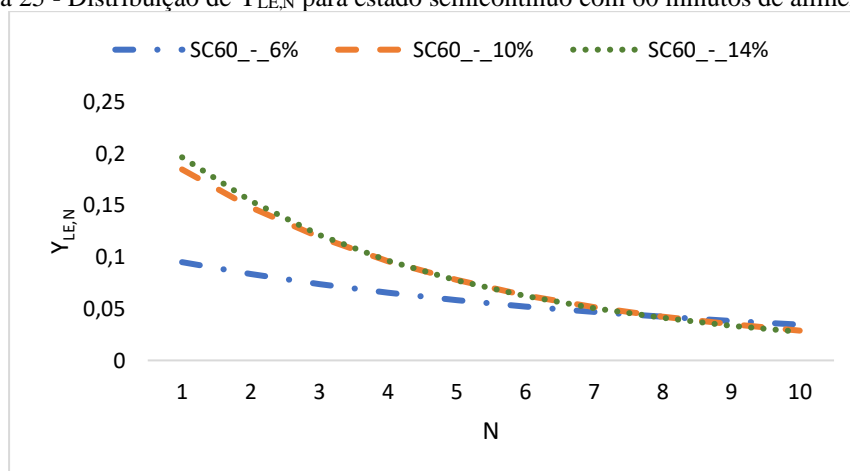
As curvas na figura anterior são muito próximas e se sobrepõem em especial a partir de  $N=21$ , o que dificultou analisar possíveis diferenças no início, a Figura 24 representa os mesmos dados enunciados na Figura 23, contudo, ampliados apenas para  $N$  até 10. Os valores permanecem bem similares, havendo uma pequena diferença para os pontos iniciais para batelada a 6% de DVB que obteve resultados menores.

Figura 24 – Distribuição ampliada de  $Y_{LE,N}$  para bateladas

Fonte: Própria autoria.

Para os próximos gráficos analisados foi feita a mesma coisa, ou seja, o sistema foi modelado para N variando de 1 a 100, mas foi mostrado apenas N de 1 a 10.

Ao analisar a distribuição de  $Y_{LE,N}$  para o estado semicontínuo com alimentação nos primeiros 60 minutos de reação, Figura 25, as curvas são bem semelhantes para 10% e 14%. Para 6% a curva começou num ponto mais abaixo até  $N=7$ , em seguida cruza as demais curvas e seguem sobrepostas. É esperado que a 6% os valores sejam menores o que indicam que fixando o método, concentrações menores de agente reticulante tendem a formar menos sítios inacessíveis para moléculas grandes.

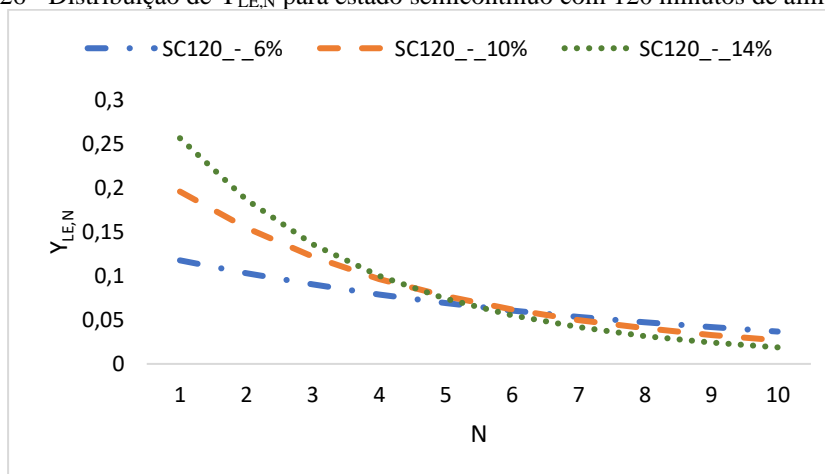
Figura 25 - Distribuição de  $Y_{LE,N}$  para estado semicontínuo com 60 minutos de alimentação.

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 26, em que há variação de porcentagem de DVB, mas foi fixado o método, isto é, o processo foi semicontínuo com alimentação nos primeiros 120 minutos. Há uma tendência semelhante ao que foi visto na figura anterior, entretanto, como o agente reticulante foi distribuído de forma mais espaçada durante a reação, a relação de que maiores concentrações de DVB geram uma maior quantidade de sítios inacessíveis para moléculas grande é visto de forma mais evidente, considerando N entre 1 e 4. Para N=5 as curvas para 10% e 14% de DVB se cruzam e logo em seguida, com N=6 se interceptam com 6% de DVB. Considerando N=7, a curva SC120 14% obtêm os menores valores, indicando que mesmo que a curva comece com os maiores valores para  $Y_{LE,N}$  a queda é mais acentuada para maiores concentrações de agente reticulante. Semelhante ao que acontece para SC120 10% que ao atingir N=7, mesmo que de forma mais discreta, adquire valores menores que SC120 6%.

Segundo Guyot (1988) os monômeros para-DVB e meta-DVB reagem, respectivamente, 7 e 4 vezes mais rápido do que o estireno. Em vista disto há uma maior formação de ligações cruzadas no início da reação e em concentrações maiores de agente reticulante estes nódulos, que tendem a serem conectados por poucas unidades de estireno, são mais expressivos como é visto na figura 26.

Figura 26 - Distribuição de  $Y_{LE,N}$  para estado semicontínuo com 120 minutos de alimentação.

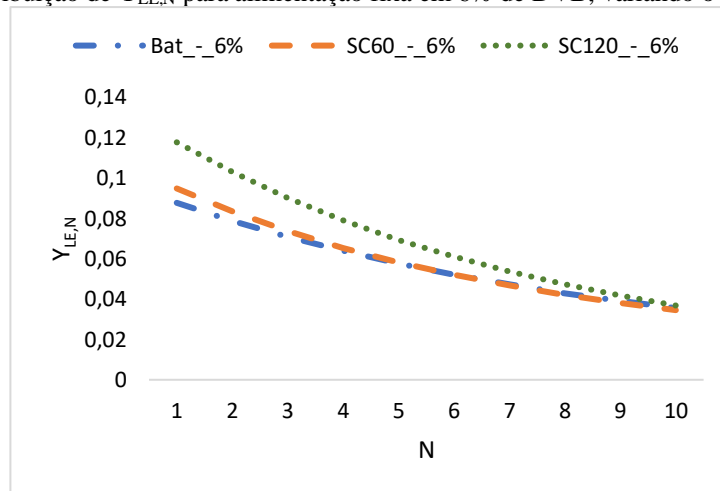


Fonte: Própria autoria.

Ao comparar a variação do método de copolimerização e fixar a quantidade de agente reticulante a batelada obteve resultados mais promissores com menores valores de  $Y_{LE,N}$  indicando que para os testes em questão foi mais vantajoso

adicionar o DVB de uma única vez do que distribuir ao longo do tempo, como é visto na Figura 27 para 6% de agente reticulante.

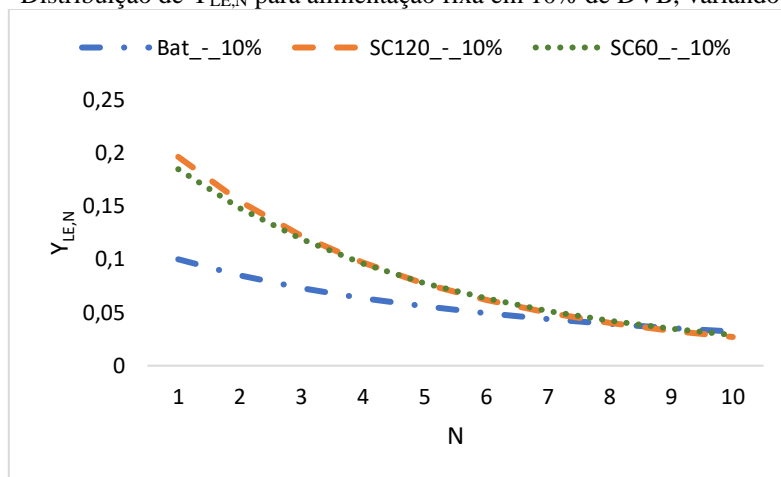
Figura 27 - Distribuição de  $Y_{LE,N}$  para alimentação fixa em 6% de DVB, variando o processo.



Fonte: Própria autoria.

Para a Figura 28 com alimentação fixada em 10% de DVB os experimentos em regime semicontínuo obtiveram valores muito semelhantes não podendo ser confirmado uma melhora ou piora entre os tipos de alimentação. Contudo, a batelada obteve valores de baixos índices de sítios inativos se comparado com as demais curvas.

Figura 28 - Distribuição de  $Y_{LE,N}$  para alimentação fixa em 10% de DVB, variando o processo.

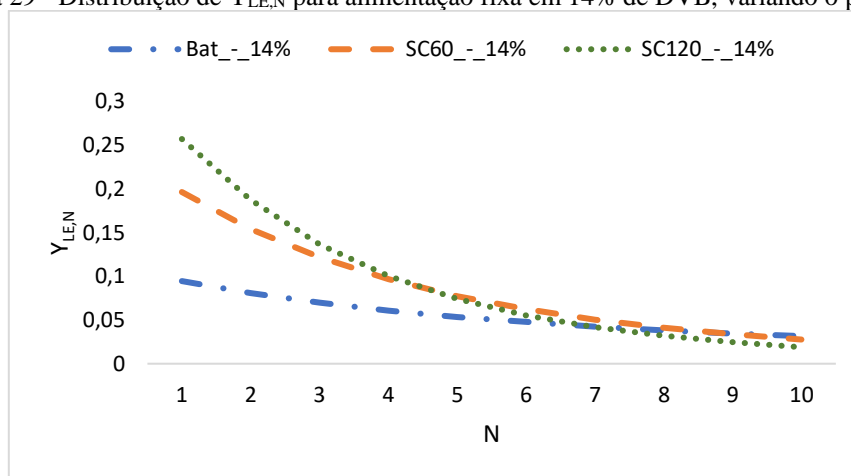


Fonte: Própria autoria.

Para os experimentos com alimentação fixa em 14% de agente reticulante, Figura 29, a batelada, novamente, obteve os menores valores de  $Y_{LE,N}$  até  $N=7$  em que todas as curvas se cruzam. O regime semicontínuo com alimentação durante

120 minutos atingiu as maiores concentrações de sítios inativos com  $N$  até 4, em seguida passa a ter um comportamento similar à alimentação de 60 minutos e a partir de  $N=8$  mostra uma tendência de obter valores menores para  $Y_{LE,N}$ .

Figura 29 - Distribuição de  $Y_{LE,N}$  para alimentação fixa em 14% de DVB, variando o processo.



Fonte: Própria autoria.

## 5. CONCLUSÕES

O modelo matemático desenvolvido por este estudo forneceu bom ajuste utilizando o parâmetro  $C_p$ , tendo apenas a condição em estado semicontínuo com 120 minutos de alimentação e 10% de DVB não se adequando satisfatoriamente quanto ao ponto de gel.

A predição da concentração das espécies forneceu um ajuste bem similar para batelada e semicontínuo com 60 minutos de alimentação, entretanto, o ajuste foi levemente inferior quando teve adição de agente reticulante durante os primeiros 120 minutos da reação.

Considerando os experimentos em batelada, que levaram em consideração a autoaceleração, foi verificado uma maior tendência de conversão de PDB para porcentagens menores de DVB alimentado.

Para os estudos em regime semicontínuo a eficiência do iniciador média para 6% foi de 0,52, para 10% ficou em 100% e com 14% de DVB obteve 0,95. O desvio padrão atingido foi de 0,08 tanto para 6% e 14% de alimentação de agente reticulante e nulo para 10%. Nos experimentos com desvio padrão maior do que zero, o que aponta uma influência dos tempos de alimentação no regime semicontínuo, os maiores valores de  $f$  foram obtidos quando a adição de DVB foi espaçada num tempo maior. Indicando que uma maior distribuição do agente reticulante aumenta a eficiência do iniciador.

Nos experimentos em batelada não foi observada diferença significativa entre as porcentagens de DVB analisadas. Mas, no regime semicontínuo, foi observado que, fixando o método de alimentação, concentrações menores de agente reticulante tendem a formar menores concentrações de sequências contendo poucas unidades de estireno.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, L. G. de. **Síntese de copolímeros de estireno-divinilbenzeno por polimerização radicalar convencional e mediada por nitróxido: experimentos e modelagem matemática**. 2013. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- AGUIAR, L. G. Styrene–dimethacrylate copolymerization kinetic modeling. **Polymer International**, p. 142–151, 2016.
- AGUIAR, L. G.; GODOY, W. M.; NÁPOLIS, L.; FARIA, R. P. V.; RODRIGUES, A. E. Modeling the effect of cross-link density on resins catalytic activities. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 17, p. 6101–6110, 5 maio 2021.
- AHMED, M.; MALIK, M. A.; PERVEZ, S.; RAFFIQ, M. Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 8, p. 1609–1613, ago. 2004.
- BARBARO, P.; LIGUORI, F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 2, p. 515–529, 11 fev. 2009.
- BRINGUÉ, R.; RAMÍREZ, E.; IBORRA, M.; TEJERO, J.; CUNILL, F. Esterification of furfuryl alcohol to butyl levulinate over ion-exchange resins. **Fuel**, p. 9, 2019.
- CHANDA, M. **Advanced Polymer Chemistry**. [s.l.] Marcel Dekker, Inc., 2000. 1–868 p.
- DYER, A. ION EXCHANGE. *Em: Encyclopedia of Separation Science*. [s.l.] Elsevier, 2000. p. 156–173.
- FERNANDES, F. A. N.; LONA, L. M. F. **Introdução a Modelagem de Sistemas de Polimerização**. 1. ed. [s.l.] Booklink, 2004. 1–146 p.
- GRIMALDI, S.; KAO, S.-C.; CASTELLARIN, A.; PAPALEXIOU, S.-M.; VIGLIONE, A.; LAIO, F.; AKSOY, H.; GEDIKLI, A. Statistical Hydrology. *Em: Treatise on Water Science*. [s.l.] Elsevier, 2011. p. 479–517.
- GUYOT, Alain. Polymer supports with high accessibility. **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], p. 365-376, 3 abr. 1988.
- HRIDYA, T.; VARGHESE, E.; HARIKUMAR, P. Removal of heavy metals from aqueous solution using porous (Styrene-divinylbenzene)/CuNi bimetallic nanocomposite microspheres. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, p. 100606, dez. 2021.
- LIMA, G. C. **Estudo cinético da copolimerização de estireno com dimetacrilato de etileno glicol para aplicação como suporte de catalisador**. [s.l.: s.n.].

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

MURTADA, K.; DE ANDRÉS, F.; RÍOS, Á.; ZOUGAGH, M. A simple poly(styrene-co-divinylbenzene)-coated glass blood spot method for monitoring of seven antidepressants using capillary liquid chromatography-mass spectrometry. **Talanta**, v. 188, p. 772–778, out. 2018.

NIAOUNAKIS, M. Polymers Used in Flexible Packaging. *Em: **Recycling of Flexible Plastic Packaging***. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 57–96.

OZAKI, T.; KOTO, T.; NGUYEN, T. V.; NAKANISHI, H.; NORISUYE, T.; TRAN-CONG-MIYATA, Q. The roles of the Trommsdorff–Norris effect in phase separation of binary polymer mixtures induced by photopolymerization. **Polymer**, v. 55, n. 7, p. 1809–1816, 2014.

ROBERT, J. Y.; PETER A. LOVELL. Radical Polymerization. *Em: **Introduction to polymers***. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2011. p. 61–117.

RUDIN, A.; CHOI, P. Introductory Concepts and Definitions. *Em: **The Elements of Polymer Science & Engineering***. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 1–62.

SAIDEL, G. M.; KATZ, S. Emulsion polymerization: A stochastic approach to the polymer size distribution. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 27, n. 1, p. 149–169, 8 mar. 2007.

SANT`ANNA RISSO, N.; TEIXEIRA BRANDÃO, A.; FRANCISCO OECHSLER, B. **Modelagem da copolimerização em solução do estireno com divinilbenzeno pelo método de Monte Carlo**. 2021. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

SOARES, P. P. **Síntese, caracterização e organização coloidal de copolímeros assimétricos PETMA-b-PS e PS-b-PAA-b-PS**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

TÖRÖK, B.; SCHÄFER, C.; KOKEL, A. Solid catalysts for environmentally benign synthesis. *Em: **Heterogeneous Catalysis in Sustainable Synthesis***. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 23–80.



# **APÊNDICE A - Dados experimentais para a copolimerização de estireno e DVB**

Tabela 13 - Dados experimentais de concentração de monômeros ao longo da reação (continua).

Experimento	Tempo (segundos)	M1 - estireno (mol/L)	M2 - DVB (mol/L)
BAT - 6%	0	1,803462043	0,12832531
	1800	1,201721158	0,085872223
	3600	1,602576797	0,096108082
	5400	1,526386392	0,083417769
	7200	1,311317634	0,070204738
SC60 - 6%	0	2,540777732	0,054707477
	1800	2,170223046	0,077642567
	3600	1,824873615	0,08988967
	5400	1,640114888	0,10263264
	7200	1,553246082	0,090041043
	9000	1,484255569	0,08060396
	10800	1,167567054	0,06452396
SC120 - 6%	0	3,276313791	0,047777322
	1800	2,043552648	0,053894841
	3600	2,333910729	0,073920809
	5400	1,732550119	0,094583496
	7200	1,547547577	0,101495497
	9000	1,397896929	0,10752192
	10800	1,307907983	0,092111672
BAT - 10%	0	1,831005918	0,284654888
	1800	1,817190789	0,279000119
	3600	1,235572919	0,160393097
	5400	1,030329991	0,121113395

Tabela 13 – Dados experimentais de concentração de monômeros ao longo da reação (conclusão).Clique ou toque aqui para inserir o texto.

Experimento	Tempo (segundos)	M1 - estireno (mol/L)	M2 - DVB (mol/L)
SC60 - 10%	0	2,720781601	0,078966681
	1800	1,936505429	0,102767264
	3600	1,810646599	0,132100908
	5400	1,849999373	0,170978086
	7200	1,299605134	0,111769131
SC120 - 10%	0	4,11258793	0,073000817
	1800	2,939680661	0,095975701
	3600	1,991627919	0,093035077
	5400	1,632800443	0,098204981
	7200	1,481440901	0,11112558
BAT - 14%	0	1,831005918	0,274651048
	1800	1,817190789	0,261761167
	3600	1,235572919	0,160393097
	5400	1,030329991	0,121113395
SC60 - 14%	0	2,491118383	0,093278531
	1800	1,729454391	0,115676703
	3600	1,666307921	0,15481751
	5400	1,376971108	0,164464865
SC120 - 14%	0	3,400732893	0,081237834
	1800	2,235988881	0,100526722
	3600	1,927575359	0,118683654
	5400	1,72023262	0,137119033
	7200	1,29471757	0,17848181

Fonte: Lima (2023).