



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Desenvolvimento de ferramentas computacionais para ensino em modelagem de reações de polimerização

Autor: Arthur Troller Guilhermano

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientador: Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre, Novembro de 2018

Sumário

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract	VI
Lista de Figuras	VII
Lista de Tabelas	VIII
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	2
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	4
2.1 Breve histórico dos materiais poliméricos	4
2.2 Estrutura e composição de polímeros	4
2.3 Mecanismos de polimerização	5
2.3.1 Polimerização em etapas	5
2.3.1 Polimerização em cadeia	6
2.4 Distribuição de massas molares	7
2.4.1 Massa molar média numérica (M_n)	9
2.4.2 Massa molar média mássica (M_w)	9
2.4.3 Outras massas molares médias ($M_z, M_z + 1, \dots, M_z + n$)	9
2.4.4 Índice de Polidispersão (PD)	10
2.4.5 Distribuições teóricas de massa molar	10
2.5 Métodos de modelagem cinética de polimerização	12
2.5.1 Balanços Populacionais	12
2.5.2 Método dos momentos	13
2.6 Dificuldades encontradas e ferramentas utilizadas na implementação do método dos momentos	15
3 Metodologia	16
3.1 Mecanismo cinético de reação	16
3.1.1 Polimerização em etapas	16
3.1.2 Polimerização via radicais livres	17
3.1.3 Polimerização por coordenação	18
3.2 Expressões dos balanços populacionais	19
3.2.1 Polimerização em etapas	19
3.2.2 Polimerização via radicais livres	20
3.2.3 Polimerização por coordenação	21
3.3 Equacionamento em termos dos momentos	22

3.3.1	Polimerização em etapas	23
3.3.2	Polimerização via radicais livres	24
3.3.3	Polimerização por coordenação	25
3.4	Modelagem computacional	26
3.5	Modelo geral de polimerização	27
4	Resultados e Discussão	28
4.1	Validação dos resultados	28
4.2	Validação do modelo geral de polimerização	32
5	Conclusões e Trabalhos futuros	35
	Referências	37

Agradecimentos

Primeiramente aos meus pais, “dona” Vera e “seu” Josué, pelo carinho, apoio e amor incondicional. Tenho muito orgulho de toda trajetória de vocês, que batalharam muito para poder me proporcionar uma boa educação, momentos de felicidades e ensinamentos que sempre levarei comigo. Só estou aqui hoje por causa de vocês!

Aos meus familiares, por sempre estarem presentes em minha vida, garantindo sempre boas vivências e recordações em nossos encontros.

À minha namorada, Bibiana Zim, meu porto seguro. Obrigado pelo companheirismo e parceria ao longo da nossa jornada (que está apenas começando). Meu amor por ti é imenso.

Aos meus queridos amigos, que sempre estiveram ao meu lado, compartilhando boas risadas, momentos de diversão, reflexões sobre a vida conselhos e cervejas pela Cidade Baixa. Obrigado por serem tão especiais, carinhosos, divertidos e me aturarem do jeito que sou. Contem sempre comigo.

Aos membros do DAENQ (Diretório Acadêmico dos Estudantes de Engenharia Química), atuais e antigos, que fizeram com que esta entidade estudantil se desenvolvesse muito, promovendo oportunidades e melhorias no ambiente acadêmico da Engenharia Química. Foram 3 anos de muito aprendizados e conquistas com vocês.

Aos meus caros colegas e ex-colegas da Ambev e Braskem, por terem me proporcionado experiências profissionais excepcionais ao longo de ambos estágios, ampliando meu conhecimento e me fazendo crescer no âmbito profissional e pessoal.

Ao Prof. Nilo Sérgio, meu estimado orientador, pela paciência em me ter como aluno durante 4 disciplinas (e mais um TCC!), sempre se disponibilizando para solucionar dúvidas e questionamento, desenvolvendo pensamento crítico nas aulas, e ajudar no direcionamento deste trabalho. E ao Prof. Rafael Soares, querido paraninfo, agradeço pelas excelentes aulas e por me despertar ainda mais interesse por este curso. Ambos contribuíram muito para minha formação acadêmica, foi uma honra ter sido aluno de vocês!

Resumo

Este trabalho tem como escopo o desenvolvimento de modelos matemáticos representativos da cinética de reações de polimerização com o intuito de utilizá-los em sala de aula como ferramentas de apoio para o ensino de modelagem de polimerização. Os modelos propostos têm como objetivo representar a cinética de diferentes reações de polimerização, visando descrever os balanços materiais dos componentes presentes, as taxas das etapas de reação envolvidas e as massas molares médias dos produtos obtidos. Nos modelos apresentados foi utilizado o método dos momentos para solucionar o equacionamento cinético das reações, a fim de reduzir a complexidade matemática e o esforço computacional. As constantes cinéticas e demais parâmetros de reação foram obtidos na literatura, e os modelos foram validados com conjuntos de dados obtidos em outros estudos. Os modelos desenvolvidos mostraram-se capazes de representar os padrões preditos pela teoria estatística clássica de Flory, demonstrando a adequação da implementação realizada no simulador de processos EMSO. Adicionalmente, a implementação da versão matricial dos modelos, cuja adequação também foi confirmada, tem potencial como ferramenta para auxiliar e fomentar o aprendizado do método dos momentos em sala de aula, pois permite a análise dos diferentes mecanismos abordados usando um mesmo código base, de maneira que o aluno não precise programar o modelo completo, mas somente inserir a matriz dos coeficientes específica para os mecanismos em estudo.

Palavras-chave: Modelagem computacional. Ciência de polímeros. Reações de polimerização. Distribuição de Massa Molar. Método dos Momentos. Software EMSO.

Abstract

This work aims to develop mathematical models that can represent polymerization reactions kinetics with the purpose of using in classroom as support tools for teaching polymerization modeling. The proposed models intent to represent the kinetics of different reactions of polymerization, seeking to describe the material balance of components, reaction rates of the steps involved and average molecular weight of the products obtained. In the models presented, the moments method was used to solve the reactions kinetic equations in order to reduce the mathematical complexity and the computational effort. The kinetic constants and other reaction parameters were obtained in the literature, and the models were validated with other data sets, obtained in other studies. The developed models were able to represent the behavior predicted by Flory's classical statistical theory proving the adequacy of the implementation carried out in EMSO process simulator. In addition, the models matrix version, whose suitability has also been confirmed, proved to be a potential tool to assist and improve the learning of method of moments in classroom, because it allows the analysis of different mechanisms using the same base code, so that the student does not need to program the complete model, but only insert the matrix of the coefficients specific of the studied mechanisms.

Keywords: Computational modeling. Polymer Science. Polymerization reaction. Molecular weight distribution. Method of moments. EMSO software.

Lista de Figuras

Figura 1 - Variação de uma dada propriedade em função da massa molar do material.....	8
Figura 2 - Curva de distribuição de massa molar de uma amostra de polímero.	8
Figura 3 - Fluxograma das etapas seguidas para implementação dos modelos de polimerização pelo método dos momentos.	16
Figura 4 - Índice de polidispersão em função do tempo para o modelo de polimerização em etapas.	30
Figura 5 - Índice de polidispersão em função do tempo para os modelos de polimerização em cadeia (via radicais livres com terminação por desproporcionamento (azul) e polimerização por coordenação catalítica (verde))......	30
Figura 6 – Massas molares médias em função do tempo para o modelo de polimerização em etapas.	31
Figura 7 - Massas molares médias em função do tempo para o modelo de polimerização via radicais livres.	31
Figura 8 - Massas molares médias em função do tempo para o modelo de polimerização por coordenação catalítica.	32
Figura 9 – Curvas de comparação de PD em função do tempo para o modelo de polimerização em etapas individual e na forma genérica.	33
Figura 10 - Curvas de comparação de PD em função do tempo para os modelos de polimerização em cadeia individuais e nas formas genéricas.....	33
Figura 11 – Matrizes de coeficientes dos termos das equações de momentos para a reação de polimerização (i) em etapas, (ii) em cadeia via radicais livres e (iii) em cadeia por coordenação.	34

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Mecanismo de polimerização por etapas seguindo esquema AB.	17
Tabela 2 – Reações envolvidas no mecanismo de polimerização em cadeia considerados.	18
Tabela 3 – Reações do mecanismo de polimerização em cadeia consideradas	19
Tabela 4 - Equações de balanço material de cada espécie para polimerização em etapas.	19
Tabela 5 – Equações de balanço material de cada espécie para polimerização via radicais livres.....	20
Tabela 6 – Equações de balanço material de cada espécie para polimerização por coordenação catalítica.....	21
Tabela 7 – Equação das três primeiras ordens de momento para polímeros vivos e mortos	22
Tabela 8 – Equações das três primeiras ordens de momento de polimerização em etapas	24
Tabela 9 - Equações das três primeiras ordens de momento de polimerização via radicais livres.....	25
Tabela 10 - Equações das três primeiras ordens de momento de polimerização por coordenação	26
Tabela 11 – Análise estrutural dos modelos implementados no EMSO	28
Tabela 12 – Propriedades microestruturais avaliadas nos três modelos de polimerização.	29
Tabela 13 - Análise estrutural do modelo geral de polimerização.....	32

1 Introdução

1.1 Motivação

A modelagem matemática de sistemas é uma metodologia essencial para diversas áreas da engenharia e está presente em aplicações como estudos de otimização de processos, controle de plantas industriais e desenvolvimento de produtos e novas tecnologias. Esta ferramenta busca reproduzir uma situação real e gerar informações que possam descrever o sistema que se deseja estudar. Atualmente existem diversos programas e ambientes computacionais capazes de resolver modelos matemáticos para simulação de processos na indústria facilitando a avaliação de condições de operação e testes de otimização sem consumir matéria-prima. No entanto, alguns processos da indústria química, como por exemplo o processo de polimerização, ainda apresentam muitos desafios na modelagem e simulação desses sistemas. A dificuldade na representação destas reações está atrelada à complexidade na predição das propriedades dos componentes envolvidos e resolução dos equacionamentos cinéticos.

As propriedades finais das resinas poliméricas dependem de diversas variáveis, como a natureza do polímero, o mecanismo e o processo de polimerização e a distribuição de massas molares, que quantifica a fração de cadeias existentes no produto final para cada valor de massa molar no intervalo característico da amostra (PEREIRA, 2012). Segundo Soares e McKenna (2012), a distribuição de massas molares é uma das propriedades microestruturais mais importantes no estudo de polímeros pois tem grande influência nas propriedades mecânicas e reológicas do material. As grandezas usualmente empregadas para classificar o formato da distribuição de massa molar são a massa molar média numérica (\bar{M}_n), a massa molar média mássica (\bar{M}_w) e o índice de polidispersão (PD). Estes parâmetros podem ser preditos através do desenvolvimento de modelos cinéticos das reações poliméricas.

A cinética de reações de polimerização possui particularidades que tornam sua modelagem matemática mais complexa em relação a modelagem de muitas outras reações (SANCHES, 2007). Por se tratarem de macromoléculas, os produtos e demais componentes envolvidos podem impossibilitar uma representação adequada para modelos consagrados para taxas de reação, além de que as diversas etapas de reação e a variedade de tamanhos

que as moléculas poliméricas possam apresentar, geram um equacionamento extremamente extenso. Assim, nem sempre é possível solucionar analiticamente as equações destes modelos através das resoluções convencionais de cinéticas de reação. Em função disto, existem vários métodos propostos e utilizados na literatura para a modelagem de reações de polimerização e predição de parâmetros da curva de distribuição de massa molar do polímero resultante. Estes métodos incluem as teorias clássicas de Carother e Flory (Flory, 1953), modelo de Monte Carlo (BEIGZADEH et al., 2001), distribuições instantâneas (McKENNA e SOARES, 2001) e o método dos momentos.

Nesse contexto, a inclusão destes tópicos de modelagem na formação de engenheiros químicos é um aspecto importante, uma vez que a modelagem de sistemas de polimerização é uma ferramenta fundamental para representar e predizer os fenômenos decorrentes das reações de polimerização, facilitando a compreensão desses processos e fomentando o desenvolvimento e otimização de tecnologias para este setor.

Focando especificamente no curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), os aspectos de modelagem abordados na disciplina eletiva relacionada a este tópico, Introdução aos Polímeros (ENG07751), incluem somente as teorias clássicas de Carothers e Flory (Flory, 1953). Isto ocorre por sua maior simplicidade, que permite chegar a expressões analíticas para os valores instantâneos de massas molares médias e das distribuições de massa molar em base molar e base mássica. No entanto, para aplicações industriais e maior flexibilidade na modelagem, o método dos momentos aparece como uma ferramenta mais robusta, apesar de sua maior complexidade.

1.2 Objetivo

Dentro do contexto apresentado, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver no simulador EMSO um recurso de simulação que tenha características que facilitem a sua utilização em sala de aula, como ferramenta de ensino e motivação no estudo da modelagem de reações de polimerização utilizando o método dos momentos.

Para atingir este objetivo geral, foram estabelecidos como objetivos específicos: (i) implementar no EMSO modelos individuais para reações de polimerização por etapas, em cadeia via radicais livres e em cadeia por coordenação; e (ii) implementar uma versão

matricial destes modelos que permita a modelagem e o ensino dos três tipos de reação de polimerização usando uma única ferramenta.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos referentes a reações de polimerização, distribuição de massas molares de materiais poliméricos e métodos dos momentos, os quais foram considerados imprescindíveis para o entendimento do trabalho. Além disso, é apresentada uma revisão sobre a utilização do método dos momentos na modelagem de reações de polimerização, com o intuito de mostrar sua importância prática e a relevância de seu aprendizado por meio de estudantes de engenharia química.

2.1 Breve histórico dos materiais poliméricos

Muito antes da descoberta de polímeros sintéticos, os polímeros naturais já eram muito presentes na humanidade, mas pouco se sabia a respeito das propriedades únicas que estes materiais possuíam. Como cita Canevarolo (2002), um dos primeiros contatos com a manipulação de polímeros naturais foi com o látex (borracha) que, por possuir características de alta flexibilidade e elasticidade, começou a ser muito utilizado a partir da descoberta da técnica de vulcanização por Charles Goodyear, em 1839. Em 1912, Leo Baekeland produziu a resina fenólica (baquelite), o primeiro polímero sintético.

O estudo de polímeros começou a ser aprofundado a partir do conceito de macromolécula, proposto por Staudinger (1920), que apresentou estes materiais como compostos formados por moléculas de grandes tamanhos. Carothers (1929) foi o responsável pela síntese de vários polímeros (poliésteres e poliamidas), obtidos a partir das reações por etapas (ou reações de condensação). Flory (1937) possibilitou grande avanço nas pesquisas de cinética de polimerização e outras propriedades, como a determinação de massa molar. Já em 1950, Ziegler e Natta desenvolveram catalisadores organometálicos para produção de polímeros estereoregulares, como o polipropileno isotático. Com o advento destes materiais, a aplicação de polímeros evoluiu consideravelmente, permitindo o avanço das pesquisas em polímeros e a continuação de novas descobertas de processos, produtos e aplicações para estes materiais, que se estendem até hoje.

2.2 Estrutura e composição de polímeros

Polímeros são macromoléculas de elevada massa molar, formadas pela ligação de um grande número de moléculas menores, chamada de monômeros (ODIAN, 1970). Os

monômeros se arranjam na molécula de polímero, por meio de unidades de repetição, ligadas por ligação covalente, gerando a cadeia polimérica.

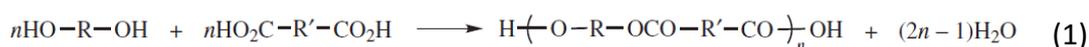
A reação que permite a combinação destas moléculas, é conhecida como polimerização. Reações de polimerização possuem uma cinética muito complexa, que pode possuir muitas etapas, condições de reação, variáveis e produtos distintos, por isso seu estudo e compreensão é fundamental, buscando aprimorar os processos industriais, os componentes envolvidos e também desenvolver novas condições reacionais para produzir polímeros com estruturas e propriedades específicas, ampliando cada vez mais o campo de aplicação destes materiais.

2.3 Mecanismos de polimerização

Além de serem classificados por suas características estruturais e de composição, os polímeros podem ser especificados nos tipos de mecanismo de reação que os formam. Flory (1953) dividiu estes mecanismos em dois grupos, polimerização por etapas (ou policondensação) e polimerização em cadeia (ou poliadição).

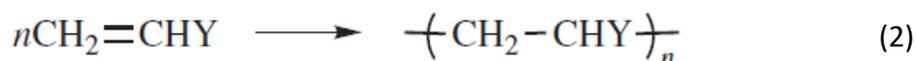
2.3.1 Polimerização em etapas

As polimerizações por etapas ocorrem pela reação gradual entre os grupos funcionais presentes nas moléculas dos monômeros, podendo eliminar moléculas menores, como a água, sendo por este motivo também chamadas de polimerizações por condensação. Dessa maneira, o tamanho da molécula de polímero aumenta a um ritmo relativamente lento, até que longas cadeias sejam formadas. A reação por etapas pode ocorrer entre quaisquer moléculas presentes no meio reativo, indiferente do seu tamanho, através dos grupos funcionais residuais existentes em cada cadeia. Os monômeros e polímeros de menor cadeia formados inicialmente tendem a reagir primeiro, devido a maior mobilidade das moléculas, fazendo com que a massa molar da reação aumente com o passar do tempo. Como os grupos funcionais presentes nos monômeros já são reativos entre si, não é necessário utilizar iniciadores para que a reação comece. Um exemplo de polimerização por condensação são os poliésteres, formados por diácidos e dióis, gerando água como subproduto (Equação (1)).



2.3.1 Polimerização em cadeia

Já a polimerização em cadeia consiste na formação de uma cadeia polimérica completa a partir de rápidas e sucessivas reações através da instabilidade da ligação dupla presente na molécula de monômero. Por não possuírem grupos funcionais e não gerarem subprodutos, as unidades repetitivas têm mesma composição atômica que o monômero. A grande maioria dos polímeros que são formados por adição, tem em seu monômero o radical vinil (ligação dupla carbono-carbono), como é o caso das poliolefinas (ODIAN, 1970), conforme a Equação (2).



O mecanismo da reação de polimerização em cadeia é composto por três tipos de reações principais: a iniciação, propagação e a terminação. Na iniciação é gerado o centro ativo a partir de um iniciador ou catalisador. A propagação corresponde ao rápido crescimento da cadeia polimérica, através da transferência do centro ativo de monômero a monômero. Na terminação acontece a inativação do centro ativo, e então a cadeia encerra seu crescimento. O centro ativo macromolecular representado pela cadeia em crescimento é normalmente referenciado como polímero vivo, enquanto a cadeia de polímero inativada pela terminação recebe o nome de polímero morto. A polimerização em cadeia pode ser classificada de acordo com os tipos de iniciadores utilizados, se diferenciando em como ocorre cada etapa do mecanismo, em especial na iniciação e terminação. Assim, pode-se ter reações em cadeia via radicais livres, por coordenação ou iônica, sendo que as duas primeiras, por serem mais abordadas na indústria e pesquisa, são de maior interesse para o presente trabalho.

Na polimerização em cadeia via radicais livres, a iniciação acontece através da decomposição térmica ou fotoquímica de iniciadores instáveis, formando dois centros ativos, na forma de radicais livres. O radical reage com a dupla ligação do monômero, transferindo seu centro ativo e iniciando a polimerização. O iniciador mais utilizado é o peróxido de benzoila, por ser uma molécula simétrica, formando dois radicais livres iguais.

O término da reação pode acontecer de três maneiras distintas: por combinação, desproporcionamento ou transferência de cadeia. A terminação por combinação ocorre quando dois radicais livres de moléculas em crescimento se encontram e reagem entre si, formando uma ligação covalente simples, resultando em uma única cadeia de polímero morto. A terminação por desproporcionamento também ocorre pela reação entre duas cadeias de polímero vivo, porém com a geração de duas cadeias de polímero morto, uma insaturada e outra saturada. A transferência de cadeia pode acontecer quando o radical livre de uma cadeia de polímero vivo retira um hidrogênio de outra molécula (monômero, solvente, iniciador, polímero morto ou impurezas), transferindo para esta o centro ativo.

Na polimerização por coordenação o centro ativo é formado pelo complexo entre um catalisador, que tem como base geralmente um metal de transição, e um cocatalisador. Um exemplo de catalisadores muito utilizados industrialmente são os Ziegler-Natta (TiCl_4). Sua terminação acontece através da desativação do centro ativo, por transferência de cadeia para o monômero, desativação espontânea ou hidrogenação.

2.4 Distribuição de massas molares

A massa molar de uma cadeia polimérica é a característica microestrutural mais importante dos polímeros, pois tem influência direta nas suas propriedades físico-químicas, mecânicas e reológicas, de tal modo que o seu conhecimento e controle é de fundamental interesse para compreendermos suas possibilidades de aplicação e desenvolver novos produtos.

Cadeias são consideradas poliméricas quando sua massa molar é superior a 10.000 g/gmol, sendo que valores a baixo deste não inferiores a 1.000 g/gmol são classificados como oligômeros e valores acima de 250.000 g/gmol são considerados de alta massa molar (CANEVAROLO, 2002). Como as moléculas de polímero apresentam cadeias orgânicas muito longas, em consequência massas molares extremamente elevadas, estas se destacam dos demais materiais quando comparados diversas propriedades, como por exemplo a resistência mecânica do material, como ilustra a Figura 1.

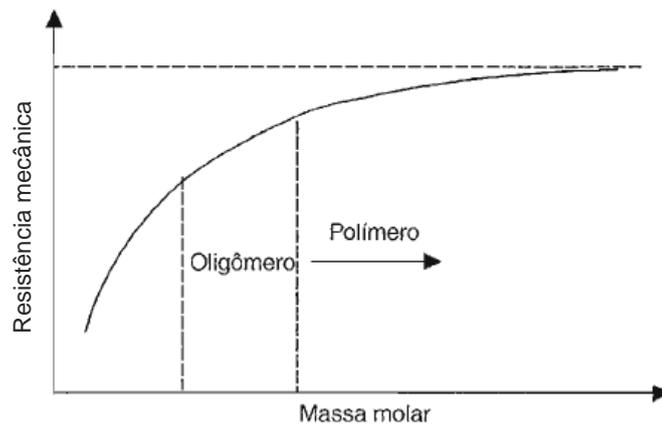


Figura 1 - Variação de uma dada propriedade em função da massa molar do material.
Fonte: CANEVAROLO (2002)

Durante a polimerização, ocorre o crescimento independente de cada cadeia polimérica. Devido à complexidade desta reação, com suas diversas etapas e variáveis, cada cadeia se propaga de maneira independente, produzindo comprimentos de cadeia diferentes. A variação do comprimento da cadeia polimérica resulta em diferentes valores de massa molar para cada molécula, que em uma mesma amostra de produto, podem ser representadas através de uma distribuição desses valores, ponderadas pela fração mássica de polímero, que resulta em uma curva chamada de Distribuição de Massa Molar (DMM), conforme mostra a Figura 2.

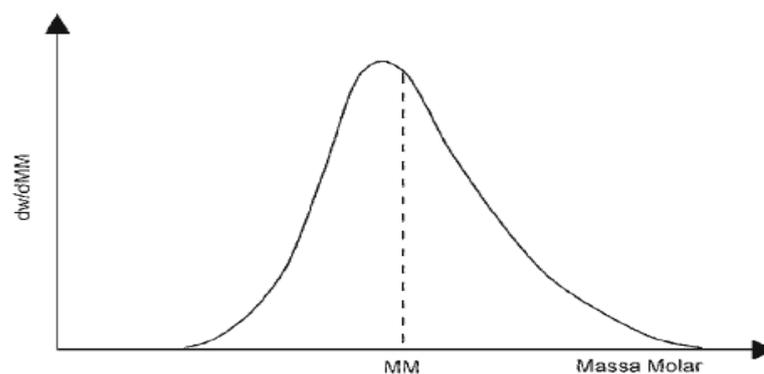


Figura 2 - Curva de distribuição de massa molar de uma amostra de polímero.
Fonte: ODIAN (1970)

O valor representativo de massa molar de uma amostra polimérica, deve, portanto, ser expresso em termos de médias, podendo ser utilizados vários tipos de massas molares médias, cada uma com seu significado e importância na curva de distribuição. Os principais tipos de média de massa molar são definidos a seguir, assim como a polidispersão, um

parâmetro bastante utilizado para controle de qualidade e especificações de *grades* de resinas.

2.4.1 Massa molar média numérica (\bar{M}_n)

A massa molar média em número é a média aritmética das distribuições de massas molares expressa em termos de fração mássica, conforme a Equação (3).

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad (3)$$

onde w é a massa total da amostra; N_i é o número de moléculas; M_i é a massa molar; e x_i é a fração molar de cada cadeia i presente.

2.4.2 Massa molar média mássica (\bar{M}_w)

A massa molar média em massa é considerada a média ponderada pela fração mássica das cadeias poliméricas, gerando maior peso a cadeias maiores. Pode ser descrita matematicamente pela Equação (4).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \sum w_i M_i \quad (4)$$

em que m_i é a massa; e w_i é a fração mássica de cada cadeia i presente.

2.4.3 Outras massas molares médias ($\bar{M}_z, \bar{M}_{z+1}, \dots, \bar{M}_{z+n}$)

Muitas vezes torna-se necessário utilizar massas molares médias de maior ordem que \bar{M}_n e \bar{M}_w para determinarmos as características da curva de DMM do polímero de forma mais completa, como, por exemplo, ao realizarmos comparações entre *grades* de produtos semelhantes. A massa molar Z-média carrega mais fortemente a contribuição da massa molar de cada molécula, sendo mais sensível às cadeias de alta massa molar do que as demais médias de potência inferior e é definida pela Equação (5).

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i (M_i)^3}{\sum N_i (M_i)^2} \quad (5)$$

Ainda é possível determinar médias de massas molares de potências maiores, sendo que quanto maior a potência, maior será a contribuição de moléculas de tamanho elevado para a média e melhor representado será o final da curva de DMM.

2.4.4 Índice de Polidispersão (PD)

A polidispersão é a relação entre as massas molares mássica e numérica, sendo que seu valor pode ser associado com a largura da curva de DMM, conforme a Equação (6).

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (6)$$

Como é possível notar a partir das equações das massas molares médias apresentadas, a ordem de grandeza entre elas segue a sequência $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$. Sendo assim, o índice de polidispersão será sempre um valor maior que um, com a exceção teórica de polímeros monodispersos, onde $\bar{M}_n = \bar{M}_w$, tornando assim, $PD = 1$.

2.4.5 Distribuições teóricas de massa molar

É possível prever teoricamente a largura da distribuição de massa molar a partir de equações teóricas baseadas em equacionamentos probabilísticos de polimerização, dependendo do mecanismo de polimerização envolvido. Para polimerizações em etapas, é considerado que tende a ocorrer a produção de cadeias lineares e para a polimerização em cadeias, a sua polidispersão é função do tipo de terminação predominante no mecanismo.

Segundo Flory (1953), a distribuição de tamanho de cadeias obtida a partir da reação de polimerização por etapas, segue a função distribuição mais provável, descrita pela Equação (7) (CANEVAROLO, 2012):

$$N_i = N_o(1 - p)^2 p^{i-1} \quad (7)$$

em que N_i é o número de moléculas com tamanho i ; N_o é o número total de moléculas; e p é a probabilidade de um grupo reativo específico ter reagido, a qual é dada pela sua conversão (X). Assim, a partir das Equações (3) e (5), chega-se a:

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + X \quad (8)$$

Assim, como em polimerização por etapas, a formação de polímero de elevada massa molar somente acontece no limite $X \cong 1$, admite-se que polidispersão teórica limite é 2.

Em reações de polimerização em cadeia, sua polidispersão teórica varia com o tipo de terminação ocorrida. Para terminação por desproporcionamento, pode-se aplicar a função distribuição mais provável, análogo às policondensações, definida pela Equação (9) (YOUNG E LOVELL, 1981).

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \beta \quad (9)$$

sendo β a probabilidade da cadeia polimérica propagar ao invés de sofrer terminação. Então β pode ser obtido a partir da razão entre a taxa de propagação pela soma das taxas de todas as reações que podem acontecer no meio reativo (iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. Assumindo $\beta \cong 1$ para cadeias longas admite-se que o limite de polidispersão teórica para reação em cadeia terminada por desproporcionamento é 2.

Por se tratar de duas cadeias em crescimento se agrupando em uma só, a terminação por combinação possui análise mais complexa, que resulta na Equação (10) (YOUNG E LOVELL, 1981).

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{2+\beta}{2} \quad (10)$$

neste caso, para $\beta \cong 1$, considerando longas moléculas, a polidispersividade terá um valor limite teórico de 1,5. Portanto, percebe-se que a distribuição de massas molares para polímeros terminados por combinação é mais estreita que para polímeros terminados por desproporcionamento. Constatação que pode ser confirmada pelo próprio mecanismo das reações, visto que a terminação por combinação gera apenas uma cadeia polimérica ao invés de duas cadeias de tamanhos diferentes, como na terminação por desproporcionamento, reduzindo a largura da distribuição de tamanhos de cadeia.

Para reações em cadeia via coordenação com catalisadores metalocênicos, que podem ser considerados *single-site*, i.e., possuem um único tipo de sítio ativo, pode-se demonstrar

matematicamente, de maneira semelhante a polimerização via radicais livres terminada por desproporcionamento, que a polidispersão limite também é 2 (SANTOS et al., 2008).

Para maior detalhamento a respeito das deduções das relações de polidispersão teórica para cada mecanismo, recomenda-se a consulta das seções 2.2.5 e 2.4.9 do excelente livro *Introduction to Polymers* (YOUNG E LOVELL, 1981).

2.5 Métodos de modelagem cinética de polimerização

A predição de propriedades de polímeros é essencial para a pesquisa e desenvolvimento de processos e produtos, podendo ser aplicada desde a escala laboratorial até a industrial. Os métodos de modelagem de polimerização que permitem essas predições podem ser divididos em dois grupos: determinísticos ou estatísticos (MASTAN E ZHU, 2015). Modelos estatísticos, ou estocásticos, se utilizam da teoria estatística como base para resolver o problema proposto, desconsiderando informações da reação envolvida, podendo haver discrepância em relação a realidade. Já a modelagem determinística, aproveita-se das informações cinéticas da reação abordada, através da derivação dos balanços de massa dos componentes envolvidos, como é o caso da técnica de balanços populacionais e o método dos momentos. Portanto, ao se tratar de processos de caráter cinético, os modelos determinísticos são mais apropriados para descrevê-los.

2.5.1 Balanços Populacionais

No contexto da modelagem de reações de polimerização, os balanços populacionais consistem na realização do balanço de massa de cada uma das espécies presentes no meio reacional, a partir da cinética reacional que busca descrever a variação de concentração de todos os componentes ativos no reator ao longo do tempo. Os balanços populacionais deverão ser resolvidos para todos os possíveis tamanhos de cadeias existentes, em crescimento (polímero vivo) e já encerradas (polímero morto), gerando teoricamente infinitas equações diferenciais ordinárias (SOARES, 2001). A resolução deste sistema não é uma tarefa impossível de ser realizada, podendo definir a quantidade de equações para um número finito de tamanhos de cadeia. No entanto, é associado a um grande esforço computacional, visto que ainda envolvem uma quantidade excessiva de equações, não justificando seu uso para a maioria das reações de polimerização. A técnica dos balanços populacionais foi aplicada por Canu e Ray (1991) e Wulkow (1996), que utilizaram métodos

discretos de resíduos ponderados visando reduzir o equacionamento do sistema, para simular a distribuição de massas molares em polimerizações.

2.5.2 Método dos momentos

O método dos momentos é uma ferramenta para modelagem determinística muito utilizada na cinética de reações de polimerização, devido a sua simplicidade de implementação e resolução matemática. Este método permite a resolução do balanço populacional advindo da cinética da reação pela redução da quantidade de equações envolvidas a um número finito, que depende da ordem dos momentos considerados. A definição do momento de k -ésima ordem de uma distribuição genérica, representada por $f(x)$, pode ser dada por (SOARES, 2001):

$$u_k = \sum_{x=1}^{\infty} x^k f(x) \quad (11)$$

onde u_k é o momento k -ésima ordem da distribuição, x é a variável na qual se deseja obter informações de sua distribuição e $f(x)$ é uma função desta variável. Quanto mais ordens de momentos forem definidas e calculadas, maiores informações poderão ser obtidas a respeito do comportamento da distribuição estudada.

Aplicando esta equação para a distribuição de tamanho de cadeias de um polímero ($x = i$) e considerando que o sistema possui cadeias em propagação e terminadas, chegamos nas Equações (12) e (13) para os momentos de k -ésima ordem para as cadeias vivas (λ_k) e mortas (μ_k), respectivamente:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (12)$$

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k D_i \quad (13)$$

onde i é o grau de polimerização (quantidade de unidades repetitivas presente na cadeia, P_i é a concentração de cadeias em crescimento no sistema de tamanho i ; e D_i a concentração de cadeias terminadas de tamanho i .

Este método é capaz de prover somente as propriedades médias dos polímeros, visto que para reduzir a quantidade de equações dos balanços e obter melhor desempenho computacional, as informações individuais de cada cadeia são substituídas pelos momentos (MASTAN E ZHU, 2015). Assim, o método dos momentos não fornece a predição da curva completa de DMM, mas sim massas molares médias correspondentes. Para a maioria dos casos estudados essas informações médias são suficientes para compreender o comportamento da reação, o estudo do material produzido e o impacto nas suas aplicações.

Bamford e Tampa (1953) foram os primeiros a descrever este método, para representar a DMM de polímeros vinílicos. Desde então muitos grupos de pesquisa vêm aplicando estes métodos para modelagem cinética dos mais variados polímeros, para resolução do balanço material proveniente das reações e predizendo propriedades microestruturais médias das moléculas produzidas.

Hamielec et al. (1987) utilizou o método dos momentos para implementar a modelagem computacional de copolímeros estirênicos de reações via radicais livres de sistemas em solução e emulsão. Através da metodologia realizada, foi possível determinar propriedades como distribuição da concentração dos monômeros, massas molares médias e frequência de ramificação de cadeia longa e curta.

Zargar e Schork (2009) desenvolveram um modelo baseado no método dos momentos aplicados à polimerização controlada em batelada via radicais livres. O modelo utiliza momentos de zero, primeira e segunda ordem, aplicados às cadeias vivas e mortas, para determinar as propriedades da DMM, os parâmetros representativos da DMM e prever a distribuição de sequência do copolímero. Li et al. (2015) aplicaram a derivação dos momentos no modelo cinético proposto para a copolimerização de estireno e acrilato de butila via mini emulsão para obtenção das propriedades microestruturais do produto e controle da distribuição de composição de comonômero.

Outros exemplos de aplicações do método dos momentos a reações de polimerização podem ser encontrados em diversos trabalhos da literatura (RAY, 1972; HAMIELEC et al., 1987; MCAULEY et al., 1989; SOARES E HAMIELEC, 1996; DUBÉ et al. 1997; ZHU, 1999; OKAY E BOWMAN, 20005; ZHOU et. al, 2012; NOURI et al., 2015).

2.6 Dificuldades encontradas e ferramentas utilizadas na implementação do método dos momentos

A aplicação do método dos momentos em modelos cinéticos de polimerização, apesar de reduzir as equações provenientes do balanço populacional, ainda apresenta algumas dificuldades intrínsecas, tanto do ponto de vista de implementação como quando se considera sua apresentação como conteúdo em sala de aula. A principal delas está no fato de que é necessário estabelecer expressões cinéticas específicas para cada sistema de polimerização em particular e que, por serem dependentes destas equações cinéticas, os termos de cada momento poderão variar com a natureza das reações de polimerização.

Estas particularidades acarretam dificuldade adicional para o ensino desta metodologia em disciplinas básicas, devido a limitação de tempo disponível e nível de detalhamento permitido. Portanto, é muito importante para este tipo de aplicação, ter uma versão do modelo implementada em ferramenta computacional de fácil acesso e que auxilie na compreensão do método.

Em alguns estudos é utilizado como meio de implementação, a linguagem Fortran através de sub-rotinas criadas pelos próprios autores (CURTEANU et al., 1998; DIAS e COSTA, 2006; SARMORIA et al., 2011). Outros trabalhos mais recentes utilizaram o ambiente MATLAB para desenvolvimento do código dos modelos de polimerização (NAJAFI ET AL., 2014; NOURI et al., 2015). A utilização destas ferramentas, pode ser muito complexa e extensa para primeira implementação, exigindo conhecimentos mais avançados em modelagens computacionais e estudo prévio da linguagem utilizada. O simulador EMSO, no entanto, é um software bastante acessível, por possuir linguagem simplificada, interface gráfica clara e ser de livre acesso, sendo escolhido como ferramenta computacional para a implementação dos modelos desenvolvidos.

3 Metodologia

Neste capítulo são apresentados os modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética de reações de polimerização convencionais. Visto que este trabalho visa servir como ferramenta para fomentar o entendimento de reações poliméricas, os casos estudados foram de três mecanismos de polimerização distintos, cada um com suas particularidades, foram eles: polimerização em etapas, polimerização em cadeia via radicais livres e polimerização em cadeia por coordenação (catalítica).

Os modelos foram desenvolvidos com o objetivo de prever as conversões dos componentes, as taxas das reações e os parâmetros representativos da curva de distribuição de massas molares (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z e a polidispersão). Procurou-se descrever as variáveis e os equacionamentos de forma didática e acessível, seguindo-se fiel à notação e conceitos da literatura, para possibilitar aos alunos a compreensão da relação do modelo matemático com a teoria estudada.

A metodologia utilizada durante a implementação dos modelos é descrita em etapas conforme a Figura 3, que serão apresentadas a seguir, para cada tipo de reação.

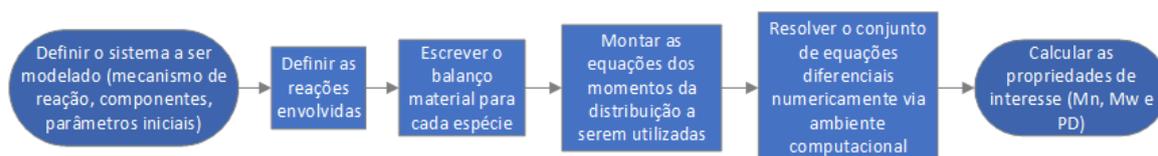


Figura 3 - Fluxograma das etapas seguidas para implementação dos modelos de polimerização pelo método dos momentos.

3.1 Mecanismo cinético de reação

O primeiro passo para o equacionamento cinético de reações poliméricas é determinar qual será o mecanismo utilizado, quais componentes estarão presentes no sistema e quais etapas de reação serão consideradas para o desenvolvimento do modelo.

3.1.1 Polimerização em etapas

Como descrito na Seção 2.3.1, a polimerização em etapas acontece a partir de múltiplas reações entre os grupos funcionais dos componentes presentes. Para o presente trabalho, foi considerado uma reação do tipo A-B, na qual dois grupos reativos estão presentes em uma mesma molécula de monômero. Como a reação pode ocorrer entre espécies de qualquer tamanho de cadeia, deve ser considerado dois termos de polímero em crescimento, representados por P_i e P_j , conforme representado na Tabela 1.

Tabela 1 – Mecanismo de polimerização por etapas seguindo esquema AB.

Esquema A-B	A-B + A-B → AB
Propagação em etapas	$P_i + P_j \xrightarrow{k_p} P_{i+j} + S$ (14)

Fonte: ODIAN (1970).

em que P_i é o polímero de tamanho i e S é o subproduto da policondensação.

Para simplificação matemática no equacionamento dos balanços de massa, foi desconsiderado a reação inversa (de-polimerização). Utilizou-se os parâmetros cinéticos apresentados por Odian (1970) da polimerização de Polietileno Tereftalato (PET) sem a presença de catalisador.

3.1.2 Polimerização via radicais livres

Como exemplo para o modelo de polimerização via radicais livres, foi considerada a polimerização do estireno, formando homopolímero a partir do iniciador IBN. Foi tomado como ponto de partida o estudo de Pereira (2012), que considerou para este sistema a ocorrência das seguintes reações: decomposição do iniciador, iniciação, propagação, transferência de cadeia e terminação. Para o presente trabalho foram desconsideradas a iniciação térmica e a transferência de cadeia para impurezas e solvente, etapas consideradas específicas para poliestireno, visto que o modelo tem por objetivo inicial representar a cinética de reações via radicais livres como um todo, e não se aprofundar somente na polimerização do estireno. As reações envolvidas estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Reações envolvidas no mecanismo de polimerização em cadeia considerados.

Nome	Reação	
Decomposição do iniciador	$I \xrightarrow{k_d} 2R$	(15)
Iniciação	$R + M \xrightarrow{k_i} P_1$	(16)
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$	(17)
Transferência de cadeia para o monômero	$P_i + M \xrightarrow{k_{trm}} D_i + P_1$	(18)
Terminação por combinação	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} D_{i+j}$	(19)
Terminação por desproporcionamento	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} D_i + D_j$	(20)

Fonte: adaptado de HUI E HAMIELEC (1972); e PEREIRA (2012).

em que I é o iniciador da reação, R é o radical livre, M é o monômero, P_i é o polímero vivo de tamanho i e D_i é o polímero morto de tamanho i .

3.1.3 Polimerização por coordenação

No caso da polimerização em cadeia por coordenação, foi utilizada como referência a reação de homopolimerização do monômero eteno, com um catalisador metalocênico composto por apenas um tipo de sítio ativo. A descrição cinética utilizada baseou-se em Soares (2001), desconsiderando-se a desativação do catalisador por envenenamento catalítico e as reações de transferência de cadeia por β -Hidreto, hidrogênio e cocatalisador. As etapas consideradas na polimerização por coordenação estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Reações do mecanismo de polimerização em cadeia consideradas

Nome	Reação	
Iniciação	$C + M \xrightarrow{k_i} P_1$	(21)
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$	(22)
Transferência de cadeia para o monômero	$P_i + M \xrightarrow{k_{trm}} D_i + C$	(23)
Terminação por desativação espontânea	$P_i \xrightarrow{k_{tde}} D_i + Cd$ $C \xrightarrow{k_{tde}} Cd$	(24)

Fonte: adaptado de SOARES (2001).

em que C é o centro ativo do catalisador, Cd é o centro desativado e as demais espécies seguem as mesmas descrições da polimerização via radicais livres.

3.2 Expressões dos balanços populacionais

A partir da definição das reações consideradas em cada tipo de polimerização em estudo, foram descritos os balanços materiais para cada componente presente, incluindo polímero vivo (moléculas em crescimento) e polímero morto. Estes balanços serão apresentados a seguir.

3.2.1 Polimerização em etapas

Como pode ser visualizado no mecanismo da reação da Tabela 1, as cadeias poliméricas em crescimento (P_i) são as únicas espécies presentes no sistema de polimerização, e seus balanços de massa podem ser representados pela equação diferencial na Tabela 4.

Tabela 4 - Equações de balanço material de cada espécie para polimerização em etapas.

Espécie	Balanço material	
Polímero em crescimento	$\frac{dP_i}{dt} = k \sum_{j=1}^{i-1} P_{i-j} P_j - k P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j$	(25)

Em que P_i e P_j são a concentração molar de polímero com cadeia de tamanho i e j , respectivamente, no sistema e k é a constante cinética de polimerização em etapas.

Visto que os monômeros são considerados cadeias de tamanho um, não se necessita de um tratamento específico para esta espécie, sendo que seu balanço é representado também pela Equação (23), quando escrita para $i = 1$.

3.2.2 Polimerização via radicais livres

A partir da Tabela 2 foi possível definir o sistema de equações diferenciais do balanço material das espécies em uma reação via radicais livres. O balanço de massa para cada componente está descrito na Tabela 5, Equações (26)-(32).

Tabela 5 – Equações de balanço material de cada espécie para polimerização via radicais livres.

Espécie	Balanço material
Iniciador	$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (26)$
Radical livre	$\frac{dR}{dt} = 2fk_d - k_i RM \quad (27)$
Monômero	$\frac{dM}{dt} = -(k_p + k_{trm})M \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (28)$
Polímero vivo (cadeias em crescimento) $(i \geq 2)$	$\frac{dP_1}{dt} = -k_p P_1 M - k_{trm} M \left(\sum_{i=1}^{\infty} P_i - P_1 \right) - (k_{tc} + k_{td}) P_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j \quad (29)$ $\frac{dP_i}{dt} = k_p M (P_{i-1} - P_i) - k_{trm} M P_i - (k_{tc} + k_{td}) P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j \quad (30)$
Polímero morto (cadeias terminadas) $(i \geq 2)$	$\frac{dD_1}{dt} = k_{trm} M P_i \quad (31)$ $\frac{dD_i}{dt} = k_{trm} M P_i + \frac{1}{2} k_{tc} \sum_{j=1}^{i-1} P_i P_{i-j} + k_{td} P_i \sum_{j=1}^n P_j \quad (32)$

Nas equações da Tabela 5, I é a concentração molar do iniciador; k_d é a constante cinética de desativação do iniciador; R é a concentração molar de radical livre; f é a eficiência de iniciação; k_i é a constante cinética de iniciação; M é a concentração molar do

monômero; P_i e P_j são a concentração molar de polímero vivo com cadeia de tamanho i e j , respectivamente; k_p é a constante cinética de propagação; k_{trm} é a constante cinética de transferência de cadeia para o monômero; D_i é a concentração molar de polímero morto com cadeia de tamanho i ; k_p é a constante cinética de propagação; k_{tc} e k_{td} são as constantes cinéticas de terminação por combinação e desproporcionamento, respectivamente.

3.2.3 Polimerização por coordenação

Os balanços populacionais para as polimerizações por coordenação e via radicais livres, apesar de serem definidos de forma análoga devido a tipos de reação e componentes em comum, são distintos principalmente na iniciação e terminação, sendo estas mudanças de grande diferença no próximo passo para obtenção das propriedades microestruturais do polímero. As equações diferenciais dos balanços são definidas conforme Tabela 6, Equações (33) a (38).

Tabela 6 – Equações de balanço material de cada espécie para polimerização por coordenação catalítica.

Espécie	Balanço material
Sítio ativo	$\frac{dC}{dt} = -(k_i M + k_{tde})C + k_{trm} M \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (33)$
Sítio ativo desativado	$\frac{dCd}{dt} = k_{tde} \left(C - \sum_{i=1}^{\infty} P_i \right) \quad (34)$
Monômero	$\frac{dM}{dt} = -k_i MC - (k_p + k_{trm}) M \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (35)$
Polímero vivo (cadeias em crescimento)	$\frac{dP_1}{dt} = k_i MC - k_p P_1 M - (k_{trm} M + k_{tde}) P_1 \quad (36)$
($i \geq 2$)	$\frac{dP_i}{dt} = k_p (P_{i-1} - P_i) - (k_{trm} M + k_{tde}) P_i \quad (37)$
Polímero morto (cadeias terminadas)	$\frac{dD_i}{dt} = (k_{trm} M + k_{tde}) P_i \quad (38)$

Nas equações da Tabela 6, C é a concentração molar de sítios ativos advindos do catalisador; k_{tde} é a constante cinética de desativação espontânea do sítio ativo e Cd é a concentração molar de sítios desativados.

3.3 Equacionamento em termos dos momentos

Neste trabalho optou-se por calcular somente os três primeiros momentos (ordem 0, 1 e 2) que são geralmente os mais utilizados por conter todas informações necessárias para determinar \bar{M}_n , \bar{M}_w a polidispersão (PEREIRA, 2012). Assim, partindo das Equações (12) e (13), as equações resultantes são as apresentadas na Tabela 7, Equações (39)-(44).

Tabela 7 – Equação das três primeiras ordens de momento para polímeros vivos e mortos

Ordem (k)	Polímero vivo	Polímero morto
$k = 0$	$\lambda_0 = \sum_{i=1}^{\infty} P_i$ (39)	$\mu_0 = \sum_{i=1}^{\infty} i^0 D_i$ (42)
$k = 1$	$\lambda_1 = \sum_{i=1}^{\infty} iP_i$ (40)	$\mu_1 = \sum_{i=1}^{\infty} i^1 D_i$ (43)
$k = 2$	$\lambda_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 P_i$ (41)	$\mu_2 = \sum_{i=1}^{\infty} i^2 D_i$ (44)

Os momentos de ordem zero para cadeias vivas e mortas representam a quantidade global de radical livre/sítio ativo e polímero, respectivamente. Já os momentos de primeira ordem, representam a quantidade de monômero incorporada a cadeia e os momentos de segunda ordem não possuem significado físico, mas podem evidenciar a heterogeneidade da distribuição de massas molares (diversidade de cadeias com tamanhos diferentes) (LAURENCE et al., 1994). Assim, a partir destes momentos, \bar{M}_n , \bar{M}_w e PD podem ser calculados conforme as Equações (45)-(47) (MASTAN E ZHU, 2015).

$$\bar{M}_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (45)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (46)$$

$$PD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{(\mu_2 + \lambda_2)(\mu_0 + \lambda_0)}{(\mu_1 + \lambda_1)^2} \quad (47)$$

As equações específicas para o cálculo de cada um destes momentos foram obtidas pela aplicação das Equações (39)-(44) obtidos para cada tipo de polimerização em estudo. As expressões obtidas são apresentadas a seguir.

3.3.1 Polimerização em etapas

Como na polimerização em etapas todas as cadeias da reação estão em crescimento, tem-se somente os momentos da distribuição do tamanho de cadeias vivas. Para determinar as equações dos momentos da reação, partimos da definição dos momentos de k -ésima ordem, derivando a equação em relação ao tempo:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \frac{dP_i}{dt} \quad (48)$$

Substitui-se então o balanço material para polímero em crescimento (P_i) da Tabela 4 na Equação (48), resultando na Equação (49):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} &= \sum_{i=1}^{\infty} i^k \left[k \sum_{i=1}^{i-j} P_{i-j} P_j - k P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j \right] \\ &= k \sum_{i=1}^{\infty} i^k \sum_{j=1}^{i-j} P_{i-j} P_j - k \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \sum_{j=1}^{\infty} P_j \end{aligned} \quad (49)$$

É possível simplificar o segundo termo da equação a partir das Equações (39) e (40) e reescrevê-lo em função dos momentos de ordem 0 e 1, conforme Equação (50):

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = k \left[\sum_{i=1}^{\infty} i^k \sum_{j=1}^{i-j} P_{i-j} P_j \right] - k \lambda_1 \lambda_0 \quad (50)$$

Para resolver o primeiro termo da expressão, utilizamos as seguintes relações matemáticas (SECCHI, 1999):

$$\sum_{i=1}^{\infty} i^k \sum_{j=1}^{i-j} P_{i-j} P_j = \sum_{i=1}^{\infty} i^k \sum_{j=1}^{\infty} P_{i-j} P_j = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (i+j)^k P_j P_i \quad (51)$$

Reescrevendo a equação (50), temos a expressão para o momento de k -ésima ordem em função da concentração de polímero:

$$\frac{d\lambda_k}{dt} = k \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} (i+j)^k P_j P_i - k\lambda_1 \lambda_0 \quad (52)$$

A partir da Equação (52), pode-se, então, definir a equação do momento das ordens desejadas, como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 – Equações das três primeiras ordens de momento de polimerização em etapas

Ordem (k)	Equação diferencial dos momentos da DMM
$k = 0$	$\frac{d\lambda_0}{dt} = 0$ (53)
$k = 1$	$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_p \lambda_1 \lambda_0$ (54)
$k = 2$	$\frac{d\lambda_2}{dt} = (2\lambda_1^2 + \lambda_1 \lambda_0)$ (55)

3.3.2 Polimerização via radicais livres

De maneira similar ao demonstrado para reações por etapas, no caso da reação de polimerização via radicais livres, a substituição das Equações (39)-(44) nas equações (26)-(42) resulta no sistemas de equações diferenciais apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Equações das três primeiras ordens de momento de polimerização via radicais livres

Ordem (k)	Equação diferencial dos momentos da DMM
Polímero vivo, $k = 0$	$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_dI - (k_{tc} + k_{td})\lambda_0^2 \quad (56)$
Polímero vivo, $k = 1$	$\frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_dI + k_pM\lambda_0 + k_{trm}M(\lambda_0 - \lambda_1) - (k_{tc} + k_{td})\lambda_1\lambda_0 \quad (57)$
Polímero vivo, $k = 2$	$\frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_dI + k_pM(2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{trm}M(\lambda_0 - \lambda_2) - (k_{tc} + k_{td})\lambda_2\lambda_0 \quad (58)$
Polímero morto, $k = 0$	$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{trm}M\lambda_0 + \left(\frac{1}{2}k_{tc} + k_{td}\right)\lambda_0^2 \quad (59)$
Polímero morto, $k = 1$	$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{trm}M\lambda_1 + (k_{tc} + k_{td})\lambda_1\lambda_0 \quad (60)$
Polímero morto, $k = 2$	$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{trm}M\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_1^2 + \lambda_2\lambda_0) + k_{td}\lambda_2\lambda_0 \quad (61)$

3.3.3 Polimerização por coordenação

Para a reação de polimerização por coordenação, o sistema de equações diferenciais para os momentos foi obtido pela substituição das Equações (39)-(44) nas equações (33)-(38), resultando nas equações apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Equações das três primeiras ordens de momento de polimerização por coordenação

Ordem (k)	Equação diferencial dos momentos da DMM
Polímero vivo, $k = 0$	$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_i CM - (k_{trm}M + k_{tde})\lambda_0 \quad (62)$
Polímero vivo, $k = 1$	$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_i CM - (k_{trm}M + k_{tde})\lambda_1 + k_p M \lambda_0 \quad (63)$
Polímero vivo, $k = 2$	$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_i CM - (k_{trm}M + k_{tde})\lambda_2 + k_p M (2\lambda_1 + \lambda_0) \quad (64)$
Polímero morto, $k = 0$	$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{trm}M + k_{tde})\lambda_0 \quad (65)$
Polímero morto, $k = 1$	$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{trm}M + k_{tde})\lambda_1 \quad (66)$
Polímero morto, $k = 2$	$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{trm}M + k_{tde})\lambda_2 \quad (67)$

3.4 Modelagem computacional

Os modelos de polimerização foram implementados no ambiente de desenvolvimento de modelos computacionais EMSO. Foi escolhido esta plataforma devido a sua linguagem simples de modelagem, ambiente intuitivo, interface gráfica e de livre acesso pelo usuário.

O ambiente computacional EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) é um programa desenvolvido por Soares e Secchi (2003) que permite a modelagem e simulação de sistemas estacionários e dinâmicos, além de desenvolver novos modelos utilizando sua própria linguagem. Ao contrário da maioria dos simuladores computacionais comerciais que são baseados na arquitetura sequencial modular, a linguagem de modelagem deste *software* é baseada na programação orientada a objetos, permitindo o uso de conceitos como herança (derivação de modelos) e a decomposição de modelos em subcomponentes menores (STAUDT, 2007).

Todos os modelos foram desenvolvidos e simulados no computador Intel® Core™ i5 – 52000U CPU @2.20GHz 2.20 GHz e 4,00 GB RAM.

3.5 Modelo geral de polimerização

A fim de reduzir o número de modificações necessárias nas equações e variáveis para alterar entre um tipo de mecanismo e outro, foi proposto um modelo genérico de polimerização para permitir representar os três mecanismos estudados (etapas, radicais livres e coordenação) em apenas um código. Para isto, partir das semelhanças nos termos das equações de momentos presentes nos modelos implementados, reescreveu-se estes balanços através da relação matricial da Equação (68):

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = \sum_j \gamma_{ij} r_j \quad (68)$$

em que λ_i é o vetor das equações diferenciais de i momentos; r_j é o vetor dos j termos presentes nos balanços de momentos dos modelos; e γ_{ij} é a matriz dos coeficientes que multiplicam cada termo destas equações. Para os casos avaliados, foram calculados 6 momentos ($\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \mu_0, \mu_1$ e μ_2) e o total de termos das equações dos três mecanismos são 23. Portanto, basta definirmos a matriz de coeficientes 6x23 para cada caso que este método conseguirá reproduzir a sua cinética, assim como os modelos individuais, porém com muito menos informações necessárias.

4 Resultados e Discussão

Os modelos de polimerização a partir do método dos momentos foram definidos e implementados conforme descrito no capítulo anterior. A análise estrutural obtida no EMSO de cada modelo está disposta na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise estrutural dos modelos implementados no EMSO

Modelos	Etapas	Radicais livres	Coordenação
Variáveis	7	21	18
Equações	7	18	16
Especificações	0	3	2
Grau de liberdade	0	0	0
Condições iniciais	3	8	9
Grau de liberdade dinâmico	3	8	9
Tempo de resolução (s)	4,70	8,64	12,48

É possível perceber que o tempo necessário para a resolução dos cálculos foi muito pequeno para os três casos, na ordem de segundos. Fato que comprova o baixo custo computacional requerido na modelagem de reações de polimerização via método dos momentos para a solução do sistema de equações diferenciais provenientes da cinética da reação. As diferenças nos tempos de resolução para cada modelo podem ser explicada devido ao número de variáveis e equações, mas principalmente à quantidade de equações diferenciais definidas que precisam ser resolvidas numericamente pelo programa (representado na tabela pelo grau de liberdade dinâmico).

4.1 Validação dos resultados

A fim de testar a adequação da implementação dos modelos com o método dos momentos, os resultados de polidispersão obtidos foram comparados com os valores limites preditos pelas Equações (8), (9) a (10) obtidos pela teoria estatística de Flory (1953) (Seção 2.4.5). Estes resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Propriedades microestruturais avaliadas nos três modelos de polimerização.

Modelo		\bar{M}_n (g/gmol)	\bar{M}_w (g/gmol)	PD_{obtido}	$PD_{teórico}$
Etapas		257.426	514.762	1,9997	2
Radicais livres	Combinação	909.537	1.401.680	1,5411	1,5
	Desproporcionamento	477.335	944.031	1,9777	2
	Comb. e Desproporc.	616.145	1.154.290	1,8734	1,75
Coordenação		224.419	448.803	1,9998	2

Os resultados da Tabela 12 indicam que os modelos implementados satisfazem o limite obtido pela teoria estatística de Flory para todo os sistemas em estudo. Pode-se perceber ao analisar a Tabela 12, que o valor de PD para radicais livres apresenta maior diferença em relação à polidispersão teórica quando comparado aos outros dois modelos. Isso pode ser explicado devido a presença da reação de terminação por combinação e desproporcionamento. Como na terminação por combinação, duas moléculas de polímero em crescimento se encontram, formando apenas uma cadeia com tamanho das duas iniciais, a distribuição de massas molares se torna mais estreita, portanto diminui a polidispersividade.

A partir desta constatação foi realizada a análise da influência das duas reações de terminação no valor de PD do polímero gerado, através da alteração dos valores de constante cinética para cada terminação, cujos resultados também constam na Tabela 12. Os valores obtidos estão coerentes com as distribuições teóricas de massa molar, pois a terminação por desproporcionamento segue a função distribuição mais provável, mais próximo a 2 e a terminação por combinação tende a 1,5. Sendo assim, a contribuição das duas terminações gera um valor intermediário de polidispersividade.

O comportamento do índice de polidispersão ao longo do tempo de integração, gerado no EMSO, pode ser observado nas Figuras 4 e 5. Quando comparados os três casos, nota-se que as curvas de convergência se comportam de maneiras distintas, devido as diferenças no equacionamento dos balanços materiais de cada reação. O tempo de resposta para a polimerização em etapas é muito mais lento em relação às polimerizações em cadeia, visto

que sua reação não é catalisada e este mecanismo necessita maiores tempos para o polímero para formar polímero de elevada massa molar.

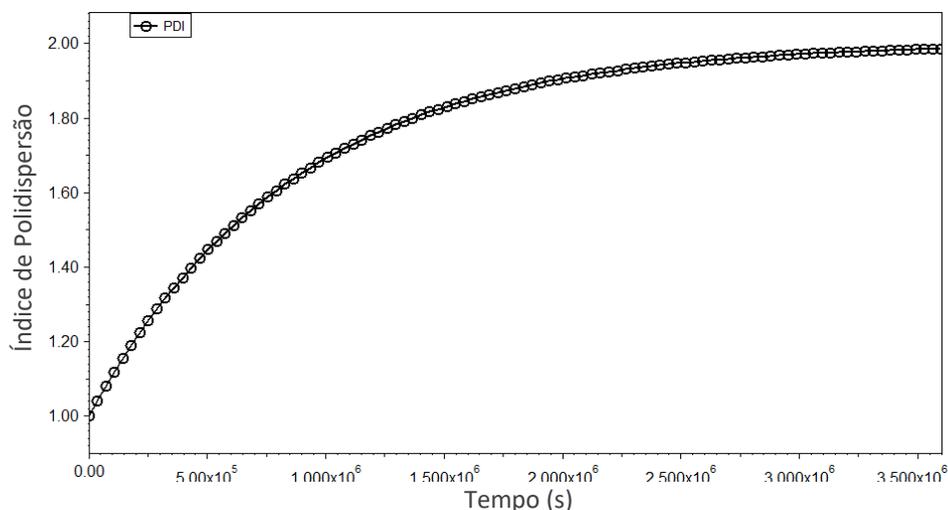


Figura 4 - Índice de polidispersão em função do tempo para o modelo de polimerização em etapas.

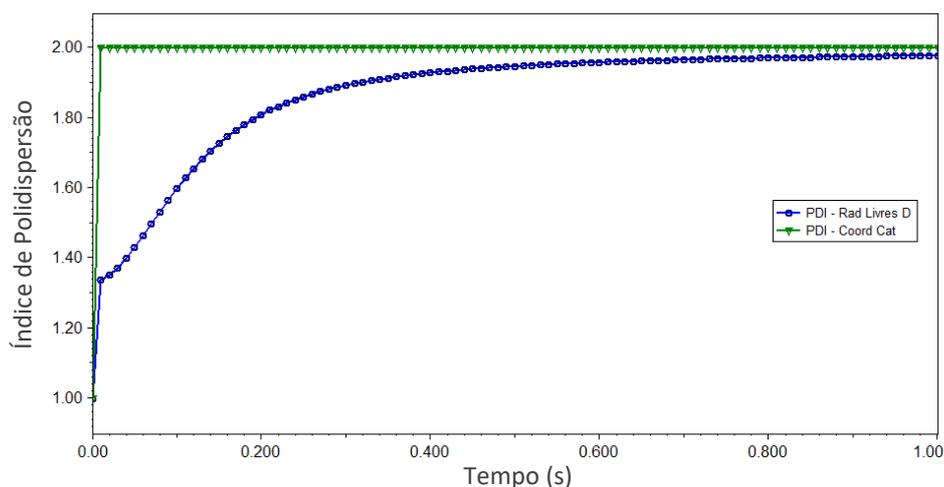


Figura 5 - Índice de polidispersão em função do tempo para os modelos de polimerização em cadeia (via radicais livres com terminação por desproporcionamento (azul) e polimerização por coordenação catalítica (verde)).

Adicionalmente, as Figuras 6-8 mostram a variação das massas molares médias em número (\bar{M}_n) e em massa (\bar{M}_w) em função do tempo de integração. Esses resultados também estão em concordância com a teoria relacionada a cada um dos tipos de reação de polimerização. Na reação em etapas o crescimento de polímero ocorre apenas através da reação sequencial entre os grupos funcionais, de maneira que a massa molar do polímero cresce continuamente e tempos elevados são necessários para atingir elevadas massas molares. Nas polimerizações em cadeia, as massas molares médias convergem rapidamente para um valor final, visto que ao longo do tempo, devido a influência das

reações de terminação, ocorre a formação de polímero morto, interrompendo o crescimento das cadeias. O valor final de massa molar obtido depende das concentrações relativas de iniciador e monômero.

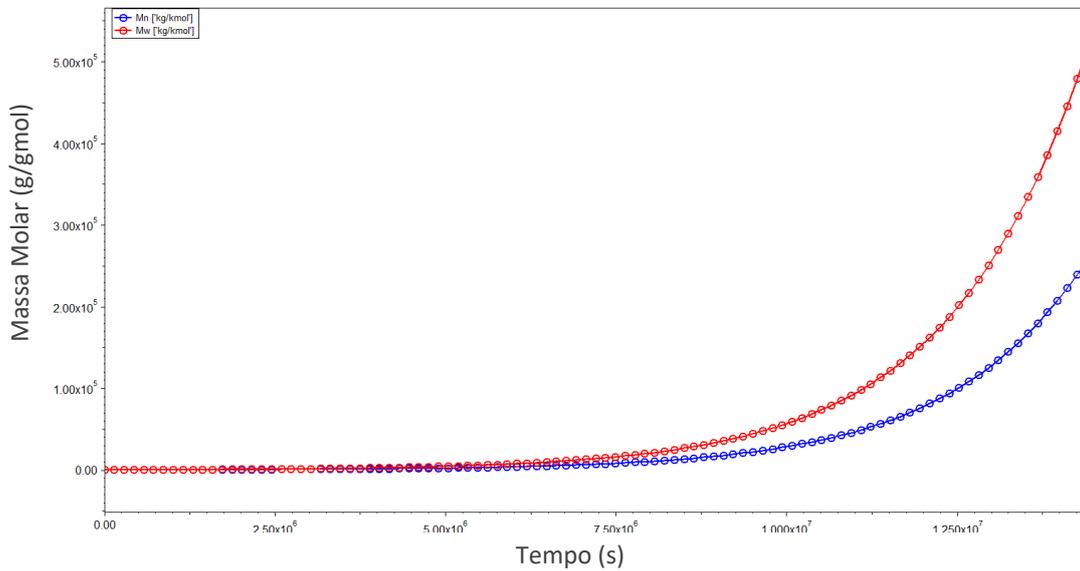


Figura 6 – Massas molares médias em função do tempo para o modelo de polimerização em etapas.

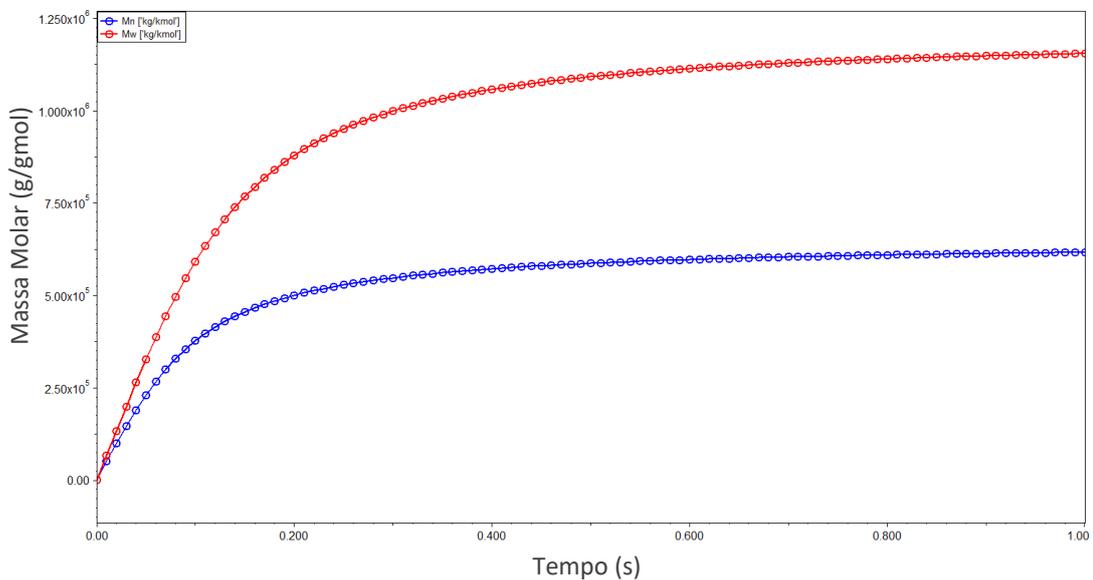


Figura 7 - Massas molares médias em função do tempo para o modelo de polimerização via radicais livres.

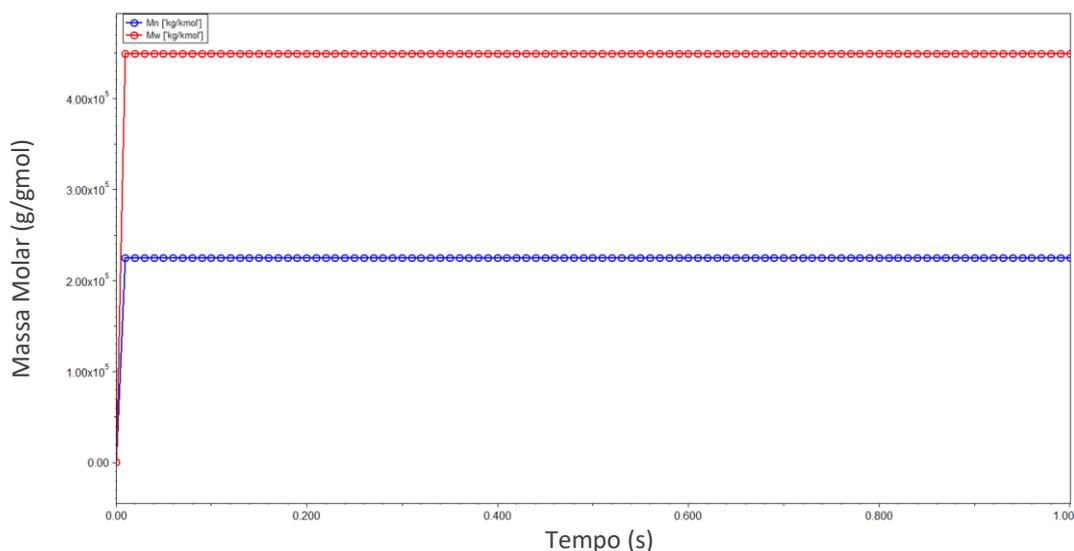


Figura 8 - Massas molares médias em função do tempo para o modelo de polimerização por coordenação catalítica.

4.2 Validação do modelo geral de polimerização

Após a validação dos dados obtidos nos modelos individuais de cada mecanismo através da comparação com o índice de polidispersão teórico, foi implementado em EMSO o modelo geral de polimerização a partir da equação (68). Para isso foram definidas as matrizes dos coeficientes dos termos presentes nas equações dos momentos de cada um dos mecanismos avaliados. O modelo genérico foi implementado no EMSO para os três casos e seus resultados foram comparados com os modelos individuais. O tempo de resolução apresentado na tabela é o valor médio utilizando o modelo geral para cada um dos três casos.

Tabela 13 - Análise estrutural do modelo geral de polimerização

Análise estrutural do modelo	Modelo genérico para polimerização em etapas e em cadeia
Variáveis	47
Equações	44
Especificações	3
Grau de liberdade	0
Condições iniciais	11
Grau de liberdade dinâmico	11
Tempo médio de resolução (s)	7

O modelo genérico, apesar de apresentar maior número de variáveis e equações envolvidas devido a declaração da matriz no seu código, não apresentou diferenças significativas no tempo de resolução das equações para os três mecanismos, mantendo-se na ordem de segundos. As curvas de comparação entre os resultados de polidispersão são mostrados nas Figuras 9 e 10. É bastante nítido que os resultados se mantiveram os mesmo para os três modelos, comprovando que esta metodologia pode ser utilizada para facilitar as modificações de informações quando se está trabalhando com diversas simulações de polímeros diferentes.

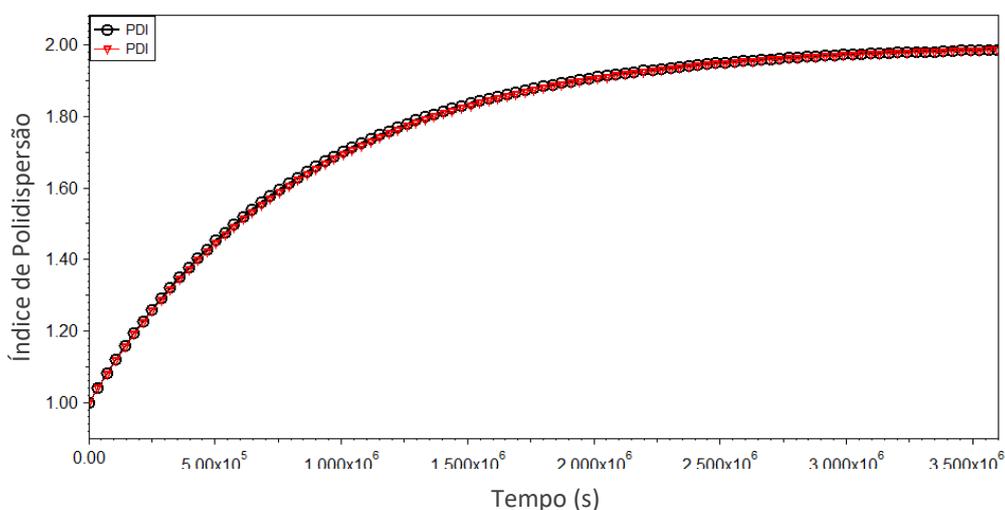


Figura 9 – Curvas de comparação de PD em função do tempo para o modelo de polimerização em etapas individual e na forma genérica.

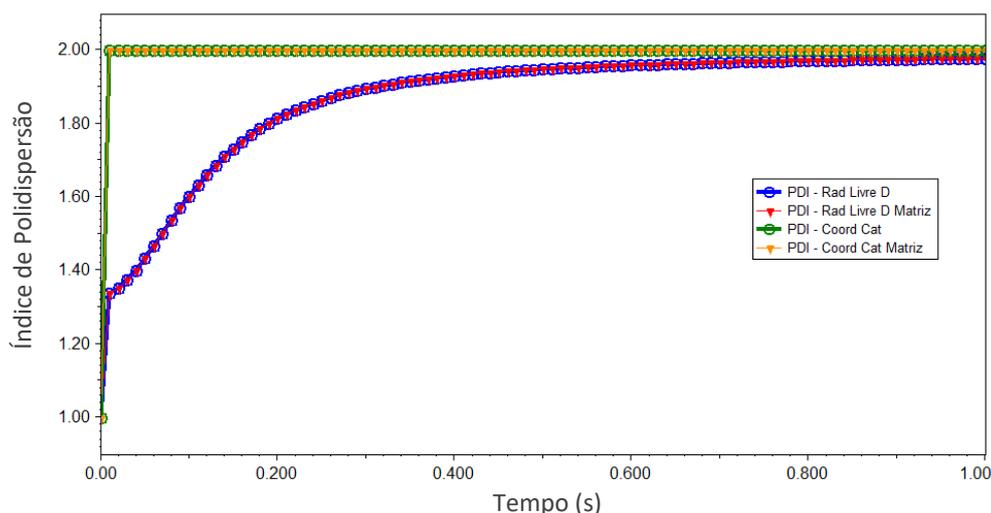


Figura 10 - Curvas de comparação de PD em função do tempo para os modelos de polimerização em cadeia individuais e nas formas genéricas.

Este modelo matricial tem como vantagem principal reduzir a necessidade de alterar o código implementado, atualizando o mínimo de informações necessárias para distinguir

uma reação de polimerização da outra. Trazendo para o contexto abordado neste trabalho, a modelagem em sala de aula pode se tornar mais simples, visto que o aluno, após realizar a dedução das equações de momentos para o sistema estudado, precisará definir apenas os coeficientes dos termos, obtidos a partir das equações dos momentos, e inseri-los na matriz para representar a cinética de polimerização, sem a necessidade de fazer uma implementação específica do modelo para cada sistema. Desta maneira, o conhecimento requerido para o uso do simulador em sala de aula se restringirá ao procedimento para abrir no EMSO o modelo já implementado, editar a matriz e rodar o caso de interesse. Assim, por exemplo, as matrizes de coeficientes dos três modelos descritas no EMSO são mostradas na Figura 11.

<i>POLIMERIZACAO EM ETAPAS</i>							<i>POLIMERIZACAO VIA RADICAIS LIVRES</i>						
(i)	<i>y0</i>	<i>y1</i>	<i>y2</i>	<i>x1</i>	<i>x2</i>	<i>x3</i>	(ii)	<i>y0</i>	<i>y1</i>	<i>y2</i>	<i>x1</i>	<i>x2</i>	<i>x3</i>
A(:,1) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,1) =	[2,	2,	2,	0,	0,	0];
A(:,2) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,2) =	[-1,	0,	0,	1/2,	0,	0];
A(:,3) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,3) =	[-1,	0,	0,	1,	0,	0];
A(:,4) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,4) =	[0,	1,	0,	0,	0,	0];
A(:,5) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,5) =	[0,	1,	0,	0,	0,	0];
A(:,6) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,6) =	[0,	-1,	0,	0,	1,	0];
A(:,7) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,7) =	[0,	-1,	0,	0,	1,	0];
A(:,8) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,8) =	[0,	0,	1,	0,	0,	0];
A(:,9) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,9) =	[0,	0,	1,	0,	0,	0];
A(:,10) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,10) =	[0,	0,	-1,	0,	0,	0];
A(:,11) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,11) =	[0,	0,	-1,	0,	0,	1];
A(:,12) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,12) =	[0,	0,	0,	1,	0,	0];
A(:,13) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,13) =	[0,	0,	0,	0,	1,	0];
A(:,14) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,14) =	[0,	0,	0,	0,	0,	1];
A(:,15) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,15) =	[0,	0,	0,	0,	0,	1];
A(:,16) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,16) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,17) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,17) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,18) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,18) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,19) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,19) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,20) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,20) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,21) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];	A(:,21) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,22) =	[0,	1,	0,	0,	0,	0];	A(:,22) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,23) =	[0,	0,	1,	0,	0,	0];	A(:,23) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];

<i>POLIMERIZACAO POR COORDENACAO</i>						
(iii)	<i>y0</i>	<i>y1</i>	<i>y2</i>	<i>x1</i>	<i>x2</i>	<i>x3</i>
A(:,1) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,2) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,3) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,4) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,5) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,6) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,7) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,8) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,9) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,10) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,11) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,12) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,13) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,14) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,15) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,16) =	[1,	1,	1,	0,	0,	0];
A(:,17) =	[-1,	0,	0,	1,	0,	0];
A(:,18) =	[0,	-1,	0,	0,	1,	0];
A(:,19) =	[0,	0,	-1,	0,	0,	1];
A(:,20) =	[0,	1,	0,	0,	0,	0];
A(:,21) =	[0,	0,	1,	0,	0,	0];
A(:,22) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];
A(:,23) =	[0,	0,	0,	0,	0,	0];

Figura 11 – Matrizes de coeficientes dos termos das equações de momentos para a reação de polimerização (i) em etapas, (ii) em cadeia via radicais livres e (iii) em cadeia por coordenação.

5 Conclusões e Trabalhos futuros

Neste trabalho foram estudados e desenvolvidos modelos cinéticos de reações de polimerização distintas para aplicação no ensino de ciência de polímeros, fomentando a compreensão desta complexa reação. Para isto, foi tentado reproduzir a cinética de três tipos de polimerização: em etapas, em cadeia via radicais livres e por coordenação catalítica. Os modelos foram equacionados utilizando o método dos momentos como principal ferramenta para a resolução dos balanços populacionais poliméricos e implementados em ambiente computacional. Buscou-se avaliar a capacidade destes modelos de prever propriedades microestruturais do produto e comparado com a teoria estatística de polímeros, sempre buscando uma linguagem didática e coerente, a fim de reproduzi-los em sala de aula.

Concluiu-se que os modelos implementados satisfizeram as condições propostas pela teoria estatística, e seus resultados foram coerentes com os mecanismos estudados em comparação com a literatura. O método dos momentos demonstrou-se capaz de prever as propriedades propostas com bastante precisão e baixo esforço computacional, devido a redução das equações dos balanços materiais por componentes da reação. A única desvantagem encontrada que pode limitar a aplicação deste método é por apenas calcular as massas molares médias dos polímeros e não a distribuição completa do tamanho das cadeias poliméricas. O ambiente computacional utilizado, o *software* EMSO, demonstrou ser uma ferramenta bastante prática e acessível, por apresentar uma linguagem de modelagem simples e de excelente interface gráfica, além de poder contar com um banco de dados bastante robusto para outras aplicações.

Por fim, foi proposto o desenvolvimento de um modelo geral de polimerização, contendo todas as informações necessárias para a modelagem dos três tipos de mecanismos em um só código, através da representação matricial do modelo cinético. Considera-se que esta versão do modelo tem potencial como ferramenta para auxiliar e fomentar o aprendizado do método dos momentos em sala de aula, pois permite a análise dos diferentes tipos de reação de polimerização usando um mesmo código base, de maneira que o aluno não precisa programar o modelo completo, mas somente inserir a matriz de coeficientes específica para o mecanismo de interesse, sem necessidade de conhecimento específico sobre programação no EMSO.

Como sugestões par trabalhos futuros, podem ser realizados modelos mais complexos de polimerização, considerando copolímeros, outras etapas de reações e componentes envolvidos. Sugere-se também a criação de um banco de dados de parâmetros e condições de outras reações de polimerização para os enriquecer as informações dos modelos. Além de sua aplicação em modelos de reatores de polimerização a fim de ampliar ainda mais sua utilização.

Referências

BAMFORD, C.H., TOMPA, H. **On the calculation of molecular weight distributions from kinetic schemes**, *J. Polym. Sci.* 10 (3) (1953) 345–350.

BEIGZADEH, D., SOARES, J. B. P., & DUEVER, T. A. (2001a). **Modelling of CRYSTAF fractionation using Monte Carlo simulation of crystallizable sequence lengths: Ethylene-1-octene copolymers synthesized with single-site-type catalysts**. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 2200–2206.

CANEVAROLO, S. V., **Ciência dos Polímeros. Um curso básico para tecnólogos e engenheiros**. Artliber Editora Ltda, 2002.

CANU, P., & RAY, W. H. (1991). **Discrete weighted residual methods applied to polymerization reactions**. *Computers & Chemical Engineering*, 15(8), 549–564.

CAROTHERS, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2548 (1929).

CURTEAU, S., BULACOVSKI, V., LISA, C. **Free Radical Polymerization of Methyl Methacrylate: Modeling and Simulation by Moment generating Function**. *Iranian Polymer Journal*, v.7 (1998).

DIAS, R. C. S., COSTA M. P. N. **A general kinetic method to predict sequence length distributions for non-linear irreversible multicomponent polymerizations**. *Polymer*, v. 47 i. 19 (2006) 6895-6913.

DUBÉ, M., SOARES, J. B. P., PENLIDIS, A., & HAMIELEC, A. E. (1997). **Mathematical modelling of multicomponent chain-growth polymerization in batch, semi-batch and continuous reactors**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36, 966–1015.

FLORY, P. J., **Principles of Polymer Chemistry**, Chap. 2, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.

HAMIELEC, A. E., MACGREGOR, J. F., & PENLIDIS, A. (1987). **Multicomponent free-radical polymerization in batch, semi- batch and continuous reactors.** *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 10-11(1), 521–570.

HUI, A. W., HAMIELEC, A. E., 1972. **Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures – an experimental study.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, pp. 749-769.

LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRREL, M. V., 1994. **Mathematical Modeling of Polymerization Kinetics.** *In: Polymer Reactor Engineering*, C. McGreavy, Ed., VCH Publishers, New York, pp. 87-124.

LI, X., WANG, W.-J., WENG, F., LI, B.-G., & ZHU, S. (2014). **Targeting Copolymer Composition Distribution via Model-Based Monomer Feeding Policy in Semibatch RAFT Mini-Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(18), 7321–7332.

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

MCAULEY, K. B., MACGREGOR, J. F., & HAMIELEC, A. E. (1990). **A kinetic model for industrial gas-phase ethylene copolymerization.** *A.I.Ch.E., Journal*, 36, 837-850.

MCKENNA, T. F., & SOARES, J. B. P. (2001). **Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future development.** *Chemical Engineering Science*.

NAJAFI M., PARVAZINIA M, GHOREISHY M. H., KIPARISSIDES C. **Development of a two dimensional finite element isothermal particle model to analyse the effect of initial particle shape and breakage in Ziegler-Natta olefin polymerization: A review.** *Chem Eng Sci* 56: 4131-4153.

NOURI M., PARVAZINIA, M., ARABI, H., NAJAFI, M. **Mathematical modeling of the effect of catalyst initial shape and the crack pattern in olefin copolymerization.** *Polyolefins Journal*, Vol. 2 No 2 (2015) 121-133.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** McGraw-Hill. 1970.

OKAY, O. BOWMAN, e C.N. **Kinetic modeling of thiol-ene reactions with both step and chain growth aspects.** *Macromol. Theory Simul.* 14 (4) (2005) 267–277.

PEREIRA, J. O., 2012. **Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais.** Dissertação de M.Sc., COPPER/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

RAY, W.H. (1972). **On the mathematical modelling of polymerization reactors.** *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry*, C8 1-56.

SANTOS, J. H. Z. DOS; FISCH, A. G.; CARDOZO, N. S. M.; SECCHI, A. R. **Alargamento da distribuição de massa molar de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos dual-site.** *Química Nova (Impresso)*, v. 31, p. 1199, 2008.

SARMORIA, C., ASTEASUAIN, M., & BRANDOLIN, A. (2011). **Prediction of molecular weight distributions in polymers using probability generating functions.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 90(2), 263–273.

SECCHI, A. R., 1999. **Modelos de Reatores de Polimerização.** UFRGS.

SOARES, J. B. P., & HAMIELEC, A. E. (1996). **Copolymerization of olefins in a series of continuous stirred-tank reactors using of olefins in a series of continuous stirred-tank reactors using heterogeneous and supported metallocene catalysts: I. General mathematical model.** *Polymer Reaction Engineering*, 4, 153-191.

SOARES, J. B. P. & MCKENNA, T. F. L. **Polyolefin Reaction Engineering.** Willey-VCH. 2012.

SOARES, J. B. P. **Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review.** *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 4131-4153.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. **Emso: A new environment for modelling simulation, and optimization.** In: *ESCAPE 13th. [S.l.]: Elsevier Science Publishers, 2003. V 1, p. 947-952.*

SOARES, R. de P. **EMSO Manual.** [S.l.], Setembro de 2006.

STAUDT, P. B., 2007. **Modelagem e Simulação Dinâmica de Colunas de Destilação.** Dissertação de M.Sc., DEQUI/UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil.

WULKOW, M. (1996). **The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods.** *Macromolecular Theory and Simulations*, 5(3), 393–416.

YOUNG, R. J. & LOVELL P. A. **Introduction to Polymers.** *Chapman & Hall.* 1991.

ZARGAR, A., & SCHORK, F. J. (2009). **Copolymer Sequence Distributions in Controlled Radical Polymerization.** *Macromolecular Reaction Engineering*, 3(2-3), 118–130.

ZHOU D., GAO X., WANG, W-J, ZHU S. **Termination of surface radicals and kinetic modeling of ATRP grafting from flat surfaces by addition of deactivator,** *Macromolecules* 45 (3) (2012) 1198–1207.

ZHU, S. **Modeling stable free-radical polymerization,** *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 37 (18) (1999) 2692–2704.