VINÍCIUS NOBRE DOS SANTOS

**ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO ESTIRENO-
DIVINILBENZENO**

São Paulo

2015

VINÍCIUS NOBRE DOS SANTOS

**ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO ESTIRENO-
DIVINILBENZENO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.

São Paulo
2015

VINÍCIUS NOBRE DOS SANTOS

**ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO ESTIRENO-
DIVINILBENZENO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia Química.

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Leandro Gonçalves de
Aguiar

São Paulo
2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Santos, Vinícius Nobre

Estudo cinético da copolimerização estireno-divinilbenzeno / V. N. Santos
- versão corr. -- São Paulo, 2015.
124 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Polimerização 2. Engenharia de Reações de Polimerização 3. Modelagem Matemática 4. Reações Químicas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Valter e Elineuza e á
minha Tia Fafá

AGRADECIMENTOS

À minha família: Valter (Valtinho), Elineuza (Zita) e Tauane, sem vocês nada disso teria se realizado, muito obrigado pelo apoio, compreensão e companheirismo.

Ao professor e amigo Dr. Leandro Aguiar pela excelente orientação, paciência, dedicação, apoio e contribuição na minha formação acadêmica.

Ao professor Reinaldo Giudici pelo apoio, paciência, direcionamento do trabalho e recepção em seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Amilton e a Prof. Dra. Gizelda do laboratório de polímeros da EEL/USP pelas análises realizadas em seu laboratório.

Aos companheiros e amigos do grupo de polímeros do professor Reinaldo: Giuliana, Esmar, Paula, Nathália, Liliana, Magda, Verônica, Dennis e Juliana, por sempre ajudarem e por tornar agradáveis os momentos de trabalho.

Aos amigos, professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela amizade.

Aos meus amigos que fiz durante a universidade, galera da república k-baré que sempre me apoiaram e me incentivaram.

Aos meus amigos de Ribeirão Pires e aos meus familiares pelo apoio e incentivo durante esta etapa.

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química e à CAPES pelo auxílio financeiro.

EPÍGRAFE

“A luta pela verdade deve ter precedência sobre todas as outras”
(Albert Einstein)

RESUMO

As redes poliméricas são materiais amplamente estudados, pois suas propriedades especiais permitem que sejam aplicadas em áreas como indústria de fertilizantes, medicina, bioquímica, análises químicas dentre outras. A microestrutura de uma rede polimérica, em geral, exerce grande influência sobre as propriedades macroscópicas desses materiais e o interesse da influência dessa microestrutura nas propriedades finais são de interesse estratégico. As reações de ciclização influenciam no controle da microestrutura das redes poliméricas, é sabido que um aumento na diluição do sistema aumenta a incidência deste tipo de reações. A modelagem matemática da copolimerização do estireno-divinilbenzeno é um assunto amplamente estudado, porém poucos estudos foram realizados considerando as reações de ciclização com uma cinética definida e não um problema tipo caixa-preta. Este trabalho teve como principal objetivo o estudo da copolimerização de estireno-divinilbenzeno em solução e sua modelagem matemática com a inclusão das reações de ciclização intramoleculares. Sendo assim, reações de copolimerização de estireno-divinilbenzeno em soluções com baixas concentrações de monômeros foram realizadas em batelada em um reator de vidro, inicialmente foram utilizados dois modelos matemáticos para estudar o comportamento do sistema nestas condições, denominados: Modelo A e Modelo B. O Modelo A foi desenvolvido através do balanço de massa de todas as espécies no meio reacional e inclusão das reações de ciclização. O tamanho máximo dos polímeros mortos considerados neste modelo foi de 300 unidades monoméricas, pois devido à diluição acreditava-se que este tamanho máximo abrangesse todos os tamanhos de polímeros mortos, porém sua comparação com dados experimentais mostrou o contrário. O Modelo B foi baseado no modelo desenvolvido por Aguiar (2013) e utiliza o balanço de massa para as espécies não poliméricas e método dos momentos para as espécies poliméricas (radicais poliméricos e polímeros mortos). Este modelo utiliza também o Fracionamento Numérico para determinação das massas moleculares e ponto de gel, as reações de ciclização foram incluídas através do Método dos Caminhos. Quando comparados aos dados experimentais, o Modelo B mostrou-se mais realista com menores tempos de simulação e com menores problemas numéricos que o Modelo A, portanto este foi utilizado para o estudo do sistema em questão. Os resultados apresentados através do Modelo B indicam que o parâmetro atribuído à cinética das ligações cruzadas (C_p) foi de 0,05 e o valor do parâmetro de ciclização do menor segmento ciclizável (3 unidades monoméricas) foi de 130 s^{-1} para a temperatura de 90°C , os valores para os

demais tamanhos foram calculados através da equação de Rolfes e Stepto. Este trabalho é uma continuação ao trabalho de Aguiar (2013) e seus resultados mostraram que as simulações das variáveis: concentração de duplas ligações pendentes, Massa Molecular Mássica Média (M_w) e polidispersidade aproximaram-se mais dos dados experimentais quando as ciclizações são incluídas no modelo quando comparadas à abordagem sem a inclusão das reações de ciclização.

ABSTRACT

Polymer networks are widely studied materials; their especial properties allow them to be applied in areas such as the fertilizer industry, medicine, biochemistry, chemical analysis among others. In general, the polymer network microstructure has influence in macroscopic properties of materials, hence the interest of such microstructure in final properties are of strategic interest. The cyclization reactions influence in the microstructure control of polymer networks. It is known that an increase in system's dilution can increase the cyclization reactions incidence. Mathematical modeling of copolymerization of styrene-divinylbenzene is a widely studied subject, but few studies have been conducted considering the cyclization reactions with a defined kinetic and not a problem black-box type. This work aimed to study the styrene-divinylbenzene copolymerization solutions and their mathematical modeling with the inclusion of intramolecular cyclization reactions. Thus, solution copolymerization of styrene and divinylbenzene was carried out at low concentration of monomers in batch reactor. Two mathematical models were initially used to analyze the behavior of the system, which were called: Model A and Model B. The Model A was developed by molar balance of species in the reaction medium and includes cyclization reactions, which were considered to happen in polymer chains with 300 or less monomer units. Due the dilution was believed that this number of units covering all sizes of dead polymers, but comparison between Model A and experimental data proved otherwise. The Model B was based in model of Aguiar (2013), and uses the mass balance for non-polymeric species and moments methods for polymeric species. Model B also uses numerical fractionation for average molecular weight and gel point determination, and the method of paths to approach cyclization reactions. When compared to experimental data, Model B proved more realistic, presenting shorter simulation times and less numerical problems than Model A. Therefore Model B was chosen to represent the system. The results presented by Model B indicate that the parameter assigned to the kinetics of crosslink (C_p) was fitted at 0,05 and cyclization rate constant for paths with 3 monomer units was fitted 130 s^{-1} at temperature of 90°C . The cyclization rate constants for longer paths were calculated through Rolfe's and Stepto's equation. This work is a follow up to Aguiar's work (2013) and the results showed that the simulation of variables: concentration of pendant double bonds, average molecular weight and polydispersity better predicted when the cyclization rate constants are greater than zero.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação de cadeias poliméricas (a) Lineares, (b) ramificadas e (c) reticuladas.....	23
Figura 2- Reações de <i>crosslink</i> intermoleculares e intramoleculares.....	24
Figura 3- Mecanismo de liberação de N de ureia revestida com hidrogel.	26
Figura 4- Reações de Ciclização primária e secundária (“ <i>multiplecrosslink</i> ”).....	27
Figura 5- Mecanismo de formação de Microgéis.	29
Figura 6- Estrutura de um copolímero estireno divinilbenzeno.	30
Figura 7- Desenvolvimento e detecção de uma coluna de cromatografia por permeação em gel.	31
Figura 8- Esquema de imobilização de enzima através de uma superfície polimérica porosa.	33
Figura 9- Representação esquemática do reator onde foram conduzidas as reações de polimerização em solução.	38
Figura 10- Esquema da análise de PDB’s por titulação.	42
Figura 11- Comparação entre os valores de conversão de monômeros de amostras utilizando Hidroquinona como inibidor e sem Hidroquinona (HQ=Hidroquinona)	44
Figura 12- Comparação entre os espectros da hidroquinona, do copolímero estienodivinilbenzeno puro e do copolímero estireno divinilbenzeno o qual foi utilizado hidroquinona como inibidor.	46
Figura 13- Curva de calibração obtida através do MIR para determinação da concentração de duplas ligações pendentes.....	47
Figura 14- Principais espécies consideradas no meio reacional.....	49
Figura 15- Representação das gerações e suas transições.	54
Figura 16- Exemplo de molécula com caminho de 6 e de 3 unidades monoméricas ..	62
Figura 17- Resultado de conversão de monômeros para os experimentos A1, A2 e A3.	66
Figura 18- Resultados de conversão de monômeros para os experimentos A4, A5, A6 e A7	67
Figura 19- Comparação entre experimentos com mesma concentração de DVB: (a) 35% de DVB, (b) 50% de DVB e 80% de DVB.	69

Figura 20- Concentração de duplas ligações pendentes (PDB) para os experimentos A1, A2 e A3.....	70
Figura 21- Concentração de duplas ligações pendentes (PDB) dos experimentos A4, A5, A6 e A7.....	71
Figura 22- Resultados de Massa Molecular Média Mássica (Mw) para os experimentos A1, A2 e A3.....	72
Figura 23- Resultados experimentais de Massa Molecular Média Mássica (Mw) para os experimentos A4, A5, A6 e A7.....	73
Figura 24- Polidispersidade dos polímeros sintetizados nas reações A1, A2 e A3.....	74
Figura 25- Polidispersidade dos polímeros sinteizados nos experimentos A4, A5, A6 e A7	75
Figura 26- Resultados de Conversão das Reações T.	76
Figura 27- Resultados de Concentração de Duplas Ligações Pendentes para as Reações T	77
Figura 28- Resultados de Mw das Reações T.....	78
Figura 29- Polidispersidade dos polímeros sintetizados nas reações T.....	78
Figura 30- Comparação entre simulações com diferentes números máximos de unidades monoméricas (N) consideradas no Modelo A para as condições iniciais do experimento A7.	82
Figura 31- Comparação entre simulações com diferentes números máximos de unidades monoméricas (UM) consideradas no Método dos Caminhos para as condições do experimento A7.	84
Figura 32- Efeito do número de gerações para as variáveis conversão, concentração de PDB's e Mw para as condições do experimento A7.....	85
Figura 33- Simulações de massa molecula mássica média (Mw) para valores de $C_p=0,05$ e $C_p=0,2$ para as reações A1, A2 e A3.....	88
Figura 34- Comparação entre simulações de polidispersidades dos experimentos A1, A2 e A3 para $C_p=0,05$ e $C_p=0,2$	89
Figura 35- Simulações de conversão de monômeros para diferentes valores de k_{cic} . .	93
Figura 36- Simulações de concentração de PDBs para diferentes valores de k_{cic}	94
Figura 37- Simulações de Mw para diferentes valores de k_{cic}	95
Figura 38- Simulações de Polidispersidade para diferentes valores de k_{cic}	96
Figura 39- Conversão: comparação entre dados experimentais e simulações, experimentos A1 e A2.	99

Figura 40- Conversão: comparação entre dados experimentais e simulações, experimentos A3 e A5.....	99
Figura 41- Concentração de PDBs: comparação entre simulações e dados experimentais para experimentos A1 e A2.....	100
Figura 42- Concentração de PDBs: comparação entre simulações e dados experimentais para experimentos A3 e A5.....	101
Figura 43- Comparação entre simulações e dados experimentais de Mw para os experimentos A1 e A2.....	102
Figura 44- Comparação entre simulações e dados experimentais de Mw para os experimentos A3 e A5.....	102
Figura 45- Comparação entre simulações e dados experimentais de polidispersidade para os experimentos A1 e A2.....	102
Figura 46- Comparação entre simulações e dados experimentais de polidispersidade para os experimentos A3 e A5.....	102
Figura 47- Comparação entre dados experimentais e simulações de conversão para os experimentos A6 e A7.....	104
Figura 48- Comparação entre dados experimentais e simulações de concentração de PDBs para os experimentos A6 e A7.....	104
Figura 49- Comparação entre dados experimentais e simulações de Mw para os experimentos A6 e A7.....	104
Figura 50- Comparação entre dados experimentais e simulações de polidispersidade para os experimentos A6 e A7.....	105
Figura 51- Comparações entre simulações para 100% e 25% do valor de <i>k_{tc}</i> apresentado na Tabela 12 e dados experimentais de conversão, concentração de PDBs, Mw e polidispersidade para o experimento A7.....	106
Figura 52- Comparações entre simulações de conversão com e sem variação de <i>k_{tc}</i> para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.....	108
Figura 53- Comparações entre simulações de concentração de PDB's com e sem variação de <i>k_{tc}</i> para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.....	110
Figura 54- Comparações entre simulações de Mw com e sem variação de <i>k_{tc}</i> para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.....	112

Figura 55- Comparações entre simulações de polidispersidade com e sem variação de k_{tc} para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.....	113
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico-químicas das substâncias utilizadas nas seções experimentais (continua)	38
Tabela 2- Condições experimentais (Reações A)	40
Tabela 3- Condições experimentais (Reações T)	40
Tabela 4- Volumes de solução titulante gastos na titulação do “branco” com Hidroquinona e sem Hidroquinona.....	43
Tabela 5- Condições nas quais foram sintetizados os polímeros utilizados como padrão para a construção da curva de calibração no Infravermelho Médio.	45
Tabela 6- Mecanismo das reações consideradas nos modelos	49
Tabela 7- Mecanismo após aplicação da pseudo-homopolimerização.....	55
Tabela 8- Mecanismo de reações envolvendo caminhos	64
Tabela 9- Parâmetros cinéticos utilizados no estudo da variação do número máximo de unidades monoméricas do Modelo A (N) e do Número de unidades monoméricas consideradas nos caminhos do Modelo B (UM)	80
Tabela 10- Valores das constantes cinéticas utilizadas no estudo da variação do parâmetro cinético de ligações cruzadas (Cp)	86
Tabela 11- Parâmetros cinéticos utilizados para avaliação do efeito das reações de ciclização.	91
Tabela 12- Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido acrílico
BPO	Peróxido de Benzoila (Benzoyl peroxide)
DVB	Divinilbenzeno (Divinylbenzene)
EDMA	Etileno dimetacrilato
FRP	Free Radical Polymerization (polimerização por radicais livres)
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared)
GPC	Cromatografia de permeação em gel (Gel Permeation Chromatography)
HQ	Hidroquinona
ICI	Monocloreto de Iodo
KBr	Brometo de Potássio
KCl	Cloreto de Potássio
KI	Iodeto de Potássio
MIR	Infravermelho médio (Mid-Infrared)
Mn	Massa Molecular Média Numérica
Mw	Massa Molecular Média Mássica
NMRP	Polimerização radicalar mediada por nitróxido (Nitroxed Mediated Radical Polymerization)
Pd	Polidispersidade
PDB	Dupla ligação pendent (Pendant Double Bond)
S	Estireno (Styrene)
THF	Tetrahidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

μ_{ij}	Momento de ordem “i” para o radical do tipo “j” para os radicais
C_{tit}	Concentração do titulante (mol/l)
L_r	Caminho de tamanho r
M_i	Monômero do tipo i
M_j	Monômero do tipo ‘j’
$P_{j,r}$	Polímero com duplas ligação do tipo ‘j’ de tamanho ‘r’
Q_1	Número total de unidades monoméricas incorporadas às cadeias poliméricas
R_0	Radical Primário
$R_{i,j,r}$	Radical do tipo ‘i’ carregando dupla ligação pendente do tipo ‘j’ de tamanho ‘r’
$R_{i,r}$	Radical do tipo ‘i’ de tamanho ‘r’
$T_{I,Copo}$	Taxa de iniciação para uma copolimerização
$T_{I,PH}$	Taxa de iniciação para uma polimerização
$V_{amostra}$	Volume de solução titulante gasto na titulação do branco (ml)
V_{branco}	Volume de solução titulante gasto na titulação do branco (ml)
Y_0	Concentração total de radicais
ki	Constante de iniciação para homopolimerização
ki_p	Constante de iniciação de duplas ligações pendentes para homopolimerização
m_a	Massa da amostra utilizada para análise de concentração de duplas ligações pendentes por titulação (g)
m_i	Massa obtida na etapa i da gravimetria (g)
λ_{ij}	Momento de ordem “i” para o radical do tipo “j” para os radicais
Di	Número médio de unidades monoméricas entre as PDB’s
Fdi	Fração de PDB’s do tipo i
F_{DVB}	Porcentagem em massa de divinilbenzeno em relação aos monômeros
F_M	Fração de volumétrica de monômeros na mistura reacional
IDB	Relação molar entre as duplas ligações carbono-carbono e iniciador
$iPDB$	Concentração de duplas ligações pendentes do tipo “i”
P_r	Polímero morto de tamanho r
Cd	Concentração de duplas ligações pendentes obtida por titulação (mmol/g)
I	Iniciador

RCm	Taxa de ciclização total para caminhos do tipo <i>meta</i>
$RCmi_r$	Taxas de ciclização para os caminhos com centro radicalar do tipo “i” conectado à dupla ligação na posição <i>meta</i> (<i>mPDB</i>) para caminhos de tamanho “r”
RCp	Taxa de ciclização total para caminhos do tipo <i>para</i>
$RCpi_r$	Taxas de ciclização para os caminhos com centro radicalar do tipo “i” conectado à dupla ligação na posição <i>para</i> (<i>pPDB</i>) para caminhos de tamanho “r”
X	Conversão de Monômeros
fmo	Fração mássica de monômeros na mistura inicial
fri	Fração de radicais do tipo “i”
fs	Fração mássica de hidroquinona na solução
ki_j	Constante de iniciação do monômero do tipo ‘j’
kp_{ij}	Constante de propagação do radical do tipo ‘i’ e espécie do tipo ‘j’
kci_j_r	Constante de ciclização para o radical do tipo “i” contendo PDB e tamanho “r”
kd	Constante de decomposição do iniciador
kp	Constante de propagação para homopolimerização
kpp	Constante de propagação de dupla ligação pendente em polímero morto para homopolimerização
ktc	Constante de terminação por combinação

SUMÁRIO

1.	Introdução e Justificativas	18
2.	Objetivos.....	20
2.1	Geral.....	20
2.2	Específicos	20
2.3	Estrutura do trabalho	20
3.	Revisão Bibliográfica	22
3.1	Polimerização por radicais livres	22
3.2	Polímeros Reticulados	22
3.3	Reações de Ciclização e Microgéis.....	26
3.4	Copolimerização estireno-divinilbenzeno.....	29
3.5	Espectroscopia de Infravermelho de copolímeros estireno-divinilbenzeno	33
3.6	Modelagem Matemática da copolimerização estireno-divinilbenzeno com inclusão das reações de ciclização	35
4.	Materiais e Metodologia.....	37
4.1	Metodologia experimental	37
4.1.1	Reações de copolimerização.....	37
4.1.2	Conversão de monômeros por gravimetria.....	41
4.1.3	Concentração de duplas ligações pendentes	41
4.1.4-	Determinação de Massa Molecular Média por Cromatografia por exclusão de tamanhos	48
4.2	Modelagem Matemática.....	49
4.2.1	Modelo A	52
4.2.2	Modelo B	54
5.	Resultados e Discussão.....	66
5.1	Resultados experimentais das reações de copolimerização	66
5.2	Resultados das Simulações	80

5.2.1 Efeito do parâmetro responsável pelas ligações cruzadas (Cp).....	86
5.2.2 Avaliação do efeito das reações de ciclização	90
5.2.3 Resultados das simulações das reações de copolimerização estireno- divinilbenzeno em soluções diluídas	98
5.3 Considerações Finais	115
6. Conclusões.....	117
7. Recomendações para trabalhos futuros	118
Referências	119

1. Introdução e Justificativas

Desde o início dos estudos das ciências e tecnologia de polímeros, os polímeros ramificados e reticulados têm recebido bastante atenção e sido alvo de muitos estudos devido as suas características especiais e a possibilidade de mudança em suas propriedades.

Especialmente na polimerização radicalar é possível sintetizar polímeros reticulados adicionando-se um monômero que, em sua estrutura, contenha no mínimo duas duplas ligações carbono-carbono, neste caso, chamado de agente reticulante.

Quando esse agente reticulante é incorporado à cadeia em crescimento, uma dupla ligação carbono-carbono permanece pendente (PDB), permitindo que ocorra uma ligação química com outra cadeia em crescimento. Pelo fato de que em uma cadeia pode conter várias duplas ligações pendentes, a microestrutura final do polímero pode ser bastante complexa (Luo, 2012; Gonçalves, 2013).

Um dos exemplos mais notáveis é a copolimerização radicalar de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB), que é um sistema classicamente estudado e amplamente utilizado para sintetizar redes poliméricas. Além de sua vasta aplicação em colunas cromatográficas e suporte para catalisadores, os copolímeros estireno-divinilbenzeno têm sido objeto de diversos estudos por causa da conveniência do seu sistema, facilitando suas análises experimentais.

É bem sabido que existe uma grande diferença entre a reatividade dos dois isômeros divinílicos (meta-divinilbenzeno e para-divinilbenzeno) do sistema estireno-divinilbenzeno, essa diferença precisa ser levada em conta nos modelos matemáticos e análises da microestrutura dessas redes poliméricas. A introdução de uma unidade de DVB em um copolímero nem sempre leva a um *crosslink*, podendo resultar em uma dupla ligação pendente (PDB) dependendo das condições de reação.

Além disso, durante uma polimerização radicalar, podem ocorrer reações paralelas que afetam a homogeneidade da microestrutura das redes poliméricas, dentre essas reações podem-se destacar as reações de ciclização intramolecular, que ocorre entre um centro radicalar e uma dupla ligação pendente da mesma cadeia polimérica, atrasando o ponto de gel e aumentando a heterogeneidade da rede polimérica (Aguiar, 2013).

Sendo assim, medidas verdadeiras do grau de *crosslink* em redes poliméricas são de grande importância para caracterização da microestrutura do polímero, pois em muitos casos existe somente uma fraca dependência entre a quantidade de agente reticulante introduzido no sistema e o verdadeiro grau de reticulação. O desempenho e a utilização destes materiais dependem de sua microestrutura, dependendo, consequentemente do processo de produção.

Portanto, é importante encontrar a relação entre as condições de síntese e suas propriedades. (Hamzehlou et al., 2013).

As redes poliméricas têm sido matéria de estudo teórico por várias décadas, não somente pelo fato de existirem limitações experimentais, mas também porque a modelagem matemática pode prover informações complementares acerca da microestrutura dessas redes poliméricas (Hamzehlou et al., 2013).

A modelagem matemática da copolimerização do estireno-divinilbenzeno é um assunto amplamente estudado, porém poucos estudos foram realizados considerando as reações de ciclização com uma cinética definida e não um problema tipo caixa-preta.

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo da copolimerização de estireno-divinilbenzeno em solução e sua modelagem matemática com a inclusão das reações de ciclização intramoleculares. Escolheram-se condições em que o impacto destas reações na microestrutura final do polímero seja fortemente significativo (meios diluídos), a fim de se verificar a influência dessas reações sobre as propriedades do produto final. Foram realizados ajustes dos modelos propostos aos dados experimentais para determinação da equação de Arrhenius deste tipo de reação.

2. Objetivos

2.1 Geral

Este trabalho é uma continuação ao trabalho de Aguiar (2013) e seu objetivo geral é o estudo cinético da copolimerização estireno-divinilbenzeno incluindo possíveis heterogeneidades (ciclizações) na rede polimérica para que se tenham ainda mais informações a respeito desse sistema.

2.2 Específicos

Foram realizadas reações de copolimerização estireno-divinilbenzeno em solução, em baixas concentrações de monômeros para aumentar a incidência das reações de ciclização e avaliar seu impacto sobre a conversão de monômeros, massa molecular e concentração de duplas ligações pendentes (PDB's).

Devido à dificuldade da determinação da concentração de duplas ligações pendentes principalmente em meios diluídos, métodos espectroscópicos foram utilizados para esse tipo de análise.

Dois modelos matemáticos foram utilizados para analisar a influência das reações de ciclização no processo: O Modelo A obtido por balanços de massa das espécies presentes no meio reacional. Este modelo é limitado ao número de unidades monoméricas, logo não prevê a formação de gel no sistema. E o Modelo B, obtido através do método dos momentos e fracionamento numérico, o qual prevê a formação de gel no sistema.

2.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

No capítulo 3 é feita uma revisão bibliográfica sobre os assuntos em questão, enfatizando alguns trabalhos recentes da área. São descritos também alguns conceitos que foram utilizados ao longo do trabalho.

No capítulo 4 está descrita a metodologia utilizada no trabalho: as técnicas de modelagem desenvolvidas no presente estudo, bem como métodos retirados da literatura e os procedimentos experimentais.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos tanto no estudo experimental quanto no estudo de modelagem e as discussões pertinentes.

O capítulo 6 descreve as conclusões, obtidas através deste estudo.

O capítulo 7 apresenta algumas sugestões de trabalhos futuros dentro da área estudada.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Polimerização por radicais livres

A polimerização via radicais livres (do inglês: *Free Radical Polymerization* (FRP)) é uma das reações mais usadas na indústria, pois ela possibilita a síntese de polímeros com altas massas moleculares através de uma variedade de monômeros em condições moderadas de reação em um tempo consideravelmente baixo, sendo assim muito importantes do ponto de vista econômico (Hernández-Ortiz, 2008).

As reações de polimerização via radicais livres têm como principais etapas a iniciação, a propagação e a terminação (formação de cadeias de polímero morto). As terminações podem ocorrer pelo encontro de dois centros radicalares (terminação por combinação) ou por reações de transferência (terminação por desproporcionamento). A polimerização pode ser iniciada através da geração de radicais primários pela decomposição do iniciador, que iniciam a propagação adicionando moléculas de monômeros a cadeia polimérica aumentando seu tamanho até que ocorra a terminação (quando encontra com o centro ativo de outro radical, ou quando abstrai um átomo de outra ou da própria cadeia polimérica).

Esse processo pode ser realizado através de diversas técnicas entre elas em massa, solução, suspensão e emulsão. Devido a essa ampla aplicabilidade, o entendimento do mecanismo da polimerização por radicais livres (FRP) é matéria de estudo comum tanto para os experimentalistas quanto para os teóricos (Dogan et. al, 2012).

3.2 Polímeros Reticulados

É possível classificar os polímeros em relação a sua arquitetura molecular em três tipos: polímeros lineares, polímeros ramificados e polímeros reticulados (Carothers, 1936).

Os polímeros lineares (Figura (1.a)) são basicamente cadeias com múltiplas unidades de repetição, essas unidades são ligadas à cadeia principal continuamente sem ramificações.

Um polímero ramificado (Figura (1.b)) é composto por segmentos unidos à cadeia principal, estes segmentos são denominados ramificações, grupos laterais ou grupos pendentes.

Os polímeros reticulados (Figura (1.c)) são compostos por cadeias lineares e/ou ramificadas, que são ligadas quimicamente formando uma rede de cadeias poliméricas interconectadas (rede polimérica), a formação de múltiplas interconexões pode levar as

moléculas do sistema a crescer rapidamente. Desta forma, uma rede polimérica pode ser considerada como uma molécula tridimensional de altíssima ou infinita massa molecular (de fato as massas moleculares de polímeros reticulados são finitas, mas quando comparadas com outras massas do sistema são diversas ordem de grandeza maior, dessa forma, sendo utilizado o termo “massa molecular infinita”)(Carothers, 1936).

Figura 1- Representação de cadeias poliméricas (a) Lineares, (b) ramificadas e (c) reticuladas.

Fonte: Autor.

Redes poliméricas estão entre os mais antigos e conhecidos materiais sintéticos. De fato, reações de formação de materiais hiper ramificados e reticulados têm sido profundamente analisadas desde o estudo pioneiro de compostos macromoleculares, realizado por Staudinger et. al (1935). Polímeros lineares e reticulados com a mesma composição química exibem propriedades completamente diferentes. Os polímeros lineares e ramificados são termoplásticos e podem ser moldados termicamente enquanto os polímeros reticulados são materiais insolúveis e termoestáveis (não podem ser moldados termicamente).

As redes poliméricas são estruturas resultantes de ligações entre as cadeias de polímero de forma tridimensional. Materiais com esta estrutura são sintetizados através de reações de homopolimerização, utilizando-se um monômero multifuncional ou através de copolimerização, utilizando-se mais de um monômero, sendo que, pelo menos um deles é multifuncional (agente de *crosslinking*).

A polimerização por radicais livres (FRP) de um monômero vinílico com uma pequena quantidade de um monômero divinílico oferece uma das mais simples rotas para a preparação de polímeros reticulados. Nestes sistemas, o monômero divinílico age como co-monômero e agente reticulante.

A incorporação do monômero multifuncional na cadeia polimérica forma uma dupla ligação pendente (PDB), a qual deve ser utilizada para interconectar diferentes cadeias poliméricas formando a estrutura da rede.

Quando se adiciona um monômero multifuncional (agente reticulante) na preparação de polímeros reticulados espera-se a formação um *crosslink* intermolecular (ligação química entre duas moléculas). Porém, devido às condições de reação, nem sempre isso acontece, podendo formar um *crosslink* intramolecular (reação de ciclização) formando um ciclo e trazendo heterogeneidade para a rede polimérica.

Na Figura 2 estão ilustradas duplas ligações pendentes e diferenças entre os dois tipos de *crosslink* numa estrutura polimérica.

Figura 2- Reações de *crosslink* intermoleculares e intramoleculares.

Fonte: Aguiar (2013).

Durante a síntese de materiais reticulados, em algum instante, é comum que se obtenha uma fração polimérica insolúvel denominada gel. Essa fração é insolúvel em todos os solventes e corresponde à formação de uma rede polimérica grande cujas cadeias estão quimicamente ligadas umas às outras, formando-se moléculas macroscópicas capazes de tomar o volume do reator (Aguiar, 2013).

Embora a FRP tenha sido extensivamente utilizada para a copolimerização de monômeros monovinílicos e divinílicos e tenha muitas vantagens sobre outros mecanismos de polimerização, a rede polimérica sintetizada através desta rota é, por natureza, muito heterogênea. Esta heterogeneidade na estrutura se dá devido a diversos fatores, dentre eles as reações de ciclização intramoleculares, iniciação lenta, rápida propagação e altas taxas de terminação (Min, 2007).

Muitas aplicações dos polímeros reticulados (especialmente no ramo farmacêutico, bioengenharia ou biomedicina) requerem uma “perfeição” estrutural para otimização de sua performance (Scott, 2014). Entretanto, a característica estrutural mais importante de polímeros reticulados, a densidade de *crosslink* ou grau de reticulação, na maioria das vezes pode ser determinada somente através de métodos indiretos, ou ser expressa relativamente pela fração de monômeros multifuncionais utilizada durante sua síntese.

Como exemplo de polímeros reticulados e sua aplicação conforme sua densidade de *crosslink* tem-se os hidrogéis, que são redes poliméricas hidrofílicas, assim como qualquer rede polimérica em presença de um solvente adequado, estes são capazes de absorver água ou fluidos biológicos e reter em sua estrutura uma massa de fluido de até 400 vezes sua massa seca. A densidade de *crosslink* ou proporção de ligações cruzadas é um dos fatores que mais afetam o intumescimento desses polímeros. Hidrogéis com maiores graus de reticulação incharão menos na presença de um fluido quando comparados a hidrogéis com menores graus de reticulação os quais apresentam uma estrutura mais apertada.

Os hidrogéis são muito aplicados no dia-a-dia em diversas formas como em cremes dentais, gel para cabelo, lentes de contato, em muitos outros produtos das indústrias farmacêutica e cosmética.

Na indústria farmacêutica, têm sido realizados diversos avanços na aplicação dos hidrogéis para a liberação controlada de medicamentos, sendo introduzidos no corpo de uma forma menos invasiva (Peppas et. al, 2000).

Também têm-se a aplicação desses hidrogéis na agricultura, fertilizantes de liberação vagarosa podem ser obtidos através do revestimento dos grânulos de fertilizante através da síntese *in situ* de uma camada exterior de um hidrogel.

A Figura 3 representa um mecanismo simplificado da liberação do Nitrogênio em um fertilizante de liberação vagarosa no qual é utilizado um polímero hidrofílico reticulado para revestimento de ureia.

Fertilizantes de lenta liberação à base de nitrogênio têm sido sintetizados por diversas técnicas, como por exemplo, a copolimerização em solução de ácido acrílico (AA) e anidrido maleico na presença de ureia (Noppakundilokrat et. al, 2015).

Nesta aplicação a água move-se para dentro do hidrogel no qual encontra-se o fertilizante encapsulado, solubilizando-o e saindo de dentro do mesmo na forma de uma solução.

Figura 3- Mecanismo de liberação de N de ureia revestida com hidrogel.

Fonte: Adaptado de Blaylock (2010).

3.3 Reações de Ciclização e Microgéis

Durante uma polimerização para a formação de uma rede polimérica, as duplas ligações pendentes nas cadeias poliméricas são passíveis de ocorrência de dois tipos de reações:

- Reação de Ciclização intramoleculares (“*crosslink intramolecular*”): ciclizações primárias (“*cyclization*”) e secundárias (“*multiplecrosslink*”);
- Reação de *crosslink* intermolecular;

As reações de ciclização intramoleculares ocorrem quando uma PDB reage com o centro ativo localizado na mesma molécula resultando na formação de cadeias cíclicas. As cadeias cíclicas podem ser grandes ou pequenas dependendo da distância entre o centro ativo e a localização da PDB que reagiu.

As reações de ciclização intramolecular primárias ocorrem em cadeias primárias de polímero, as ciclizações secundárias (“*multiplecrosslink*”) ocorrem em moléculas compostas por duas ou mais cadeias primárias como mostrado na Figura 4 (Aguiar, 2013).

As reações de crosslink e ciclização secundária contribuem para a elasticidade da rede polimérica enquanto que as reações de ciclização primária consomem PDB's, mas não contribuem para sua elasticidade.

Figura 4- Reações de Ciclização primária e secundária (“*multiplecrosslink*”).

Fonte: Aguiar (2013).

É sabido da existência das reações de ciclização intramoleculares na polimerização por radicais livres desde 1935, quando Staudinger e Husemann puderam isolar um polímero solúvel de DVB puro.

Em 1941 Walling observou que o ponto gel durante a polimerização do etileno glicol dimetacrilato (EDMA) excedia o tempo predito através da teoria clássica de formação de gel por mais do que duas ordens de grandeza. O autor estabeleceu que ocorressem tantas reações de *crosslink* intramolecular com os radicais poliméricos em crescimento que a sua habilidade de solvatação é reduzida. Confirmando essas suspeitas, Zimm et al. (1958) observaram que a viscosidade intrínseca dos copolímeros estireno-divinilbenzeno de cadeias ramificadas dependem fracamente de sua massa molar.

Maunsky et al. (1971) observaram, durante a copolimerização de estireno com 1,4 divinilbenzeno, que a fração dos grupos vinílicos é inferior ao calculado, para baixas conversões, enquanto que, em altas conversões, os copolímeros contêm grande excesso desses grupos. Os autores atribuíram estas diferenças em seus resultados à ciclização e à redução da mobilidade dos segmentos de cadeia. A imobilização dos grupos vinílicos é considerável em altas conversões, reduzindo a reatividade das PDB's. Um aumento na diluição do sistema aumenta a probabilidade de ocorrência das ciclizações, pois as cadeias estão distantes umas das outras tendo maior facilidade para reagir com uma PDB contida em sua própria estrutura.

Microgel é uma macromolécula a qual sofreu inúmeras ciclizações intramoleculares e que se mostra dispersa em soluções normais ou coloidais, podendo ser mais ou menos solvatada dependendo do grau de crosslink e da natureza do solvente. Em algumas terminações além dos polímeros lineares, ramificados e reticulados os microgéis são considerados uma quarta classe de macromoléculas (Funke et. al, 1998).

Os microgéis são espécies moleculares na fronteira entre moléculas normais e partículas. Diferente das moléculas lineares e ramificadas, a superfície do microgel é preferencialmente fixa, se aproximando de partículas sólidas (Funke et. al, 1998).

Como os microgéis também podem ser considerados como macromoléculas com altas taxas de “*crosslinks*” intramoleculares de dimensões coloidais, é necessário, em sua síntese, controlar o tamanho das moléculas reticuladas. Isso pode ser realizado conduzindo-se polimerizações em volumes restritos através de dois métodos: (1) polimerização por emulsão e (2) polimerização em solução (Funke et. al, 1998).

Nos microgéis obtidos por polimerização em emulsão, cada micela se comporta como um microreator contínuo. Analogamente, às partículas de látex, microgéis formados por polimerização em emulsão, são distribuídas por todo o volume disponível.

Microgéis também podem ser obtidos por polimerização em solução, pois um aumento na diluição do meio aumenta a probabilidade de reações de ciclização intramoleculares. As cadeias em crescimento em altas diluições têm altas taxas de ciclização intramolecular e sua estrutura se aproxima daqueles microgéis formados por polimerização em emulsão. Entretanto, microgéis formados por polimerização em solução podem ter várias formas dependendo das contribuições de ciclizações intra e inter-moleculares (Funke et. al, 1998).

A síntese de microgéis através da copolimerização de estireno-divinilbenzeno foi descrita a primeira vez por Staudinger e Hausemann em 1935. Eles observaram que em meios reacionais com menos de 8% de divinilbenzeno diluídos em um solvente inerte não há formação de gel em escala macroscópica, ao invés disso, formam-se produtos solúveis com baixa viscosidade intrínseca. O peso molecular que eles estudaram estava na faixa de $M_n=20000-40000$ g/mol e suas tentativas de sintetizar moléculas com maiores pesos moleculares falharam. Desde sua descoberta, poucos estudos abordando o comportamento estrutural e a dinâmica dos microgéis podem ser encontrados na literatura.

Storey (1965) observou, na copolimerização do 1,4-divinilbenzeno com estireno, que a conversão crítica passa através de um de mínimo no ponto gel ao se aumentar a concentração de 1,4-divinilbenzeno. O autor explicou esse comportamento inesperado da formação de macrogel pela acumulação de microgéis que têm alta concentração de ciclos formados através das reações de ciclização. A Figura 5 mostra o mecanismo de formação desses microgéis.

Figura 5- Mecanismo de formação de Microgéis.

Fonte: Adaptado de Funke et al (1998).

Por outro lado o interesse técnico dos microgéis têm crescido bastante nos últimos tempos. Látexes e *coatings* contendo microgéis definidos exibem propriedades melhoradas. Também em aplicações como suportes para medicamentos e enzimas têm sido relatado o uso dos microgéis (Antonietti e Rosenauer, 1991).

Deve ser assumido, portanto que os microgéis são um estado intermediário da formação de macrogel nos sistemas de polimerização em solução.

Entretanto, os microgéis podem ser tanto o objeto de desejo durante uma polimerização em solução em que se pretende obtê-los, como algo indesejável quando se tem a intenção de produzir redes poliméricas homogêneas.

3.4 Copolimerização estireno-divinilbenzeno

A copolimerização por radicais livres de um monômero monovinílico como o estireno e um monômero divinílico como o divinilbenzeno (DVB) foi relatada a primeira vez por Staudinger e Heuer (1934). Eles estabeleceram que a copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos levam a formação de gel no sistema, em outras palavras os polímeros formados são “insolúveis em todos os solventes”.

Desde então, a copolimerização de estireno e DVB é usada extensivamente para sintetizar redes poliméricas de vários tipos. Entretanto, por muito tempo, o processo foi virtualmente ignorado, apesar das propriedades desses materiais terem sido amplamente estudadas em numerosos artigos. Por isso, é de interesse fundamental saber a estrutura molecular dessas espécies e seu mecanismo de formação (Hild e Okasha, 1985).

Alguns elementos estruturais que são formados no início do processo de copolimerização de estireno-divinilbenzeno são de grande importância. Existem estruturas que não contribuem para a elasticidade da rede polimérica e aumentam sua heterogeneidade, sendo estas, indesejadas dependendo da aplicação final do polímero. Dentre estes elementos encontram-se os ciclos obtidos por reações de ciclização intramolecular.

A Figura 6 mostra um esquema de parte de uma rede polimérica sintetizada através da copolimerização de estireno com divinilbenzeno.

Figura 6- Estrutura de um copolímero estireno divinilbenzeno.

Fonte: Autor.

Além de ser um sistema classicamente utilizado para estudo de redes poliméricas, os copolímeros estireno-divinilbenzeno são utilizados em diversas aplicações, principalmente em colunas de cromatografia de permeação em gel (exclusão de tamanhos). Nesta técnica, é utilizada uma coluna empacotada com um material poroso capaz de separar moléculas de acordo com seu tamanho molecular efetivo em solução. Este tamanho que as moléculas ocupam em solução é dependente das características moleculares do polímero e do solvente utilizado.

Nessas colunas podem ser utilizados copolímeros estireno-divinilbenzeno na forma de partículas esféricas com porosidade fixa quando estas são inchadas por um solvente. A estrutura porosa e as propriedades de inchamento dos copolímeros utilizados para empacotamento dessas colunas são a base para o processo de separação de moléculas. Essas características são governadas pelo tipo de diluente, pelo grau de diluição dos monômeros e

pelo teor de agente reticulante utilizado em sua síntese, ou seja, o verdadeiro grau de crosslink desses materiais. O tamanho dos poros do copolímero determina a faixa de tamanho molecular na qual ocorre a separação de moléculas (Neves et al., 1997).

Durante a análise neste tipo de coluna, o acesso das moléculas maiores aos poros do polímero reticulado são mais difíceis e sua distribuição estará preferencialmente fora das partículas de gel, enquanto que, para as moléculas menores a distribuição encontra-se dentro do líquido contido nas partículas de gel. Por essa razão, as moléculas maiores saem mais cedo da coluna do que as pequenas.

A Figura 7 representa simplificada como ocorre a separação dentro de uma coluna por exclusão de tamanhos e a ordem de saída das moléculas em função de seu tamanho.

Figura 7- Desenvolvimento e detecção de uma coluna de cromatografia por permeação em gel.

Fonte: Adaptado de STRIEGEL et. al (2009).

Em cromatografia de extração nas quais íons de metais pesados em soluções ácidas podem ser concentrados ou separados pela ação de agentes complexantes imobilizados em suportes inertes, os materiais mais utilizados nesses suportes inertes são copolímeros estireno-divinilbenzeno

Para essas aplicações os copolímeros podem ser impregnados com os agentes complexantes por dois métodos: por inchamento do polímero pronto ou durante a reação de polimerização. A impregnação desses polímeros pós-síntese apresenta limitações devido ao carreamento do complexante durante a retenção e eluição dos íons e também à dificuldade de se obter uma razão ótima entre o agente complexante e o suporte. O grau de impregnação ótimo corresponde a uma quantidade mínima necessária para cobrir toda a superfície do suporte como um filme homogêneo (Barbosa et al., 1998).

Na impregnação do suporte durante a síntese o agente complexante funciona como um diluente inerte não-solvatante durante a reação de polimerização exercendo grande influência na morfologia e propriedades do suporte (Barbosa et al., 1998).

Essas resinas quelantes (copolímeros estireno-divinilbenzeno usados como suporte para imobilização de grupos complexantes) quando usadas em colunas cromatográficas, têm se mostrado mais seletivo do que a cromatografia de troca-iônica, ganhando espaço significativo no campo de separação de espécies metálicas. Resinas quelantes também têm se mostrado importantes para a síntese de catalisadores heterogeneizados (Teixeira et al., 2004).

Os copolímeros estireno-divinilbenzeno com substituintes iônicos também são utilizados na área da bioquímica e seu uso teve início com as experiências de aminoácidos originados de proteínas.

Um dos processos bioquímicos com maior interesse na indústria são as reações catalisadas pelas lipases, as lipases catalisam as reações de hidrólise e síntese de éster a partir de glicerol e ácidos graxos de cadeias longas (Faber 1997).

Devido à natureza proteica das lipases essas podem sofrer desnaturação ao longo de uma reação ou processo, diminuindo sua atividade. Por meio da imobilização em suportes sólidos ocorre um aumento da estabilidade do catalisador, prolongando sua vida útil. A imobilização facilita a recuperação da enzima e sua reutilização (Oliveira et al, 2000).

A Figura 8 representa um esquema da imobilização de enzimas em uma superfície polimérica porosa.

Figura 8- Esquema de imobilização de enzima através de uma superfície polimérica porosa.

Fonte: Adaptado de WANG e UCHIYAMA (2013).

Os copolímeros estireno-divinilbenzeno são extensivamente estudados e utilizados para a imobilização dessas enzimas. A aplicação desses copolímeros neste tipo de processo apresentou um complexo lipase-suporte com elevada atividade e estabilidade operacional da resina imobilizada.

3.5 Espectroscopia de Infravermelho de copolímeros estireno-divinilbenzeno

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situado na faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm^{-1} . A região que apresenta número de ondas entre 4000 - 400 cm^{-1} é a mais utilizada pelos químicos orgânicos, sendo denominada infravermelho médio, a região chamada de infravermelho próximo, 14290 a 4000 cm^{-1} , tem recebido muita atenção, em particular com relação a análises quantitativas de amostras com matrizes complexas (Barbosa, 2007).

Dessa forma, este tipo de radiação, quando interage com moléculas orgânicas é suficiente para causar alterações em modos vibracionais e rotacionais deste tipo de moléculas. O processo é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (Silverstein, 1994).

A radiação infravermelha, com número de onda entre 10000 e 100 cm^{-1} , ao ser absorvida por um composto é transformada em energia vibracional e aquela com número de

ondas menor que 100 cm^{-1} (menor energia), convertida em energia de rotação molecular (Barbosa, 2007).

No passado foram realizados alguns estudos pioneiros na tentativa de avaliar a evolução das duplas ligações pendentes durante a produção dos copolímeros estireno-divinilbenzeno. Soper et al.(1972) estudou a absorção da banda de 830 (relativo ao plano de deformação de anel para-substituído) e 1630 cm^{-1} (relativo a valência de vibração da ligação C=C), as bandas na região de 760 e 1602 cm^{-1} sendo usadas como padrão interno para o estireno.

Kun e Kunin (1968) levaram em consideração as bandas em 1026 cm^{-1} como características do estireno e a banda de 985 cm^{-1} foi associada a grupo vinílico monossustituído. Maunsky et al. (1971) utilizaram quatro bandas em seu estudo: 1630 cm^{-1} relativo ao estiramento da ligação C=C; 838 cm^{-1} relativo a vibração de deformação fora do plano do anel aromático *para*-substituído. 795 cm^{-1} relativo à vibração do anel de deformação fora do plano do anel aromático *meta*-substituído e 760 cm^{-1} relativo a vibração de deformação fora do plano do anel aromático *mono*-substituído.

Bartholin (1981) fez um estudo mais detalhado sobre análise de espectros de infravermelho de copolímeros estireno-divinilbenzeno utilizou as seguintes bandas em seu estudo: 1630, 1410, 1015 e 990 cm^{-1} para as duplas ligações pendentes; as bandas de 1510 e 795 cm^{-1} relativo a anéis aromáticos substituídos nas posições *para* e *meta* respectivamente e as bandas de 1493, 1028 e 760 cm^{-1} para análise de anéis monossustituídos.

Castanharo et al. (2012) sintetizaram microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. Durante a caracterização por FT-IR, foi confirmada a incorporação dos monômeros estireno e divinilbenzeno através da presença das bandas $3019\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$ às quais foram atribuídas ao grupo C-H do tipo assimétrico aromático e as bandas na faixa de 1600 e $1449\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$ indicando a presença do grupo fenila (C=C).

Cabe destacar que para a espectrometria de absorção, existe a lei de Bouguer-Beer-Lambert, ou simplesmente lei de Beer, que relaciona a intensidade de banda à concentração. Considerando-se um único soluto em solvente não-absorvente, esta lei estabelece que a absorbância (A) é o produto entre a absortividade (a), o caminho óptico (b) e a concentração da amostra (c), isto é, $A = abc$. Onde se tem A e a como funções do número de onda (ALISKE, 2010).

3.6 Modelagem Matemática da copolimerização estireno-divinilbenzeno com inclusão das reações de ciclização

Durante uma copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos, mais de uma PDB pode estar presente numa mesma molécula de polímero, assim, a microestrutura final de uma rede polimérica pode ser muito complexa.

Mesmo com o avanço da tecnologia e metodologias alternativas, do ponto de vista experimental, a caracterização de uma rede polimérica é relativamente limitada. Fração de gel, sua solvatação em solventes específicos e a distribuição de massas moleculares da fração solúvel são as medidas mais usuais e não trazem muitas informações a respeito da microestrutura deste tipo de material. Não só devido a essas limitações experimentais, mas porque a modelagem matemática pode trazer informações complementares, as redes poliméricas têm sido matéria de estudo teórico por muitos anos.

Existem três principais teorias para a formação dos polímeros reticulados: (1) geração estatística das unidades em diferentes estados de reação; (2) geração de estruturas através de abordagem cinética com equações diferenciais; (3) formação da rede polimérica em espaço n -dimensional utilizando simulações computacionais. Dentre essas, as teorias cinéticas são as mais utilizadas (Hamzehlou et al., 2013).

Ao longo dos anos, técnicas matemáticas com diferentes níveis de complexidade têm sido aplicadas para polímeros hiper ramificados e algumas delas têm sido implementadas para estudar polímeros reticulados. Na maioria dos casos os modelos são capazes de reproduzir algumas medidas experimentais como conversão, e peso molecular da fração solúvel, entretanto a previsão do desenvolvimento das características das redes poliméricas ainda permanece como um problema de caixa-preta (Kryven, Berkenbos, 2013).

Poucos estudos cinéticos deste tipo de reação foram realizados incluindo possíveis heterogeneidades na rede como, por exemplo, as reações de ciclização intramoleculares, as quais consomem as PDB's.

Aguiar (2013) realizou um estudo matemático através de abordagem cinética da copolimerização radicalar controlada de estireno-divinilbenzeno mediada com Nitróxido (NMRP) utilizando equações diferenciais. Neste modelo, o fracionamento numérico foi utilizado para contornar o problema da divergência do momento de segunda ordem que ocorre próximo ao ponto gel.

As reações de ciclização foram incluídas no modelo através de um balanço de sequências denominado “método dos caminhos”, também foi considerada a variação dos

parâmetros de ciclização em função da distância do centro radicalar à dupla ligação pendente, e também a variação da reatividade dos radicais na ponta e no meio da cadeia.

Neste estudo, Aguiar (2013) obteve o valor de 450 s^{-1} na temperatura de 90°C , para a constante de ciclização de uma molécula carregando uma dupla ligação pendente do tipo *meta*, a 3 unidades monoméricas de distância de um centro radicalar obtido através da incorporação do monômero estireno.

Nikitin et. al (2013) também utilizou a técnica de fracionamento numérico para simular a copolimerização de estireno-divinilbenzeno. Para levar em conta as heterogeneidades deste tipo de processo foram considerados diferentes parâmetros cinéticos no modelo para cada geração considerada. Nikitin obteve os valores de 940 e 94 s^{-1} para as constantes de ciclização para radicais nas pontas das cadeias e radicais no meio da cadeia carregando duplas ligações pendentes do tipo *meta*, respectivamente, ambas na temperatura de 60°C .

Hamzehlou (2013) utilizou uma abordagem estatística e cinética através de simulação de Monte Carlo para prever as características da formação de redes poliméricas dos períodos pré-gel e pós-gel através da copolimerização de etireno-divinilbenzeno por radicais livres.

Nesta simulação de Monte Carlo foi possível distinguir todas as moléculas do volume de controle selecionado. Devido à natureza abrangente deste tipo de simulação, neste trabalho foi possível incluir a presença de multi- radicais, ciclizações primárias e secundárias.

As reações de ciclização foram incluídas no mecanismo geral, e não foram considerados parâmetros cinéticos diferentes entre as reações de ciclização e de ligação cruzada.

É possível notar a complexidade do sistema estudado, dada à quantidade de trabalhos realizados nesta área e os diferentes resultados obtidos em diferentes abordagens. Sendo assim, este trabalho tem a intenção de contribuir ainda mais sobre o conhecimento da microestrutura do sistema estireno-divinilbenzeno através de uma abordagem cinética.

4. Materiais e Metodologia

4.1 Metodologia experimental

4.1.1 Reações de copolimerização

A Figura 9 representa um esquema do reator utilizado nas reações de copolimerização de estireno-divinilbenzeno em solução. Na Tabela 1 estão listados os reagentes utilizados tanto nas reações de polimerização quanto nas análises e caracterização dos polímeros obtidos.

As reações foram realizadas em um reator de vidro com volume de 500 ml e camisa externa. Para controle da temperatura foi utilizado um banho termostático com água como fluido de aquecimento, a agitação foi ajustada em 300 rpm para todas as reações.

Os monômeros e o solvente (tolueno) foram adicionados no reator e o meio foi inertizado com gás nitrogênio e aquecido até que se atingisse a temperatura desejada para a reação. Atingida a temperatura de reação, o iniciador foi dissolvido em uma pequena quantidade de tolueno e adicionado ao meio no instante em que o cronômetro foi acionado.

No primeiro conjunto de reações (Reações A) foram utilizados os monômeros estireno e divinilbenzeno em diferentes proporções. Outra variável de estudo foi a diluição dos monômeros em tolueno. As reações tiveram duração de 5 horas e temperatura de 80°C.

No segundo conjunto de reações (Reações T), tal como nas reações A foram utilizados os monômeros estireno-divinilbenzeno em solução de tolueno e foi avaliada a influência da temperatura, as reações tiveram duração de 2 horas.

Foi fixado o tempo de duas horas para as Reações T, pois este tempo é suficiente para obter uma concentração significativa de polímeros e uma conversão intermediária, a qual é capaz de se notar as diferenças entre as taxas de polimerização causadas por influência da temperatura.

Durante as Reações A foram retiradas amostras em diferentes tempos no decorrer da reação e nas Reações T só foram retiradas amostras no instante final (após 2 horas de reação), as quais foram submetidas às análises descritas na continuação desta seção.

Figura 9- Representação esquemática do reator onde foram conduzidas as reações de polimerização em solução.

Tabela 1- Propriedades físico-químicas das substâncias utilizadas nas seções experimentais (continua)

Substância	Descrição	Massa molar (g/mol)	Densidade relativa	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
Reações de polimerização					
Estireno	Monômero	104,15	0,909	145,0	-30,6
Divinilbenzeno	Monômero/Agente reticulante	130,19	0,912	195,0	-66,9
Tolueno	Solvente	92,13	0,865	111,0	-95,0
BPO	Iniciador	242,2	1,300	Decomposição	105,0
Conversão					
Metanol	Agente de precipitação	32,00	0,690	65,00	-98,0
Hidroquinona	Agente Inibidor	110,1	1,3	287	172
Concentração de duplas ligações pendentes					
Tetracloreto de Carbono	Solvente	153,82	1,590	77,0	-23,0
Iodeto de potássio	Reagente	166,00	3,120	1330	681,0

Tabela 1- Propriedades físico-químicas das substâncias utilizadas nas seções experimentais (conclusão)

Substância	Descrição	Massa molar (g/mol)	Densidad e relativa	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
Tiosulfato de sódio	Reagente	158,11	1,690	100,0	48,0
Iodo-Cloro	Reagente	162,36	3,182	96,0-98,0	25,0- 27,0
Amido	Indicador	Variável	1,50	Decomp.	Decomp.
Água	Fase contínua	18,01	1,000	100,0	0,0
KBr	Fase contínua sólida	119,002	2,75	1435	734
<i>Determinação de Massa molecular Média</i>					
THF	Solvente	72,10	0,890	66,0	-108,05

A Tabela 2 e Tabela 3 mostram as condições planejadas para a realização dos experimentos. Os experimentos foram programados com base em resultados experimentais preliminares e com a intenção de abranger regiões experimentais pouco abordadas na literatura.

Tabela 2- Condições experimentais (Reações A)

Experimento	F_{DVB} (%)	F_M (%)
A1	35	2
A2	50	2
A3	80	2
A4	15	6
A5	35	6
A6	50	6
A7	80	6

Tabela 3- Condições experimentais (Reações T)

Experimento	F_{DVB} (%)	Temperatura (°C)
T1	50	60
T2	50	70
T3	50	80
T4	50	90
T5	35	60
T6	35	70
T7	35	80
T8	35	90
T9	80	60
T10	80	70
T11	80	80
T12	80	90

Nestas tabelas F_{DVB} representa a porcentagem em massa de divinilbenzeno na mistura monomérica, F_M representa a fração de volumétrica de monômeros na mistura reacional. A relação molar entre as duplas ligações carbono-carbono e iniciador foi de 1% para todos os experimentos.

Os experimentos apresentados na Tabela 2 (Reações A) foram realizados a 80°C com agitação constante de 300 rpm e tiveram duração de 5 horas, e os experimentos apresentados na Tabela 3 (Reações T) foram realizados com F_M=6%, agitação de 300 rpm e tiveram duração de 2 horas.

Não foi realizado experimento com 2% (v/v) de monômeros e 15% (m/m), pois, devido a baixa concentração de monômeros e de agente reticulante a quantidade de polímero foi muito baixa a ponto de inviabilizar as análises de concentração de PDB's e Mw.

4.1.2 Conversão de monômeros por gravimetria

A conversão, ou seja, a fração de monômeros que foram incorporados às cadeias poliméricas, foi calculada através do método gravimétrico, que consiste basicamente na pesagem da massa de polímero formada e verificação da fração de monômeros que reagiu até aquele instante.

Primeiramente pesa-se o frasco de vidro, o qual receberá a amostra. Em seguida, coloca-se cerca de 20 ml de amostra, pesa-se novamente e adiciona-se cerca de 15 ml de solução de hidroquinona a 1% (para inibir e parar a reação). O conteúdo é encaminhado à estufa a 60°C para vaporizar os monômeros, o solvente e a água e obter o polímero seco.

Após a secagem das amostras (tempo médio de 3 dias) pesa-se a quantidade de sólidos e a conversão é obtida através da Equação (1):

$$X = \frac{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1) \cdot f_s}{(m_1 - m_0) \cdot f_{mo}} \quad (1)$$

m_0 : massa do frasco

m_1 : massa do frasco + amostra

m_2 : massa do frasco + amostra + solução de hidroquinona

m_3 : massa do frasco + polímero seco com hidroquinona sólida

f_{mo} : fração mássica de monômeros na mistura inicial

f_s : fração mássica de hidroquinona na solução

4.1.3 Concentração de duplas ligações pendentes

A concentração de duplas ligações pendentes (do inglês: Pendant Double Bonds – PDBs) foi determinada através de espectroscopia de infravermelho médio (FTIR) e para isso

foi realizada a calibração com polímeros de concentração de duplas ligações conhecidas utilizando a titulometria como metodologia padrão. A seguir têm-se metodologia para determinação de PDB's por titulação, esta foi reportada na literatura por Aguiar, 2013; Hecker, 2000; Cheyney e Kelley, 1942; Lee et al., 1948 entre outros trabalhos.

Cerca de 0,5 g de polímero seco foi colocado em contato com 20 mL de tetracloreto de carbono durante 15 h. Após este período, 25 mL de solução de Wijs (Iodo-Cloro) foram adicionados à mistura e o conteúdo foi mantido em ambiente escuro durante 75 h. Assim, promoveu-se a reação entre monocloreto de iodo (ICl) e as duplas ligações pendentes carbono-carbono, presentes na estrutura de polímero. Ao fim dessa etapa, 25 mL de iodeto de potássio com concentração de 0,9035 M e 150 mL de água deionizada foram adicionados à mistura. Nesta nova etapa, KCl e I_2 são formados devido à reação de ICl livre e KI presente em excesso. A solução resultante foi titulada com uma solução 0,1N de tiossulfato de sódio, inicialmente, até o desaparecimento parcial da cor amarelo escuro. Após isto, 2 mL de solução de amido a 1% foi adicionada à mistura e a titulação continuou até a nova mudança de cor: de azul para branco. A comparação entre os volumes de titulação observados para o branco (sem polímero) e para as amostras, permite determinar a concentração de PDBs presentes no material. A Figura 10 mostra o esquema do procedimento utilizado.

Figura 10- Esquema da análise de PDB's por titulação.

Fonte: Aguiar (2013).

A concentração de duplas ligações pendentes foi calculada através da Equação (2):

$$Cd = \frac{(V_{branco} - V_{amostra}) * 0,5 * C_{tit}}{m_a} \quad (2)$$

onde:

Cd : Concentração de duplas ligações (mmol/g de polímero);

V_{branco} : Volume de solução titulante gasto na titulação do branco (ml);

$V_{amostra}$: Volume de solução titulante gasto na titulação da amostra (ml);

C_{tit} : Concentração do titulante (mol/l);

m_a : Massa da amostra (g);

No procedimento experimental adotado, após a secagem das amostras na estufa, tem-se um precipitado de polímero e hidroquinona.

Para analisar a interferência da hidroquinona na análise da concentração de PDB's por titulação foram realizadas titulações de dois “brancos” (amostra com todos os reagentes participantes da reação, porém sem polímero): um branco contendo hidroquinona e outro sem hidroquinona. Os volumes de solução de Tiossulfato de Sódio gastos para titulação das duas amostras estão na Tabela 4:

Tabela 4- Volumes de solução titulante gastos na titulação do “branco” com Hidroquinona e sem Hidroquinona.

Amostra	Volume de Na₂S₂O₃ gasto na titulação (ml)
Branco sem Hidroquinona	45,4
Branco com Hidroquinona	21,8

Analisando a tabela é possível observar que a amostra contendo hidroquinona gastou um volume muito maior do que a amostra sem hidroquinona, evidenciando que a hidroquinona é um agente interferente na análise de concentração de PBD's por titulometria.

De posse dos resultados obtidos foi realizado um experimento (Experimento A4) para avaliar a necessidade da hidroquinona no procedimento. Para isso, em alguns instantes foram retiradas duas amostras: em uma amostra foi colocada uma solução de hidroquinona como era feito no procedimento inicial, e na segunda amostra foi adicionado apenas metanol (em alguns

trabalhos utiliza-se apenas metanol para precipitar o polímero sem o uso de hidroquinona e este é suficiente para inibir a reação, sendo um exemplo o trabalho de Aguiar (2013)). Ambas as amostras foram levadas em estufa a 60°C e após a evaporação do solvente, suas conversões foram calculadas. A Figura 11 mostra a diferença entre as conversões de monômeros para as amostras com e sem hidroquinona:

Figura 11- Comparação entre os valores de conversão de monômeros de amostras utilizando Hidroquinona como inibidor e sem Hidroquinona (HQ=Hidroquinona)

Analisando a Figura 11 nota-se uma grande diferença entre as conversões de monômeros para as amostras com e sem hidroquinona, mostrando que, em meios diluídos, a reação de copolimerização de estireno-divinilbenzeno continuou ocorrendo dentro da estufa, evidenciando a importância da hidroquinona para inibir a reação durante a volatilização do solvente em estufa.

Possivelmente isso ocorre porque a quantidade de amostra coletada é relativamente alta e o ponto de ebulição do metanol é baixo comparado aos outros elementos voláteis do sistema. Assim, este se volatiliza primeiramente e o sistema volta a ter uma única fase, na qual a polimerização volta a ocorrer em estufa.

Para contornar esses problemas, optou-se pela utilização de métodos espectroscópicos e, dentre eles, o Infravermelho Médio (MIR) mostrou-se a melhor alternativa. Para isso foram realizadas algumas polimerizações com concentrações elevadas de monômeros, a Tabela 5 mostra as condições nas quais essas reações foram realizadas e o tempo de recolhimento dessas amostras. Em todas as reações foram utilizadas frações molares de 1% de iniciador sobre as duplas ligações dos monômeros.

Essas polimerizações foram realizadas com a intenção de se obter uma grande quantidade de polímeros e utilizá-los para construir uma curva de calibração a partir do infravermelho, utilizando a titulometria como metodologia padrão.

Tabela 5- Condições nas quais foram sintetizados os polímeros utilizados como padrão para a construção da curva de calibração no Infravermelho Médio.

Polímero	F_{DVB} (%)	F_M (%)	Temperatura (°C)	Tempo de coleta (minutos)
P1	50	30	70	30
P2	50	30	70	120
P3	50	30	70	240
P4	50	30	70	300
P5-30	50	50	75	30
P8	35	50	80	30
P9	35	50	80	55

Devido às concentrações relativamente altas de monômeros no meio reacional nesses experimentos, foi possível obter o polímero puro (sem a presença de hidroquinona) apenas por precipitação em metanol e a determinação da concentração de PDB's desses polímeros por titulação.

Após a determinação da concentração das PDB's dos polímeros através da titulação, estes foram usados para realização de uma curva de calibração através de espectroscopia na região do Infravermelho Médio.

Em geral, compostos poliméricos apresentam regiões de alta intensidade de absorção ocorrendo severas distorções no espectro obtido. Uma maneira de contornar esse efeito indesejado é diluindo a amostra numa matriz não absorvente como o KBr.

Para isso os polímeros foram pulverizados e diluídos em KBr previamente seco em estufa a 105°C na proporção de aproximadamente 1g polímero/100g de KBr e então foram formadas pastilhas de espessura de aproximadamente 1 mm com o uso de uma prensa manual, as quais foram analisadas no aparelho IRPrestige-21 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) da marca Shimadzu.

Foram escolhidas as seguintes bandas para realizar a curva de calibração: a banda de 699 cm⁻¹ relativa ao estiramento dos anéis aromáticos mono e parassubstituídos; a banda na

região de 1583 cm^{-1} relativa ao estiramento do anel aromático metassubstituído¹ e a banda na região de 990 cm^{-1} relativo à dupla ligação presente em alcenos (Bartholin, 1981). Os espectros do polímero estireno-divinilbenzeno puro, da hidroquinona pura e do polímero com hidroquinona, com as bandas escolhidas para realizar a calibração, após normalização e correção da linha de base, estão representados na Figura 12.

Figura 12- Comparação entre os espectros da hidroquinona, do copolímero estienodivinilbenzeno puro e do copolímero estireno divinilbenzeno o qual foi utilizado hidroquinona como inibidor.

Analisando-se a Figura 12 é possível notar que o espectro do polímero estireno-divinilbenzeno puro é muito semelhante ao espectro do copolímero estireno divinilbenzeno quando é utilizada a hidroquinona como inibidor da reação e as bandas selecionadas para a calibração se conservam.

¹ BIO RAD Knowitall Academic Edition, Free Chemical Structure Drawing e Spectroscopy Software for Academia. 2015, disponível em <<http://www.knowitall.com/academic/>>.

Selecionadas as bandas, foi utilizada a Lei de Beer-Lambert para a construção da curva de calibração, a reta está representada na Figura 13:

Figura 13- Curva de calibração obtida através do MIR para determinação da concentração de duplas ligações pendentes

A equação desta curva está mostrada abaixo:

$$CPDB = 14,474 * \left(\frac{I_{990}}{I_{699} + I_{1583}} \right) - 3,4339 \quad (3)$$

Onde:

$CPDB$ = Concentração de duplas ligações pendentes em mmol/g;

I_{990} = Intensidade do pico na região de 990 cm^{-1} ;

I_{699} = Intensidade do pico na região de 699 cm^{-1} ;

I_{1583} = Intensidade do pico na região de 1583 cm^{-1} ;

Nota-se que a Equação da Lei de Beer-Lambert é do tipo $y = ax$, porém a equação da curva de calibração é do tipo $y = ax + b$, isso ocorre porque esta curva não passa pela origem.

Após este estudo, a concentração de duplas ligações pendentes dos experimentos com baixas concentrações de monômeros apresentadas neste trabalho foram determinadas utilizando a metodologia descrita nesta seção e através da Equação (3).

4.1.4- Determinação de Massa Molecular Média por Cromatografia por exclusão de tamanhos

As análises de massas moleculares foram realizadas no laboratório de polímeros da EEL/USP.

As massas moleculares foram determinadas através da técnica de cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC), normalmente conhecido como cromatografia de permeação em gel (GPC), em um cromatógrafo da marca Waters equipado com: Sistema de Eliminação de bolhas de ar modelo VE 7510GPC Degasser o qual utiliza uma bomba modelo 1515 e injetor modelo 717.

Foi utilizado o detector por índice de refração modelo 2414 e um forno da marca CE contendo um *set* de colunas da marca Phenomenex com limites de exclusão dentro da faixa de 500-10⁶ Å.

Para caracterização das massas moleculares dos copolímeros sintetizados por polimerização em solução foram preparadas soluções poliméricas em tetrahidrofurano THF a uma concentração de aproximadamente 10 mg/ml . Estas soluções foram previamente filtradas em filtros para solventes orgânicos (0,45 µm) antes de serem injetadas no aparelho. Como eluente foi utilizado THF grau hplc num fluxo de 1ml/min com o compartimento das colunas operando a 30°C. A calibração foi feita com soluções de polímeros padrão de poliestireno com diferentes massas molares.

4.2 Modelagem Matemática

As espécies e o mecanismo geral considerados nos modelos desenvolvidos neste trabalho foram baseados no trabalho de Aguiar (2013) e estão representadas na Figura 14 e Tabela 6 como se segue:

Figura 14- Principais espécies consideradas no meio reacional

Fonte: Aguiar, 2013.

Tabela 6- Mecanismo das reações consideradas nos modelos (continua)

Nome da Reação	Equação Química
Decomposição do Iniciador	$I \xrightarrow{kd} 2R_0$
Iniciação	$R_0 + M_j \xrightarrow{ki_j} R_{i,r} \quad (1 \leq j \leq 3)$
Propagação de Monômero	$R_{i,r} + M_j \xrightarrow{kp_{ij}} R_{j,r+1} \quad (1 \leq i \leq 5); (1 \leq j \leq 3)$
Iniciação de duplas ligações pendentes de polímero morto	$R_0 + P_{j,r} \xrightarrow{ki_j} R_{j,r} \quad (4 \leq j \leq 5)$

Tabela 6- Mecanismo das reações consideradas nos modelos (conclusão)

Nome da Reação	Equação Química
Propagação em dupla ligação pendente de polímero morto	$R_{i,r} + P_{j,s} \xrightarrow{k p_{ij}} R_{j,r+s} (1 \leq i \leq 5) ; (4 \leq j \leq 5)$
	$R_{i,4,r} \xrightarrow{k c m i_r} R_{4,r} (1 \leq i \leq 5)$
Ciclização	$R_{i,5,r} \xrightarrow{k c p i_r} R_{5,r} (1 \leq i \leq 5)$
Terminação por combinação	$R_{i,r} + R_{j,s} \xrightarrow{k t c} P_{r+s} (1 \leq i \leq 5); (1 \leq j \leq 5)$

Os índices m e p representam unidades de divinilbenzeno do tipo meta e para respectivamente.

Onde:

I : Iniciador;

R_0 : Radical Primário;

M_j : Monômero do tipo 'j';

$R_{i,r}$: Radical do tipo 'i' de tamanho 'r';

$R_{i,j,r}$: Radical do tipo 'i' carregando dupla ligação pendente do tipo 'j' de tamanho 'r'.

$P_{j,r}$: Polímero com duplas ligação do tipo 'j' de tamanho 'r';

k_d : Constante de decomposição do iniciador;

k_{ij} : Constante de iniciaçãodo monômero do tipo 'j' $1 \leq j \leq 3$, $mPDB$ para $j=4$ e $pPDB$ se $j=5$;

$k p_{ij}$: Constante de propagação do radical do tipo 'i' e espécie do tipo 'j' $1 \leq j \leq 3$, $mPDB$ para $j=4$ e $pPDB$ se $j=5$;

$k c i j_r$: Constante de ciclização para o radical do tipo "i" contendo PDB e tamanho "r" ($j=m$ ou p);

$k t c$: Constante de terminação por combinação;

Para a modelagem foram adotadas algumas hipóteses:

- (I) A terminação cíclica (terminação entre dois radicais presentes na mesma molécula) é desprezível;

- (II) Somente cadeias primárias ciclizam;
- (III) Um radical deve ter o tamanho de pelo menos 3 unidades monoméricas para que ocorra a reação de ciclização;

Todas as constantes de ciclização destes modelos dependem da constante de ciclização de um radical de estireno conectado a uma *m*PDB através de 3 unidades monoméricas, ou seja, a constante $kcm1_3$. A expressão de Arrhenius apresentada na Equação (4) foi escrita com base na propagação, pois, na ciclização, assim como na propagação, ocorre o ataque de um radical a uma dupla ligação, logo, a energia de ativação utilizada para esta equação foi a própria energia utilizada para a propagação.

$$kcm1_3 = kcic * e^{\left[\frac{32500}{R} \left(\frac{1}{363,15} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad (4)$$

A variação do parâmetro de ciclização em função dos diferentes tipos de radicais foi levada em conta através da proporcionalidade entre as taxas de propagação intermolecular conforme mostrado nas Equações (5) e (6):

$$kcp_i_3 = \frac{kp_{i5}}{kp_{i4}} kcmi_3 \quad (1 \leq i \leq 5) \quad (5)$$

$$kcmi_3 = \frac{kp_{i4}}{kp_{14}} \cdot kcm1_3 \quad (2 \leq i \leq 5) \quad (6)$$

As constantes de ciclização para radicais com mais do que 3 unidades monoméricas foram calculadas através da equação apresentada no trabalho de Rolfes e Stepto (1990) como segue:

$$kcji_r = \left(\frac{2}{r-1}\right)^{1,5} kcmi_3 \quad (1 \leq i \leq 5) \quad (j = m \text{ ou } p) \quad (7)$$

4.2.1 Modelo A

Este modelo foi construído através do balanço de massa para todas as espécies do meio reacional, utilizando as equações cinéticas de cada etapa da copolimerização, e é limitado ao número de unidades monoméricas consideradas.

A “fração” de PDB’s *meta* e *para* contidas nas cadeias poliméricas (f_{dm} e f_{dp}) e o número médio de unidades monoméricas entre elas (dp e dm) foram calculados com base no número total de unidades monoméricas incorporadas ao polímero (Q_1):

$$\frac{dQ_1}{dt} = \sum_{j=1}^3 k_{ij} \cdot R_0 \cdot M_j + \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^3 k_{p_{ij}} \sum_{r=1}^{\infty} R_{i,r} \cdot M_j \quad (8)$$

$$f_{dj} = \frac{jPDB}{Q_1} \quad (j = m \text{ ou } p) \quad (9)$$

$$dj = \frac{r}{f_{dj} \cdot r} = \frac{1}{f_{dj}} \quad (j = m \text{ ou } p) \quad (10)$$

As expressões para iniciador, monômeros e radicais primários são expressões obtidas por balanços de massa convencional. Nas equações para os radicais do tipo “j” com “r” unidades monoméricas ($R_{j,r}$) e para a concentração de PDB’s ($mPDB$ e $pPDB$), foram incluídos termos relativos as reações de ciclização. A Equação (11) mostra a expressão genérica para os radicais do tipo 1 a 3. Para os radicais do tipo 4 e 5 o equacionamento é análogo, porém devido aos termos de ciclização, o radical do tipo 4 depende do radical do tipo 5 (um radical do tipo 4 contendo uma $pPDB$ pode ciclizar transformando-se em um radical do tipo 5 e vice versa). Portanto as expressões referentes a $R_{4,r}$ e $R_{5,r}$ foram obtidas através da resolução de um sistema linear utilizando-se o método da substituição.

$$R_{j,r} = \frac{\sum_{i=1}^5 k_{p_{ij}} R_{i,(r-1)} \cdot M_j}{\sum_{i=1}^3 k_{p_{ji}} \cdot M_i + k_{p_{j4}} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s \cdot f_{dm} \cdot P_s + k_{p_{j5}} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s \cdot f_{dp} \cdot P_s + (k_{tc} + k_{td}) \cdot Y_0 + k_{cmj_r} \cdot r \cdot f_{dm} + k_{cpj_r} \cdot r \cdot f_{dp}} \quad (1 \leq j \leq 3) \quad (11)$$

$$\begin{aligned}
R_{4,r} = & \frac{\left(\sum_{i=1}^3 kpi5.M_i + kp_{54} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s.fdm.Ps + kp_{55} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s.fdp.Ps + \right. \\
& \left. (k_{tc} + k_{td}).Yo + kcm5_r.r.fdm \right. \\
& * \left(\sum_{i=1}^5 kpi4 \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{i,(r-s)}.s.fdm.P_s + ki_4.R_0.fdm.r.P_r \right) \\
& \left. + \sum_{i=1}^3 kcmi_r.fdm.r.R_{i,r} \right. \\
& \left. + kcm5_r.fdm.r * \left(\sum_{i=1}^5 kpi5 \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{i,(r-s)}.s.fdm.P_s \right. \right. \\
& \left. \left. + ki_5.R_0.fdp.r.P_r + \sum_{i=1}^3 kcpir.fdp.r.R_{i,r} \right) \right) \\
& \left(\sum_{i=1}^3 kpi5.M_i + kp_{54} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s.fdm.Ps + kp_{55} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s.fdp.Ps \right) * \\
& \left(\sum_{i=1}^5 kpi4 \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{i,(r-s)}.s.fdm.P_s + ki_4.R_0.fdm.r.P_r \right) \\
& \left. + \sum_{i=1}^3 kcmi_r.fdm.r.R_{i,r} \right) \\
& - (kcm5_r.r.fdm) * (kcp4_r.r.fdp)
\end{aligned} \tag{12}$$

$$\begin{aligned}
R_{5,r} = & \frac{\sum_{i=1}^5 kpi5 \cdot \sum_{s=1}^{r-1} R_{i,(r-s)}.s.fdm.P_s + \\
& ki_5.R_0.fdp.r.P_r + \sum_{i=1}^4 kcpir.fdp.r.R_{i,r}}{\sum_{i=1}^3 kpi5.M_i + kp_{54} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s.fdm.Ps + \\
& kp_{55} \cdot \sum_{s=1}^{\infty} s.fdp.Ps + (k_{tc} + k_{td}).Yo + kcm5_r.r.fdm}
\end{aligned} \tag{13}$$

Os Balanços para PDB's (*mPDB* e *pPDB*) estão descritos a seguir:

$$\frac{dm_{PDB}}{dt} = \left[ki_2.R_0.M_2 + \sum_{i=1}^5 kpi2.M_2 \cdot \sum_{r=1}^{\infty} R_{i,r} - \sum_{i=1}^5 kpi4.mPDB \cdot \sum_{r=1}^{\infty} R_{i,r} \right. \\
\left. - ki_4.mPDB.R_0 - fdm \cdot \sum_{i=1}^5 \sum_{r=1}^{\infty} kcmi_r.r.R_{i,r} \right] \tag{14}$$

$$\frac{dp_{PDB}}{dt} = \left[ki_3.R_0.M_3 + \sum_{i=1}^5 kpi3.M_3 \cdot \sum_{r=1}^{\infty} R_{i,r} - \sum_{i=1}^5 kpi5.pPDB \cdot \sum_{r=1}^{\infty} R_{i,r} \right. \\
\left. - ki_5.pPDB - fdp \cdot \sum_{i=1}^5 \sum_{r=1}^{\infty} kcpir.r.R_{i,r} \right] \tag{15}$$

Todas as equações de espécies e grupos estão representadas em concentração molar (mol/L) e as simulações foram feitas utilizando a função ode45 do Matlab, a qual utiliza Métodos de Runge-Kutta para resolução de equações diferenciais ordinárias.

4.2.2 Modelo B

O Modelo B consiste num sistema de equações diferenciais e algébricas provenientes dos balanços de massa e de momentos para espécies poliméricas e faz uso do método do fracionamento numérico. As reações de ciclização foram incluídas através da metodologia desenvolvida por Aguiar (2013), denominada método dos caminhos.

Através do fracionamento numérico é possível contornar o problema da divergência do momento de segunda ordem que ocorre próximo ao ponto gel, isso é feito através do conceito de gerações de cadeias poliméricas e radicalares.

A geração zero abrange as cadeias lineares, a geração um abrange as cadeias que sofreram as primeiras ligações cruzadas. Em geral, quando duas cadeias pertencentes à mesma geração reagem por ligação cruzada, ou terminação por combinação, forma-se uma molécula pertencente à geração seguinte, e quando duas moléculas de gerações diferentes reagem por esses mesmos tipos de reações, a molécula formada pertence à geração maior dentre as duas. Essa regra não vale para a geração zero, visto que quando duas moléculas lineares reagem por terminação por combinação ainda forma-se uma molécula linear, a Figura 15 exemplifica esse processo (Teymour e Campbell, 1994).

Figura 15- Representação das gerações e suas transições.

Fonte: Aguiar, 2013.

Para obter as equações do modelo segue-se o mesmo método utilizado para a obtenção dos momentos globais dos radicais e polímeros mortos, mas separando-os em gerações, foi utilizada a hipótese de pseudo-homopolimerização, o que transformou o mecanismo da Tabela 6 no mecanismo da Tabela 7.

Tabela 7- Mecanismo após aplicação da pseudo-homopolimerização.

Nome da Reação	Equação Química
Decomposição do Iniciador	$I \xrightarrow{kd} 2R_0$
Iniciação	$R_0 + M_j \xrightarrow{ki} R_1$
Propagação de Monômero	$R_{i,r} + M_j \xrightarrow{kp} R_{r+1}$
Iniciação de duplas ligações pendentes de polímero morto	$R_0 + P_r \xrightarrow{kip} R_j$
Propagação em dupla ligação pendente de polímero morto	$R_i + P_j \xrightarrow{kpp} R_{r+s}$
Terminação por combinação	$R_r + R_s \xrightarrow{ktc} P_{r+s}$

As constantes pseudo-cinéticas para pseudo-homopolimerização foram determinadas comparando as mesmas taxas na homopolimerização e copolimerização, como exemplo tem-se a taxa de iniciação para uma homopolimerização mostrada na Equação (16) :

$$T_{I,PH} = ki \cdot R_0 \cdot M \quad (16)$$

Para a copolimerização de estireno-divinilbenzeno a taxa de iniciação está representada na Equação (17):

$$T_{I,Copo} = ki_1 \cdot R_0 M_1 + ki_2 \cdot R_0 \cdot M_2 + ki_3 \cdot R_0 \cdot M_3 \quad (17)$$

Igualando as equações tem-se

$$ki \cdot R_0 \cdot M = ki_1 \cdot R_0 M_1 + ki_2 \cdot R_0 \cdot M_2 + ki_3 \cdot R_0 \cdot M_3 \quad (18)$$

Logo a constante ki para a pseudo-homopolimerização torna-se:

$$ki = \frac{ki_1 \cdot M_1 + ki_2 \cdot M_2 + ki_3 \cdot M_3}{M} \quad (19)$$

Sendo $M = M_1 + M_2 + M_3$ e $fmi = \frac{M_i}{M}$:

A constante torna-se:

$$ki = ki_1 \cdot fm1 + ki_2 \cdot fm2 + ki_3 \cdot fm3 \quad (20)$$

As demais constantes pseudo-cinéticas foram determinadas da mesma maneira. Durante o desenvolvimento do modelo, aparecem termos relativos às frações de radicais do tipo “i” (fri). Essas frações de radicais foram determinadas fazendo-se o balanço molar para os radicais e adotando-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para os mesmos. Desta forma, chega-se a um sistema linear de 5 equações e 5 incógnitas (frações de radicais do tipo 1, 2, 3, 4 e a soma das frações, Equações (21), (22), (23), (24) e (25))

$$-fr1.(kp_{12}.f_2 + kp_{13}.f_3 + kp_{14}.f_4 + kp_{15}.f_5) + f_1.(kp_{21}.fr2 + kp_{31}.fr3 + kp_{41}.fr4 + kp_{51}.fr5) = 0 \quad (21)$$

$$-fr2.(kp_{21}.f_1 + kp_{23}.f_3 + kp_{24}.f_4 + kp_{25}.f_5) + f_2.(kp_{12}.fr1 + kp_{32}.fr3 + kp_{42}.fr4 + kp_{52}.fr5) = 0 \quad (22)$$

$$-fr3.(kp_{31}.f_1 + kp_{32}.f_2 + kp_{34}.f_4 + kp_{35}.f_5) + f_3.(kp_{13}.fr1 + kp_{23}.fr2 + kp_{43}.fr4 + kp_{53}.fr5) = 0 \quad (23)$$

$$-fr4.(kp_{41}.f_1 + kp_{42}.f_2 + kp_{43}.f_3 + kp_{45}.f_5) + f_4.(kp_{14}.fr1 + kp_{24}.fr2 + kp_{34}.fr3 + kp_{54}.fr5) = 0 \quad (24)$$

$$fr1 + fr2 + fr3 + fr4 + fr5 = 1 \quad (25)$$

Balço de massa para espécies não poliméricas no meio reacional:

Monômeros: estireno (M_1), metadivinilbenzeno (M_2) e paradinilbenzeno (M_3).

$$\frac{dM_1}{dt} = -ki_1.R_0.M_1 - Y_0.M_1.(kp_{11}.fr1 + kp_{21}.fr2 + kp_{31}.fr3 + kp_{41}.fr4 + kp_{51}.fr5) \quad (26)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -ki_2.R_0.M_2 - Y_0.M_2.(kp_{12}.fr1 + kp_{22}.fr2 + kp_{32}.fr3 + kp_{42}.fr4 + kp_{52}.fr5) \quad (27)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = -ki_3 \cdot R_0 \cdot M_3 - Y_0 \cdot M_3 \cdot (kp_{13} \cdot fr1 + kp_{23} \cdot fr2 + kp_{33} \cdot fr3 + kp_{43} \cdot fr4 + kp_{53} \cdot fr5) \quad (28)$$

Duplas ligações pendentes: dupla ligação pendente na posição meta (*mpDB*) e dupla ligação pendente do tipo para (*pPDB*).

$$\begin{aligned} \frac{dmPDB}{dt} = & ki_2 \cdot R_0 \cdot M_2 + M_2 \cdot Y_0 \cdot (kp_{12} \cdot fr1 + kp_{22} \cdot fr2 + kp_{32} \cdot fr3 + \\ & kp_{42} \cdot fr4 + kp_{52} \cdot fr5) - ki_4 \cdot R_0 \cdot mPDB - mPDB \cdot Y_0 \cdot (kp_{14} \cdot fr1 + \\ & kp_{24} \cdot fr2 + kp_{44} \cdot fr4 + kp_{54} \cdot fr5) - RCm \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \frac{dpPDB}{dt} = & ki_3 \cdot R_0 \cdot M_3 + M_3 \cdot Y_0 \cdot (kp_{13} \cdot fr1 + kp_{23} \cdot fr2 + kp_{33} \cdot fr3 + \\ & kp_{43} \cdot fr4 + kp_{53} \cdot fr5) - ki_5 \cdot R_0 \cdot pPDB - pPDB \cdot Y_0 \cdot (kp_{15} \cdot fr1 + \\ & kp_{25} \cdot fr2 + kp_{35} \cdot fr3 + kp_{45} \cdot fr4 + kp_{55} \cdot fr5) - RCp \end{aligned} \quad (30)$$

Momentos da distribuição das espécies poliméricas:

Foi utilizado o Método dos Momentos para os radicais e polímeros mortos. O método dos momentos contabiliza todos os tamanhos de radicais e polímeros mortos, dispensando a necessidade de realizar um balanço de massa para cada tamanho de espécie, consequentemente diminuindo o número de equações diferenciais. Os momentos globais de ordem “i” para as espécies radicalares e polímeros mortos estão respectivamente representados a seguir:

$$Y_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i \cdot R_r \quad (31)$$

$$Q_i = \sum_{r=1}^{\infty} r^i \cdot P_r \quad (32)$$

Para as espécies radicalares foi adotada a hipótese de estado pseudo-estacionário, transformando as equações diferenciais em equações algébricas. A seguir é apresentada a equação do momento global de ordem zero para os radicais (fisicamente interpretado como a concentração total de radicais) e o momento global de ordem um para os polímeros mortos (fisicamente interpretado como o número de unidades monoméricas incorporados às cadeias poliméricas) respectivamente.

$$Y_0 = \sqrt{\frac{ki.R_0.M + kip.R_0.Q_1}{ktc}} \quad (33)$$

$$\frac{dQ_1}{dt} = ki.R_0.M + kp.M.Y_0 \quad (34)$$

Para a aplicação do Fracionamento Numérico são realizados balanços de momentos para cada geração Assim, tem-se o momento de ordem “i” para o radical do tipo “j”, tanto para os radicais (λ_{ij}) quanto para os polímeros mortos (μ_{ij}).

Geração 0:

Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os radicais.

$$\lambda_{00} = \frac{ki.R_0.M}{kpp.Q_1 + ktc.Y_0} \quad (35)$$

$$\lambda_{10} = \frac{ki.R_0.M + kp.M.\lambda_{00}}{kpp.Q_1 + ktc.Y_0} \quad (36)$$

$$\lambda_{20} = \frac{ki.R_0.M + kp.M.(2.\lambda_{10} + \lambda_{00})}{kpp.Q_1 + ktc.Y_0} \quad (37)$$

Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os polímeros mortos.

$$\frac{d\mu_{00}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{10} - kpp.Y_0.\mu_{10} + \frac{1}{2}.ktc.\lambda_{00}^2 \quad (38)$$

$$\frac{d\mu_{10}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{20} - kpp.Y_0.\mu_{20} + ktc.\lambda_{00}.\lambda_{10} \quad (39)$$

$$\frac{d\mu_{20}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{30} - kpp.Y_0.\mu_{30} + ktc.(\lambda_{10}^2 + \lambda_{00}.\lambda_{20}) \quad (40)$$

Geração 1:

Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os radicais.

$$\lambda_{01} = \frac{kip.R_0.(\mu_{10} + \mu_{11}) + kpp.\lambda_{00}.(\mu_{10} + \mu_{11})}{kpp.Q_1 + ktc.Y_0 - kpp.\mu_{10}} \quad (41)$$

$$\lambda_{11} = \frac{kp.M.\lambda_{01} + kip.R_0.(\mu_{20}.\mu_{21}) + kpp.(\lambda_{10}.\mu_{10} + \lambda_{00}.\mu_{20} + \lambda_{10}.\mu_{11} + \lambda_{00}.\mu_{21} + \lambda_{01}.\mu_{20})}{kpp.Q_1 + ktc.Y_0 - kpp.\mu_{10}} \quad (42)$$

$$\lambda_{21} = \frac{kp.M.(2.\lambda_{11} + \lambda_{01}) + kip.R_0.(\mu_{30} + \mu_{31}) + kpp.[\lambda_{00}.(\mu_{30} + \mu_{31}) + 2.\lambda_{10}.(\mu_{20} + \mu_{21}) + \lambda_{20}.(\mu_{10} + \mu_{11}) + \lambda_{01}.\mu_{30} + 2.\lambda_{11}.\mu_{20}]}{kpp.Q_1 - ktc.Y_0 - kpp.\mu_{10}} \quad (43)$$

Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os polímeros mortos.

$$\frac{d\mu_{01}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{11} - kpp.Y_0.\mu_{11} + ktc.\lambda_{00}.\lambda_{01} \quad (44)$$

$$\frac{d\mu_{11}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{21} - kpp.Y_0.\mu_{21} + ktc.(\lambda_{00}.\lambda_{11} + \lambda_{01}.\lambda_{10}) \quad (45)$$

$$\frac{d\mu_{21}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{31} - kpp.Y_0.\mu_{31} + ktc.(\lambda_{21}.\lambda_{00} + \lambda_{20}.\lambda_{01} + 2.\lambda_{01}.\lambda_{11}) \quad (46)$$

Geração i (i≥2)

Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os radicais.

$$\lambda_{0i} = \frac{kip.R_0.\mu_{1i} + kpp.\mu_{1i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + kpp.\lambda_{0(i-1)}.\mu_{1(i-1)}}{kpp.Q_1 - kpp.\sum_{j=0}^{i-1} \mu_{1j} + ktc.Y_0} \quad (47)$$

$$\lambda_{1i} = \frac{kp.M.\lambda_{0i} + kip.R_0.\mu_{2i} + kpp.(\lambda_{0(i-1)}.\mu_{2(i-1)} + \lambda_{1(i-1)}.\mu_{1(i-1)} + \lambda_{0i}.\sum_{j=0}^{i-1} \mu_{2j} + \mu_{2i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + \mu_{1i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j})}{kpp.Q_1 - kpp.\sum_{j=0}^{i-1} \mu_{1j} + ktc.Y_0} \quad (48)$$

$$\lambda_{2i} = \frac{kp.M.(2\lambda_{1i} + \lambda_{0i}) + kip.R_0.\mu_{3i} + kpp.\left(2.\lambda_{1(i-1)}.\mu_{2(i-1)} + \lambda_{2(i-1)}.\mu_{1(i-1)} + kpp.(\lambda_{0i}.\sum_{j=0}^{i-1} \mu_{3j} + 2.\lambda_{1i}.\sum_{j=0}^{i-1} \mu_{2j} + \mu_{3i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0i} + 2.\mu_{2i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j} + \mu_{1i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{2j})\right)}{kpp.Q_1 - kpp.\sum_{j=0}^{i-1} \mu_{1j} + ktc.Y_0} \quad (49)$$

Momentos de ordem 0, 1 e 2 para os polímeros mortos:

$$\frac{d\mu_{0i}}{dt} = -kip.R_0.\mu_{1i} - kpp.Y_0.\mu_{1i} + ktc.(\lambda_{0i}.\sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + \frac{1}{2}.\lambda_{0(i-1)}^2) \quad (50)$$

$$\frac{d\mu_{1i}}{dt} = -kip \cdot R_0 \cdot \mu_{2i} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{2i} + ktc \cdot (\lambda_{1(i-1)} \cdot \lambda_{0(i-1)} + \lambda_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j} + \lambda_{0i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j}) \quad (51)$$

$$\frac{d\mu_{2i}}{dt} = -kip \cdot R_0 \cdot \mu_{3i} - kpp \cdot Y_0 \cdot \mu_{3i} + ktc \cdot (\lambda_{2(i-1)} \cdot \lambda_{0(i-1)} + \lambda_{1(i-1)}^2 + 2 \cdot \lambda_{1i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{1j} + \frac{1}{2} \cdot \lambda_{2i} \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \lambda_{0j}) \quad (52)$$

Como o momento de segunda ordem dos polímeros mortos para cada geração depende do momento de terceira ordem, foi utilizada a equação proposta por Saidel e Katz (1968) para a resolução deste problema de fechamento:

$$\mu_{3i} = \frac{2 \cdot \mu_{2i}^2}{\mu_{1i}} - \frac{\mu_{2i} \cdot \mu_{1i}}{\mu_{0i}} \text{ para } i \geq 0 \quad (53)$$

Método dos caminhos

Essa é uma metodologia desenvolvida por Aguiar (2013), a qual foi utilizada para a inclusão das reações de ciclização intramoleculares no presente modelo. O conceito é basicamente considerar que os radicais poliméricos que carregam dupla ligação pendente, possuem “caminhos” de tamanho “r” (L_r) que conectam o centro radicalar à dupla ligação pendente. Desta forma, é possível a existência de caminhos sobrepostos, a Figura 16 mostra um exemplo com dois tipos de caminho considerados no modelo.

Figura 16- Exemplo de molécula com caminho de 6 e de 3 unidades monoméricas.

Aguiar (2013).

O Método dos caminhos leva em conta as seguintes hipóteses:

- O caminho precisa ter no mínimo 3 unidades monoméricas para que seja consumido por ciclização;
- Cada cadeia primária possui somente um centro radicalar;
- Somente cadeias primárias sofrem ciclização;
- A formação de novos caminhos devido à ciclização não é contabilizada.

Assim como no Modelo A as constantes de ciclização foram calculadas através de sua proporcionalidade com as constantes de propagação (Equações (5) e (6) e a Equação de Rolfes e Stepto (Equação (7)) foi utilizada para determinar a variação do parâmetro de ciclização em função do tamanho do caminho.

A taxa de ciclização é função do tipo de centro radicalar contido no caminho e do tipo de PDB contido neste. Estão representadas nas equações abaixo as taxas de ciclização para os caminhos com centro radicalar do tipo “i” conectado à dupla ligação na posição meta (*mPDB*) e o caminho com centro radicalar do tipo “i” conectado à dupla ligação do tipo para (*pPDB*).

$$RCmi_r = kcmi_r \cdot f_{mPDB} \cdot fri \cdot L_r \quad (54)$$

$$RCpi_r = kcp_i_r \cdot f_{pPDB} \cdot fri \cdot L_r \quad (55)$$

Sendo assim as taxas totais de ciclização para caminhos contendo *mPDB* (*RCm*) e *pPDB* (*RCp*) estão mostradas abaixo:

$$RCm = \sum_{r=1}^{r_{\max}} \sum_{1=1}^5 RCmi_r \quad (56)$$

$$RCp = \sum_{r=1}^{rm\acute{a}x} \sum_{i=1}^5 RCpi_r$$

$rm\acute{a}x$ é o número máximo de unidades monoméricas consideradas no modelo para os caminhos passíveis de ciclização.

Com essa abordagem o mecanismo para os caminhos fica como mostrado na Tabela 8:

Tabela 8- Mecanismo de reações envolvendo caminhos.

Nome da Reação	Equação Química
Iniciação de mDVB	$R_0 + M_2 \xrightarrow{ki_2} L_1$
Iniciação de pDVB	$R_0 + M_3 \xrightarrow{ki_3} L_1$
Geração de Caminho de tamanho “1” por propagação em divinilbenzeno	$R_r + M_2 \xrightarrow{kp_{j2}} L_1$
	$R_r + M_3 \xrightarrow{kp_{j3}} L_1$
Propagação de caminho	$L_r + M_i \xrightarrow{kp_{ij}} L_{r+1}$
Iniciação de PDB de caminho	$L_r + R_0 \xrightarrow{ki_4, ki_5} F$
Propagação de PDB de caminho	$L_r + R_r \xrightarrow{kp_{i4}, kp_{i5}} F$
Terminação de caminhos	$R_s + L_r \xrightarrow{kt} F$
Ciclização	$L_r \xrightarrow{kcm_{i_r}, kcp_{i_r}} Cy_r$

F: Segmento de cadeia polimérica; Cy_r : Segmento cíclico de polímero contendo “r” unidades monoméricas.

Adotando-se a hipótese de estado pseudo-estacionário para os caminhos, chega-se às equações a seguir:

$$L_1 = \frac{\begin{bmatrix} M_2(ki_2R_0+Y_0(kp_{12}fr1+kp_{22}fr2+kp_{32}fr3+kp_{42}fr4+kp_{52}fr5)) \\ +M_3(ki_3R_0+Y_0(kp_{13}fr1+kp_{23}fr2+kp_{33}fr3+kp_{43}fr4+kp_{53}fr5)) \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} M_1(kp_{11}fr1+kp_{21}fr2+kp_{31}fr3+kp_{41}fr4+kp_{51}fr5)+ \\ M_2(kp_{12}fr1+kp_{22}fr2+kp_{32}fr3+kp_{42}fr4+kp_{52}fr5)+ \\ M_3(kp_{13}fr1+kp_{23}fr2+kp_{33}fr3+kp_{43}fr4+kp_{53}fr5)+ \\ mPDB(kp_{14}fr1+kp_{24}fr2+kp_{34}fr3+kp_{44}fr4+kp_{54}fr5)+ \\ pPDB(kp_{15}fr1+kp_{25}fr2+kp_{35}fr3+kp_{45}fr4+kp_{55}fr5)+ \\ f_{mPDB}(ki_4R_0+Y_0(kp_{14}fr1+kp_{24}fr2+kp_{34}fr3+kp_{44}fr4+kp_{54}fr5))+ \\ f_{pPDB}(ki_5R_0+Y_0(kp_{15}fr1+kp_{25}fr2+kp_{35}fr3+kp_{45}fr4+kp_{55}fr5)) \end{bmatrix}} \quad (58)$$

$$L_r = \frac{\begin{bmatrix} M_1(kp_{11}fr1+kp_{21}fr2+kp_{31}fr3+kp_{41}fr4+kp_{51}fr5)+ \\ M_2(kp_{12}fr1+kp_{22}fr2+kp_{32}fr3+kp_{42}fr4+kp_{52}fr5)+ \\ M_3(kp_{13}fr1+kp_{23}fr2+kp_{33}fr3+kp_{43}fr4+kp_{53}fr5)+ \\ mPDB(kp_{14}fr1+kp_{24}fr2+kp_{34}fr3+kp_{44}fr4+kp_{54}fr5)+ \\ pPDB(kp_{15}fr1+kp_{25}fr2+kp_{35}fr3+kp_{45}fr4+kp_{55}fr5)+ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} M_1(kp_{11}fr1+kp_{21}fr2+kp_{31}fr3+kp_{41}fr4+kp_{51}fr5)+ \\ M_2(kp_{12}fr1+kp_{22}fr2+kp_{32}fr3+kp_{42}fr4+kp_{52}fr5)+ \\ M_3(kp_{13}fr1+kp_{23}fr2+kp_{33}fr3+kp_{43}fr4+kp_{53}fr5)+ \\ mPDB(kp_{14}fr1+kp_{24}fr2+kp_{34}fr3+kp_{44}fr4+kp_{54}fr5)+ \\ pPDB(kp_{15}fr1+kp_{25}fr2+kp_{35}fr3+kp_{45}fr4+kp_{55}fr5)+ \\ f_{mPDB}(ki_4R_0+Y_0(kp_{14}fr1+kp_{24}fr2+kp_{34}fr3+kp_{44}fr4+kp_{54}fr5))+ \\ f_{pPDB}(ki_5R_0+Y_0(kp_{15}fr1+kp_{25}fr2+kp_{35}fr3+kp_{45}fr4+kp_{55}fr5)) \end{bmatrix}} \quad (59)$$

5. Resultados e Discussão

5.1 Resultados experimentais das reações de copolimerização

A primeira série de experimentos (reações A) teve como variável independente o tempo e foram realizadas a fim de se estudar o comportamento das variáveis: conversão, concentração de duplas ligações pendentes (PDB's) e Massa Molecular Média (MM) em função do tempo de reação.

A vantagem da realização destes experimentos em solução é que, devido à baixa concentração inicial de monômeros, não existe a formação de macrogel, podendo-se considerar um sistema completamente homogêneo. A Figura 17 e a Figura 18 apresentam os valores de conversão de monômeros obtidos nos experimentos apresentados na Tabela 2.

Figura 17- Resultado de conversão de monômeros para os experimentos A1, A2 e A3.

Devido à baixa concentração de monômeros, a massa de polímero formada nos instantes iniciais de reação é menor do que a precisão da balança, além disso, têm-se uma quantidade alta de solvente, o qual pode evaporar-se durante as medidas da massa utilizada para gravimetria, aumentando as incertezas nas medições e possíveis erros de amostragem.

Os perfis das curvas de conversão para os experimentos A1, A2 e A3 apresentam comportamentos semelhantes, porém atingem patamares diferentes, a única diferença entre esses experimentos é a concentração de DVB na mistura monomérica inicial.

No geral, as conversões são maiores para os experimentos com maiores concentrações iniciais de DVB, essas podem ser atribuídas às diferenças de reatividade entre os monômeros estireno e divinilbenzeno. Sabe-se que o divinilbenzeno tem uma reatividade maior do que a do estireno ($r_{12} = 0,43$ e $r_{13} = 0,24$) isso faz com que os experimentos com maior concentração de DVB atinja maiores conversões, quando comparados aos experimentos com menor concentração de DVB.

Na Figura 18 estão apresentados os resultados da conversão de monômeros para os experimentos A4, A5, A6 e A7 listados na Tabela 2.

Figura 18- Resultados de conversão de monômeros para os experimentos A4, A5, A6 e A7

Nos experimentos A4 e A5 não existe diferença significativa entre os valores de conversão, provavelmente na região experimental que abrange esses experimentos não pôde ser observada a diferença na reatividade dos monômeros estireno e divinilbenzeno.

É possível notar a diferença entre as conversões atingidas nos experimentos A6 (50% de DVB) e A7 (80% de DVB). A conversão do experimento A7 é superior à conversão

atingida pelo experimento A6, o que evidencia novamente a maior reatividade do divinilbenzeno quando comparada à do estireno.

Outro fator que contribui para um aumento na taxa de polimerização dos experimentos com maiores concentrações de DVB é a dosagem do iniciador. Nesses experimentos a dosagem é de 1% em relação à quantidade de duplas ligações iniciais da mistura monomérica, logo, quanto maior a quantidade de DVB na mistura inicial, maior será a concentração de iniciador no meio reacional, aumentando assim, a concentração de radicais e a taxa de polimerização.

Na Figura 19 têm-se uma comparação entre os experimentos nos quais foram utilizadas as mesmas concentrações de DVB, para avaliar o efeito da concentração de monômeros sobre a conversão de monômeros.

É possível notar que os experimentos os quais foram realizados com maior concentração de monômeros (6%) têm conversões maiores do que os que foram realizados com concentração menores de monômeros (2%).

Qualitativamente, essas diferenças entre as conversões podem ser explicadas como um aumento da taxa de polimerização, pois, apesar das baixas concentrações de monômeros, os experimentos realizados com 6% de monômeros têm uma concentração de monômeros três vezes maior do que os experimentos realizados com 2% de monômeros.

Foram analisadas as concentrações de duplas ligações pendentes (PDB) das amostras coletadas neste conjunto de experimentos. Os experimentos com concentração de monômeros de 2% não tiveram um comportamento bem definido, apresentando um perfil quase “oscilatório”. A Figura 20 apresenta os resultados dessas análises para os experimentos A1, A2 e A3.

Figura 19- Comparação entre experimentos com mesma concentração de DVB: (a) 35% de DVB, (b) 50% de DVB e 80% de DVB.

Figura 20- Concentração de duplas ligações pendentes (PDB) para os experimentos A1, A2 e A3

Ao comparar os resultados apresentados na Figura 20 é possível notar que quanto maior a concentração inicial de DVB no experimento maior é a concentração de duplas ligações pendentes, pois todos os experimentos têm a mesma concentração inicial de monômeros (2%). Ao analisar esse conjunto de experimentos, não é possível identificar um comportamento definido da evolução das duplas ligações pendentes com o tempo, provavelmente devido a erros de amostragem.

Na Figura 21 estão apresentados os resultados de concentração de duplas ligações pendentes dos experimentos A4, A5, A6 e A7. Para o Experimento A4, após aproximadamente 180 minutos, não foi possível determinar a concentração de duplas ligações pendentes, pois o pico relativo às duplas ligações não foi detectado nos espectros de infravermelho dessas amostras.

Figura 21- Concentração de duplas ligações pendentes (PDB) dos experimentos A4, A5, A6 e A7

Analisando os resultados apresentados na Figura 21 também é possível notar que quanto maior a concentração inicial de DVB maior é a concentração de duplas ligações pendentes do polímero formado.

Para os experimentos A5 e A6 os gráficos têm um perfil de queda no início e após isso assume um perfil aproximadamente constante. Isto ocorre, possivelmente, devido a reatividade do DVB que se incorpora primeiramente na cadeia polimérica formando polímeros com maiores concentrações de duplas ligações pendentes nos instantes iniciais. Posteriormente, as duplas ligações vão sendo consumidas por reações de ciclização e ligações cruzadas. Além disso, o monômero estireno vai se incorporando às cadeias, “diluindo” as duplas ligações pendentes no polímero.

O experimento A7 apresenta um perfil aproximadamente constante e atinge o maior patamar dentre esse conjunto de experimentos. Provavelmente, isso ocorre devido à alta concentração de DVB e sua alta reatividade.

As PDB's são consumidas por ciclização e ligações cruzadas, porém devido à alta concentração de DVB no experimento A7 e à sua maior reatividade, quando comparada ao estireno, o DVB vai se incorporando preferencialmente às cadeias, de forma que, dentro do intervalo de tempo utilizado nesta reação, não é possível notar uma diminuição das PDB's, resultam num perfil aproximadamente constante com o tempo.

Na Figura 22 e na Figura 23 estão apresentados os resultados de Massa Molecular Média Mássica (Mw) do primeiro conjunto de experimentos (Reações A). Essas medidas são importantes para saber se existe a formação de gel e ter mais informações sobre o que ocorre no sistema nas condições estudadas neste trabalho.

Figura 22- Resultados de Massa Molecular Média Mássica (Mw) para os experimentos A1, A2 e A3

As análises de Mw foram realizadas em GPC, que leva em conta o volume hidrodinâmico das moléculas. As curvas de calibração foram feitas com poliestireno linear, o qual tem um volume hidrodinâmico maior do que o das moléculas ramificadas e/ou reticuladas, sendo assim, as moléculas de polímero com ramificações ou reticulações ocupam um volume menor para uma massa maior quando comparadas à uma molécula linear. Portanto acredita-se que os valores reais de Mw dos polímeros sintetizados nestas reações sejam um pouco maiores do que os valores apresentados.

Os resultados da Figura 22 apresentam um perfil aproximadamente constante para as massas moleculares dos experimentos A1, A2 e A3, no qual os experimentos com maiores concentrações de DVB atingem patamares maiores, ou seja, maiores valores de massa molecular para os experimentos com maior concentração de DVB. Porém, nenhum desses perfis mostra uma subida acentuada desses valores, evidenciando a ausência de gel para os experimentos A1-A3.

Figura 23- Resultados experimentais de Massa Molecular Média Mássica (Mw) para os experimentos A4, A5, A6 e A7.

Na Figura 23 estão apresentados os resultados de Mw para os experimentos A4, A5, A6 e A7. É possível notar que, diferentemente dos resultados dos experimentos de A1 a A3, o perfil para cada experimento tem um comportamento distinto.

Os perfis dos experimentos A4 e A5 são quase semelhantes, um aumento da massa molecular do experimento A5 próximo ao tempo de 90 minutos pode ser associado a erros experimentais, pois o pico não é grande o bastante para ser considerada a formação de gel e os dados anteriores e posteriores a este, estão praticamente no mesmo patamar.

Para o experimento A6 têm-se um perfil crescente com o tempo, porém ainda não pode ser evidenciada a formação de gel durante o intervalo estudado. Se essa reação fosse continuada por um período maior, em algum ponto, provavelmente haveria a formação de gel no sistema.

No experimento A7 têm-se um aumento evidente da massa molecular. Para este experimento, têm-se apenas três pontos experimentais, pois as amostras coletadas em períodos após 90 minutos de reação não se solubilizaram em THF para que fosse efetuada a análise de massa molecular média por GPC. Neste experimento ocorreu a formação de gel, microgel neste caso, pois não foi observada a formação de gel visível, nem um aumento considerável de viscosidade. Além disso, após o tempo de 90 minutos, a solução, que era translúcida no início, tornou-se turva, evidenciando a presença de partículas (microgéis).

As polidispersidades dos polímeros sintetizados para esse conjunto de reações estão apresentadas na Figura 24 e Figura 25. A polidispersidade dá informação sobre a distribuição de massas moleculares, quanto maior o valor de polidispersidade mais largas são as distribuições de massas moleculares dos polímeros sintetizados.

As distribuições de massas moleculares dos polímeros sintetizados com menor concentração de DVB são mais estreitas do que aquelas sintetizadas com maiores concentrações de DVB.

Esse aumento na M_w em função da concentração de DVB pode ser relacionada ao aumento das duplas ligações dos polímeros sintetizados. Ao aumentar-se a concentração de PDBs, aumenta-se a probabilidade de pontos de ligação cruzada, um fator que influencia fortemente na massa molecular e contribui significativamente para um crescimento desigual das cadeias, aumentando a polidispersidade.

Figura 24- Polidispersidade dos polímeros sintetizados nas reações A1, A2 e A3.

Figura 25- Polidispersidade dos polímeros sintetizados nos experimentos A4, A5, A6 e A7

Sendo assim, observa-se uma coerência e correlação entre a conversão, concentração de duplas ligações pendentes (PDB's), Massa Molecular Média Mássica (Mw) e Polidispersidade.

A concentração de DVB influencia em todas essas variáveis. Entende-se que uma maior concentração de DVB implica numa maior conversão, maior concentração de duplas ligações pendentes, maior massa molecular da fração solúvel no período pré-gel e um consequente aumento da polidispersidade.

A segunda série de experimentos (Reações T) teve como variável independente a temperatura, a fim de avaliar seu efeito sobre a conversão, a concentração de PDB's e a massa molecular média. Todas as reações desse conjunto de experimentos foram realizadas com 6% em volume de monômeros e tempo de reação de 2 horas.

Na Figura 26 estão apresentados os resultados de conversão para o conjunto de Reações T em função da temperatura. Nesta figura é possível observar o perfil exponencial dos resultados para todas as concentrações de DVB. Isso ocorre porque, ao aumentar-se a temperatura do experimento, aumenta-se todas as constantes cinéticas inclusive os parâmetros de propagação de monômeros, e esse aumento é exponencial segundo a Equação de Arrhenius, e por que nesta etapa é utilizada uma conversão intermediária (em 2 horas de reação).

Figura 26- Resultados de Conversão das Reações T.

Os resultados nos fornecem a informação de que quando aumenta-se a temperatura do experimento têm-se um aumento da conversão de monômeros e esse aumento é exponencial como dito anteriormente.

Comparando-se os experimentos com mesmas temperaturas observa-se que, a variação entre eles se dá devido à concentração inicial de DVB na mistura monomérica inicial. Novamente é ressaltado o fato de que, com um aumento na concentração de DVB do experimento têm-se um aumento da conversão, evidenciando uma maior reatividade do monômero DVB em relação ao monômero estireno, assim como mostrado nos resultados das reações em função do tempo (Reações A).

À medida que se aumenta a temperatura, essas diferenças são amplificadas, pois um aumento na temperatura causa um aumento nas taxas de propagação do estireno e do DVB, porém taxa a propagação do DVB tem uma maior variação devido ao seu maior valor.

Na Figura 27, estão apresentados os resultados de concentração de duplas ligações pendentes das Reações T em função da temperatura. É possível observar um perfil decrescente para os experimentos com 80 e 50% de DVB e um perfil aproximadamente constante para os experimentos nos quais foram utilizados 35% de DVB.

Figura 27- Resultados de Concentração de Duplas Ligações Pendentes para as Reações T

Esses perfis mostram que, com um aumento da temperatura diminui-se a concentração de PDB's. Isto ocorre, pois, aumentando-se a temperatura têm-se, ao mesmo tempo, um aumento das taxas das reações de ligação cruzadas e ciclização.

Também é possível notar que, conservam-se os patamares maiores de concentração de PDB's para os experimentos com maior concentração de DVB, assim como ocorre nos experimentos realizados em função do tempo (Reações A).

Para as PDB's o comportamento é o inverso ao da conversão: ao aumentar-se a temperatura têm-se uma diminuição das diferenças entre as PDB's entre os experimentos com 35, 50 e 80% de DVB.

Na Figura 28 é possível observar o comportamento da Massa Molecular Média Mássica (Mw) das Reações T em função da temperatura. Nota-se que um aumento na concentração de DVB é seguido por um aumento da massa molecular do polímero obtido no período pré-gelificação para a mesma temperatura.

Para os experimentos realizados com 80% de DVB nas temperaturas acima de 70°C, provavelmente ocorreu a formação de microgel e não foi possível solubilizar as amostras em THF. Por essa razão, tem-se apenas um ponto experimental para essa condição. É possível notar através da Figura 28 que para as mesmas condições iniciais têm-se resultados de Mw muito diferentes para temperaturas diferentes, evidenciando a forte influência da temperatura na Mw dos polímeros sintetizados.

A temperatura e a concentração de DVB influem fortemente em outro fator: a polidispersidade. Na Figura 29 estão mostrados os resultados de polidispersidade dos polímeros sintetizados nas Reações T.

Figura 28- Resultados de Mw das Reações T

Figura 29- Polidispersidade dos polímeros sintetizados nas reações T.

Ao se comparar os resultados de polidispersidade para as mesmas condições iniciais, nota-se grande diferença entre os valores obtidos para diferentes temperaturas.

Um aumento da temperatura aumenta todas as constantes cinéticas, inclusive a constante de ligação cruzada (propagação de polímero), a constante de terminação por combinação e as constantes de propagação, as quais influenciam fortemente na massa molecular e na polidispersidade.

5.2 Resultados das Simulações

Inicialmente foi realizado um estudo com cada modelo para determinar os valores de suas variáveis internas, que serão utilizados nas simulações. Os parâmetros utilizados nas simulações de ambos os modelos estão listados na Tabela 9.

Tabela 9- Parâmetros cinéticos utilizados no estudo da variação do número máximo de unidades monoméricas do Modelo A (N) e do Número de unidades monoméricas consideradas nos caminhos do Modelo B (UM)

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Decomposição do iniciador (BPO)	$kd = \frac{2,28 \cdot 10^{14}}{60} \cdot e^{\left(\frac{-27325 \cdot 4,2}{R \cdot T}\right)} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Gonçalves (2006)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)
Propagações e reatividades	$Cp = 0,2$ $r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$ $r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$ $r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{12}}{Cp}$ $r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$ $r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$ $r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$ $r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$ $r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	Aguiar (2013) Gonçalves et al. (2010)
Terminação por combinação	$\frac{kp_{11}}{\sqrt{k}tc} = 426,4 \cdot e^{\left(\frac{-26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
Ciclização*	$kcm_{13} = kcic * e^{\left[\frac{32500}{R} \left(\frac{1}{363,15} - \frac{1}{T}\right)\right]}$ $kcic = 450$	Aguiar (2013) Aguiar (2013)

Parâmetros cinéticos em $L/(\text{mol.s})$, $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$; *ciclização para radicais com centro radicalar do tipo 1, carregando uma dupla ligação do tipo *meta* a 3 unidades monoméricas de distância do centro radicalar

No Modelo A, o número de equações diferenciais varia com o número máximo de unidades monoméricas consideradas (N). Este número deve ser um valor que, a partir dele, não se têm variações significativas entre os resultados das simulações para as mesmas condições iniciais, que teoricamente abrange os tamanhos dos polímeros formados em cada condição, na tentativa de se obter um modelo realista e que não demande muito esforço computacional.

A Figura 30 mostra os resultados das simulações para $N=100$, $N=200$, $N=300$ e $N=400$, nas condições iniciais do experimento A7. Essa condição foi escolhida, pois, dentre os experimentos realizados, essa é a condição com maior fração de monômeros e maior concentração de DVB, tendo maior probabilidade de formação de gel, maiores conversões e maiores concentrações de PDBs.

É possível observar que não existem variações significativas entre as simulações realizadas com $N=100$, $N=200$, $N=300$ e $N=400$. Talvez essa diferença seja pequena devido à alta taxa de ciclização, o que diminui a massa molecular média. Assim o valor $N=300$ foi escolhido para realizar as simulações do Modelo A.

No Modelo B, não se tem variação do número de equações diferenciais com o número de unidades monoméricas consideradas nos caminhos (UM), porém têm-se variação do número de equações algébricas consideradas no Método dos Caminhos. Deve-se encontrar um valor limite, a partir do qual, não se obteve variação significativa dos resultados e que tenha um tempo de simulação adequado.

Ao observar a Figura 31 é possível notar que não existem diferenças significativas entre as simulações quando são utilizados mais do que 100 unidades monoméricas consideradas no método dos caminhos. Logo foi fixado o número máximo de 100 unidades monoméricas para os caminhos.

O Modelo B prevê a formação de gel no sistema e utiliza o fracionamento numérico para contornar o problema da divergência do momento de ordem 2, logo, uma das suas variáveis é o número de gerações das cadeias consideradas na fase solúvel. Considerou-se um máximo de 4 gerações, para as cadeias na fase solúvel, e a partir daí o polímero formado é considerado gel.

Figura 30- Comparação entre simulações com diferentes números máximos de unidades monoméricas (N) consideradas no Modelo A para as condições iniciais do experimento A7.

A Figura 32 apresenta o efeito do número de gerações sobre as simulações do Modelo B nas condições do experimento A7, essa condição foi escolhida pois é a condição com maior concentração de monômeros e maior porcentagem de DVB, a qual se tem a maior possibilidade de formação de gel dentre as condições estudadas.

Para $n > 4$, o modelo apresenta algumas limitações relacionadas aos integradores do Matlab. Esse problema numérico ocorre devido aos valores muito altos dos momentos de segunda ordem e concentrações muito baixas de cadeias pertencentes a gerações mais altas, o que dificulta o ajuste do passo de integração.

Figura 31- Comparação entre simulações com diferentes números máximos de unidades monoméricas (UM) consideradas no Método dos Caminhos para as condições do experimento A7.

Figura 32- Efeito do número de gerações para as variáveis conversão, concentração de PDB's e Mw para as condições do experimento A7.

5.2.1 Efeito do parâmetro responsável pelas ligações cruzadas (Cp)

Um grande desafio em termos de modelagem matemática de polimerizações não lineares reside na determinação da cinética responsável pela formação de ligações cruzadas. Na literatura, discordâncias têm sido observadas para os parâmetros cinéticos para estes tipos de reações (Aguiar, 2013).

Neste trabalho, o parâmetro relativo às ligações cruzadas está representado por Cp. Sabe-se que a cinética da formação de ligações cruzadas afeta fortemente a massa molecular dos copolímeros sintetizados. Para estudar a influência de Cp foi escolhido o Modelo B, pois além do período pré-gel, este é capaz de prever a formação de gel no sistema e simular seu comportamento no período pós-gel.

A Tabela 10 mostra os valores das constantes utilizadas no estudo da influência do parâmetro cinético sobre a massa molecular dos experimentos A1, A2 e A3.

Tabela 10- Valores das constantes cinéticas utilizadas no estudo da variação do parâmetro cinético de ligações cruzadas (Cp) (continua).

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Decomposição do iniciador (BPO)	$kd = \frac{2,28 \cdot 10^{14}}{60} \cdot e^{\left(\frac{-27325 \cdot 4,2}{R \cdot T}\right)} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Gonçalves (2006)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)

Tabela 10- Valores das constantes cinéticas utilizadas no estudo da variação do parâmetro cinético de ligações cruzadas (Cp) (conclusão).

Etapas da polimerização	Constante Cinética	Referência
Propagações e reatividades	C_p variável $r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$ $r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$ $r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{12}}{C_p}$ $r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{C_p}$ $r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$ $r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$ $r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$ $r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)
Terminação por combinação	$\frac{kp_{11}}{\sqrt{k}tc} = 426,4 \cdot e^{\left(-\frac{26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
Ciclização*	$kcm1_3 = kcic * e^{\left[\frac{32500}{R}\left(\frac{1}{363,15} - \frac{1}{T}\right)\right]}$ $kcic = 0$	Aguiar (2013)

Parâmetros cinéticos em L/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);*ciclização para radicais com centro radicalar do tipo 1, carregando uma dupla ligação do tipo *meta* a 3 unidades monoméricas de distância do centro radicalar

A Figura 33 apresenta comparações entre os dados experimentais e as simulações para o valor de $C_p=0,2$ ajustado no trabalho de Aguiar (2013) e o valor ajustado neste trabalho ($C_p=0,05$).

Um aumento na cinética das ligações cruzadas causa um adiantamento do ponto gel. Na Figura 33 é possível notar que ao passar de $C_p= 0,05$ para $C_p=0,2$ têm-se uma mudança acentuada nos perfis de Mw.

Quando utilizado o valor de $C_p=0,05$, as simulações não preveem formação de gel. Isto ocorre porque com esse valor de C_p diminui-se a cinética responsável pela formação de ligações cruzadas a ponto de não ocorrer formação de gel dentro do intervalo estudado.

Ao se usar o valor de $C_p=0,2$ as simulações preveem a formação de gel no sistema, isso é evidenciado através dos perfis dos gráficos, que no início têm um crescimento exponencial da massa molecular até atingir um pico, este pico é considerado o ponto gel. Depois disto, a massa molecular da fração solúvel sofre uma diminuição, devido à facilidade com que as moléculas maiores se incorporariam no gel.

Figura 33- Simulações de massa molecular mássica média (M_w) para valores de $C_p=0,05$ e $C_p=0,2$ para as reações A1, A2 e A3.

A Figura 34 mostra os valores experimentais de polidispersidade dos polímeros e a comparação entre simulações com $C_p=0,05$ e $C_p=0,2$.

Figura 34- Comparação entre simulações de polidispersidades dos experimentos A1, A2 e A3 para $C_p=0,05$ e $C_p=0,2$

O valor de C_p também tem grande influência sobre a polidispersidade dos polímeros sintetizados. Baixos valores de C_p implicam em baixos valores de polidispersidade (polímeros produzidos com tamanhos mais uniformes), enquanto que, altos valores de C_p implicam em polímeros com maior heterogeneidade de tamanhos.

Esse efeito ocorre porque um aumento na cinética de ligações cruzadas é capaz de formar polímeros maiores através do aumento da concentração de pontos de *crosslinks* nas moléculas.

No trabalho de Aguiar (2013), a maioria das reações eram mediadas por nitróxido, o que afeta indiretamente o ajuste do valor de C_p , provavelmente, a discrepância entre os valores de C_p de Aguiar (2013) e o deste trabalho tenha relação com isso.

Ao compararem-se os valores experimentais com as simulações apresentadas na Figura 33 e na Figura 34 é possível observar que: quando utilizado o valor de $C_p=0,05$ a curva do modelo se aproxima dos dados experimentais. Sendo assim, o parâmetro $C_p=0,05$ foi escolhido como o valor responsável para a cinética das ligações cruzadas para as simulações executadas neste trabalho.

De fato, este valor de C_p evidencia uma reatividade baixa do *crosslink*, em relação à propagação de monômeros. Possivelmente, isto ocorre, pois as PDBs podem estar aprisionadas dentro das estruturas poliméricas, o podendo haver efeito histórico.

5.2.2 Avaliação do efeito das reações de ciclização

As reações de ciclização têm um grande efeito sobre a microestrutura das redes poliméricas e sobre as propriedades e variáveis controladas das reações de polimerização. Isto tem sido observado experimentalmente desde o início dos estudos de ciências dos polímeros.

Nas simulações apresentadas, a expressão de Arrhenius para as reações de ciclização foi escrita com base na reação de propagação, pois a reação de ciclização, assim como na propagação, consiste no ataque de um carbono com elétron desemparelhado a uma dupla ligação carbono-carbono. Por esta razão considera-se que a energia de ativação da reação de ciclização e da propagação são iguais, manteve-se o valor de 32500 J/mol para a energia de ativação das reações de ciclização (Aguiar, 2013).

Este estudo das reações de ciclização, foi feito mantendo-se todos os parâmetros cinéticos constantes, variando-se a reatividade das reações de ciclização e avaliando sua

influência sobre as variáveis estudadas neste trabalho. A Tabela 11 apresenta os valores utilizados para esses parâmetros.

Tabela 11- Parâmetros cinéticos utilizados para avaliação do efeito das reações de ciclização.

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Decomposição do iniciador (BPO)	$kd = \frac{2,28 \cdot 10^{14}}{60} \cdot e^{\left(\frac{-27325 \cdot 4,2}{R.T}\right)} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Gonçalves (2006)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)
Propagações e reatividades	$Cp=0,05$ $r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$ $r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$ $r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{12}}{Cp}$ $r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$ $r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$ $r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$ $r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$ $r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	Presente trabalho Gonçalves et al. (2010)
Terminação por combinação	$\frac{kp_{11}}{\sqrt{k_t c}} = 426,4 \cdot e^{\left(\frac{-26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
Ciclização*	$kcm_{13} = kcic * e^{\left[\frac{32500}{R} \left(\frac{1}{363,15} - \frac{1}{T}\right)\right]}$ $kcic \text{ variável}$	Aguiar (2013)

Parâmetros cinéticos em l/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);*ciclização para radicais com centro radicalar do tipo 1, carregando uma dupla ligação do tipo *meta* a 3 unidades monoméricas de distância do centro radicalar

Ambos os modelos incluem as reações de ciclização, a diferença entre eles é a forma dessa inclusão: No Modelo A as PDBs são distribuídas igualmente entre as unidades monoméricas e igualmente espaçadas. Neste modelo, as ciclizações ocorrem com radicais que têm tamanho maior do que 3 unidades monoméricas e quando esta ocorre, o centro radicalar da extremidade da cadeia transporta-se para o centro da cadeia.

No Modelo B as reações de ciclização são incluídas através do Método dos Caminhos. As PDBs são incluídas nas cadeias através do mecanismo apresentado na Tabela 8, que consiste no mecanismo geral das reações. Porém não em termos de molécula de polímero, mas em termos de caminhos.

Os resultados do estudo do efeito das reações de ciclização sobre a conversão para ambos os modelos estão na Figura 35.

Através da Figura 35 é possível observar que um aumento na taxa de ciclização no Modelo B causa pouca influência na conversão de monômeros, enquanto que no Modelo A têm-se uma diminuição significativa.

No Modelo B o aumento da conversão com o aumento no parâmetro de ciclização deve-se à competição entre as reações de ciclização e as reações de ligação cruzada. Como neste modelo é considerado que a proporção de radicais não se altera devido à reação de ciclização, um aumento no consumo das duplas ligações pendentes por ciclização causa a diminuição do consumo delas por ligação cruzada, diminuindo a formação de radicais no centro da cadeia (radicais do tipo “4” e “5”) os quais são menos reativos.

No Modelo A um aumento das reações de ciclização causa uma diminuição na conversão de monômeros, pois quando ocorre este tipo de reação, um radical terminal torna-se um radical no meio da cadeia polimérica (radicais do tipo “4” e “5”) diminuindo sua reatividade e conseqüentemente, diminuindo a cinética da reação e sua conversão.

Figura 35- Simulações de conversão de monômeros para diferentes valores de k_{cic} .

Na Figura 36 é possível observar que, para ambos os modelos, um aumento no parâmetro de ciclização causa uma diminuição nas concentrações de duplas ligações pendentes dos polímeros. Isso é esperado pela teoria de formação das redes poliméricas, uma vez que, as reações de ciclização consomem as duplas ligações pendentes.

O Modelo B tem maior sensibilidade ao parâmetro de ciclização do que o Modelo A, isso também ocorre devido à forma de inclusão das reações de ciclização.

Na abordagem apresentada pelo Modelo B têm-se maior concentração de radicais de maior reatividade quando comparado ao Modelo A, logo uma maior taxa de ciclização para o Modelo B implica numa maior taxa de consumo de PDBs quando comparado ao Modelo A.

Figura 36- Simulações de concentração de PDBs para diferentes valores de k_{cic} .

Os perfis de M_w das simulações de ambos os modelos para diferentes valores do parâmetro de ciclização estão apresentados na Figura 37. Ambos os modelos simulam que um aumento no parâmetro de ciclização causa uma diminuição na massa molecular dos polímeros sintetizados.

Essa diminuição da M_w ocorre porque com o aumento da taxa de consumo de duplas ligações pendentes por ciclização, diminui a taxa de formação de ligações cruzadas, ou seja, têm-se menor concentração de PDBs para formação de pontos de *crosslinks* entre as cadeias,

os quais são um dos grandes responsáveis pelo aumento da massa molecular em sistemas de copolimerização de monômeros vinílicos e divinílicos.

Figura 37- Simulações de Mw para diferentes valores de kcic.

Observando-se a simulação do Modelo B para a M_w é possível notar que com a ausência das ciclizações ($kcic=0$) é prevista a formação de gel após aproximadamente 280 minutos de reação. Porém, ao se incluir a ciclização, esse ponto gel é atrasado de tal forma

que, no tempo considerado de reação (300 minutos), não se têm a formação de gel e nem um aumento acentuado da M_w , o que é confirmado pelos dados experimentais.

Assim como a M_w , a polidispersidade também é fortemente influenciada pelas reações de ciclização. As simulações apresentadas na Figura 38 mostram que, com um aumento da taxa de ciclização têm-se a formação de polímeros com distribuição mais estreita de tamanhos de cadeia.

Figura 38- Simulações de Polidispersidade para diferentes valores de k_{cic} .

Em meios diluídos têm-se uma baixa taxa de ligações cruzadas, isso faz com que os polímeros cresçam de formas mais regulares quando comparados a meios concentrados.

Analizando as Figuras 34-37 é possível observar que o Modelo B melhor se ajusta aos dados experimentais quando comparado ao Modelo A. Para a variável conversão, os ajustes de ambos os modelos são semelhantes, porém o Modelo B prevê valores maiores do que os experimentais, enquanto que o Modelo A prevê valores menores.

Alguns problemas são encontrados quando aumenta-se o valor de k_{cic} acima de 450 s^{-1} para o Modelo A: as simulações tornam-se vagarosas e isso ocorre por causa do seu elevado número de equações diferenciais (uma para cada tamanho de polímero morto). Também ocorrem problemas no ajuste do passo de integração, isso ocorre devido a altas concentrações de polímeros mortos com tamanhos pequenos quando comparados a concentração de polímeros grandes, dificultando o ajuste do passo de integração.

Com o valor de $k_{cic}=130\text{ s}^{-1}$, o Modelo B prevê valores de concentração de PDBs mais próximos dos dados experimentais quando comparado ao Modelo A. Na verdade, para que o Modelo A se ajuste aos dados experimentais de concentração de PDBs teria que se ter um valor extremamente elevado de k_{cic} , isso faria com que as previsões de M_w e polidispersidade se afastassem ainda mais dos dados experimentais.

Devido à diluição acreditava-se que o Modelo A abrangesse todos os tamanhos de polímeros mortos, porém, sua comparação com dados experimentais de M_w mostrou o contrário. O Modelo A prevê valores M_w e polidispersidade menores do que os dados experimentais para valores de $k_{cic}=130\text{ s}^{-1}$ e $k_{cic}=450\text{ s}^{-1}$ e a tendência é a diminuição das previsões dos valores com aumento de k_{cic} .

Como as curvas de calibração utilizadas para realizar as análises de M_w foram realizadas com polímeros lineares, como discutido na seção 5.1 espera-se que os valores de simulação de M_w seja um pouco maiores do que os valores experimentais, portanto o Modelo B é o mais coerente para representação da M_w e da polidispersidade.

Sendo assim, o Modelo B é o mais adequado para a representação das variáveis estudadas neste trabalho e é possível notar que as simulações nas quais são utilizados os valores de $k_{cic}=130\text{ s}^{-1}$ apresentam maior proximidade dos dados experimentais em relação as simulações realizadas com $k_{cic}=0$ e $k_{cic}=450\text{ s}^{-1}$. Isto evidencia que a constante cinética para as ciclações está em torno desse valor.

Deve-se ressaltar que os valores obtidos nos ajustes são uma estimativa desses parâmetros, devido à complexidade do sistema abordado, objetivou-se fazer uma análise qualitativa dos dados experimentais e suas previsões por parte dos modelos apresentados.

5.2.3 Resultados das simulações das reações de copolimerização estireno-divinilbenzeno em soluções diluídas

Nesta seção serão mostrados os resultados das simulações para as condições experimentais abordadas neste trabalho. O Modelo B foi o utilizado nas simulações devido aos motivos explicados na seção 5.2.2. Os parâmetros cinéticos utilizados nestas simulações estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12- Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações (continua).

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Decomposição do iniciador (BPO)	$kd = \frac{2,28 \cdot 10^{14}}{60} \cdot e^{\left(\frac{-27325 \cdot 4,2}{R.T}\right)} [s^{-1}]$ $f = 0,55$	Gonçalves (2006)
Propagação do estireno	$kp_{11} = 4,27 \cdot 10^7 e^{\left(\frac{-32500}{RT}\right)}$	Gonçalves et al (2010)
Iniciação	$ki_j = kp_{1j} \quad (1 \leq j \leq 5)$	Gonçalves et al. (2010)
Propagações e reatividades	$Cp = 0,05$ $r_{12} = \frac{kp_{11}}{kp_{12}} = 0,43$ $r_{13} = \frac{kp_{11}}{kp_{13}} = 0,24$ $r_{14} = \frac{kp_{11}}{kp_{14}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$ $r_{15} = \frac{kp_{11}}{kp_{15}} = 2 * \frac{r_{13}}{Cp}$ $r_{2i} = \frac{kp_{2i}}{kp_{1i}} = 0,77$ $r_{3i} = \frac{kp_{3i}}{kp_{1i}} = 0,29$ $r_{4i} = \frac{kp_{4i}}{kp_{1i}} = 0,77^2$ $r_{5i} = \frac{kp_{5i}}{kp_{1i}} = 0,29^2 \quad (1 \leq i \leq 5)$	Presente trabalho Gonçalves et al. (2010)

Tabela 12- Parâmetros cinéticos utilizados nas simulações (conclusão).

Etapa da polimerização	Constante Cinética	Referência
Terminação por combinação	$\frac{kp_{11}}{\sqrt{k}tc} = 426,4 \cdot e^{\left(-\frac{26000}{RT}\right)} [s^{-1}]$	Gonçalves et al. (2010)
Ciclização*	$kcm1_3 = kcic * e^{\left[\frac{32500}{R}\left(\frac{1}{363,15} - \frac{1}{T}\right)\right]}$	Aguiar (2013)
	$kcic = 130 s^{-1}$	Presente trabalho

Parâmetros cinéticos em L/(mol.s), R=8,314 J/(mol.K);*ciclização para radicais com centro radicalar do tipo 1, carregando uma dupla ligação do tipo *meta* a 3 unidades monoméricas de distância do centro radicalar

O valor de $kcic$ apresentado na Tabela 12 foi obtido através de ajustes entre os dados experimentais e simulações do Modelo B. A comparação entre os dados experimentais e as simulações para conversão de monômeros estão apresentados nas Figuras 39 e 40.

Figura 39– Conversão: comparação entre dados experimentais e simulações, experimentos A1 e A2.

Figura 40- Conversão: comparação entre dados experimentais e simulações, experimentos A3 e A5.

É possível notar que não existe quase diferença entre as simulações de conversão quando $k_{cic}=0$ e $k_{cic}=130\text{ s}^{-1}$, as ciclizações não afetam significativamente a conversão de monômeros na abordagem do Modelo B.

Os valores das simulações para o experimento A4 estão apresentados na seção 5.2.2. É possível notar que, para os experimentos A1, A2, A4 e A5 os valores das simulações de conversão no início da reação são próximos dos valores experimentais, e à medida que a reação vai evoluindo, as simulações vão se afastando e ficando ligeiramente acima dos dados experimentais.

Esse efeito pode ser atribuído à variação da reatividade dos radicais, que o Modelo B não leva em conta. No início, têm-se a formação de pouco polímero e a variação na reatividade dos radicais é menos significativa. Com a evolução da reação, esse efeito vai sendo amplificado a ponto de causar uma diferença entre os dados simulados com o Modelo B e os dados experimentais. Outra possível causa consiste em erros nas medidas experimentais da gravimetria, pois, devido ao meio ser diluído, possivelmente os valores de precisão da balança tenham maior influência sobre a gravimetria.

As Figuras 41 e 42 mostram as comparações entre os valores experimentais e as simulações para a concentração de PDBs.

Figura 41- Concentração de PDBs: comparação entre simulações e dados experimentais para experimentos A1 e A2.

Figura 42- Concentração de PDBs: comparação entre simulações e dados experimentais para experimentos A3 e A5.

É possível notar que o valor de k_{cic} tem grande influência na concentração de PDBs e existe a necessidade da inclusão das reações de ciclização para que os valores das simulações e os dados experimentais se aproximem, pois a taxa de ciclização afeta diretamente a concentração de PDBs.

Os experimentos A1 e A5 apresentam bons ajustes entre o modelo e os dados experimentais para o valor de $k_{cic}=130$, enquanto que as simulações para os experimentos A2 e A3, utilizando esse valor de k_{cic} , não se ajustam com os dados experimentais. Para esses experimentos, o valor de k_{cic} que melhor se aproxima dos dados experimentais é ligeiramente menor.

O valor de $k_{cic}=130 \text{ s}^{-1}$ é o valor que se ajusta à maioria dos dados de concentração de PDBs, porém não se pode concluir que esse seja o valor real, pois o método dos caminhos possui algumas hipóteses simplificadoras e o valor de k_{cic} diminui à medida que a distância entre o centro radicalar e a PDB aumenta, como mostrado na Equação (7).

Provavelmente, para as condições dos experimentos A2 e A3 têm-se uma maior concentração de cadeias com menores distâncias entre o centro radicalar e a PDB e provavelmente o valor $k_{cic}=130 \text{ s}^{-1}$ tem maior influência sobre a concentração das PDBs desses experimentos.

As comparações a previsão e os dados experimentais de M_w e a previsão da polidispersidade para os experimentos A1, A2, A3 e A5 estão apresentadas nas Figuras 43-46.

Figura 43- Comparação entre simulações e dados experimentais de Mw para os experimentos A1 e A2.

Figura 44- Comparação entre simulações e dados experimentais de Mw para os experimentos A3 e A5.

Figura 45- Comparação entre simulações e dados experimentais de polidispersidade para os experimentos A1 e A2.

Figura 46- Comparação entre simulações e dados experimentais de polidispersidade para os experimentos A3 e A5.

Devido à calibração do aparelho de GPC ter sido realizada com polímeros lineares, os valores reais de M_w são maiores do que os dados experimentais, portanto, espera-se que os valores das simulações sejam ligeiramente superiores aos dados experimentais apresentados.

Através das simulações de M_w para os experimentos A1, A2, A3, A4 e A5 nota-se que não existe a formação de gel em nenhum desses experimentos, pois em nenhum momento têm um crescimento súbito da M_w .

A ciclização causa um atraso no ponto gel. As simulações com $k_{cic}=130$ atrasam o ponto gel de forma que os perfis das curvas são semelhantes ao perfil dos dados experimentais. O valor de $k_{cic}=130\text{ s}^{-1}$ foi o valor que forneceu melhor ajuste para a M_w .

Os perfis das simulações de M_w para os experimentos com 2% de monômeros (A1, A2 e A3) se apresentam aproximadamente constante, enquanto que os perfis para os experimentos com 6% de monômeros (A4 e A5) apresentam comportamento exponencial com tempo de gelificação inversamente proporcional à quantidade inicial de DVB, conforme esperado.

Como discutido na seção 5.1, o perfil de M_w do experimento A5 apresenta um ponto discrepante próximo ao tempo de 90 minutos. A simulação evidencia que este é um erro experimental, pois não prevê nenhum aumento súbito da M_w próximo de 90 minutos, mesmo quando a taxa de ciclização é nula ($k_{cic}=0$).

A aproximação entre simulações e dados experimentais para a polidispersidade é diminuída com o aumento da concentração de DVB no sistema. Isto pode estar associado a uma consequência direta da calibração do GPC, a qual foi feita com poliestireno linear.

Devido ao fato de as moléculas reticuladas terem um volume hidrodinâmico menor do que as moléculas lineares e a calibração ter sido feito com poliestireno linear, as incertezas das medições da polidispersidade são maiores, pois este é um quociente entre as variáveis M_w e M_n .

As predições de polidispersidade para os experimentos realizados com concentração de monômeros de 2% (A1, A2 e A3) são aproximadamente constantes, ou seja, os polímeros sintetizados no início da polimerização têm aproximadamente o mesmo tamanho dos produzidos no final da reação. Esse efeito pode ser atribuído à diluição, pois ao se comparar dois experimentos com mesma concentração inicial de DVB como, por exemplo, os experimentos A1 e A5 (35% de DVB), tem-se uma diferença significativa nos perfis de polidispersidade. A simulação nas condições do experimento A1 apresenta um perfil constante enquanto que, as simulações com as condições do experimento A5 apresentam um

perfil exponencial. Este pode ser considerado um efeito secundário das diferenças entre as taxas de polimerização.

Os dados experimentais e simulações de conversão, concentração de PDBs, Mw e polidispersidade dos experimentos A6 e A7 estão apresentadas nas Figuras 47-50.

Figura 47- Comparação entre dados experimentais e simulações de conversão para os experimentos A6 e A7.

Figura 48- Comparação entre dados experimentais e simulações de concentração de PDBs para os experimentos A6 e A7.

Figura 49- Comparação entre dados experimentais e simulações de Mw para os experimentos A6 e A7.

Figura 50- Comparação entre dados experimentais e simulações de polidispersidade para os experimentos A6 e A7.

Nas simulações de conversão realizadas para os experimentos A6 e A7 nos instantes iniciais da reação os resultados das simulações e dos dados experimentais estão próximos e com o passar do tempo o modelo prevê valores significativamente menores do que os valores dos dados experimentais.

Os resultados das simulações e os dados experimentais da concentração de PDBs para esses dois experimentos tiveram uma boa concordância. Os resultados de M_w e de polidispersidade do experimento A6 também apresentaram uma concordância razoável entre as simulações e os dados experimentais.

As simulações de M_w e polidispersidade do experimento A7 apresentaram um comportamento inesperado, pois esperava-se que a simulação previsse um ponto gel adiantado em relação aos dados experimentais, porém o contrário ocorreu.

O experimento A7 é o experimento com maior concentração de monômeros e maior concentração de DVB, por essa razão é o mais propício à formação de gel dentro do intervalo de tempo estudado.

Segundo Zhu et al.(1990), as reações de terminação também são controladas por difusão segmental ou difusão translacional, logo, o parâmetro de terminação é controlado não somente pela temperatura, mas também através das propriedades das moléculas dos radicais como: tamanho, rigidez da cadeia e seu emaranhamento.

Quando as moléculas estão significativamente emaranhadas, as taxas de difusão translacional dos seus centros de massa são consideravelmente reduzidas e, além disso, ocorre um “aprisionamento de radicais livres” dentro dessas estruturas poliméricas com alto grau de emaranhamento. Zhu et al (1990) observaram esse aprisionamento de radicais no período pós efeito gel na polimerização em massa por radicais livres do Metacrilato de Metila.

Esse efeito causa uma diminuição do parâmetro de terminação, sendo muito acentuado em reações de polimerização em massa como foi observado no trabalho de Zhu et al. (1990). Provavelmente, este efeito tenha ocorrido na reação A7 devido à formação de microgéis, os quais são estruturas altamente emaranhadas.

Segundo Funke et. al (1998), a estrutura de microgéis sintetizados por polimerização solução, se aproximam daqueles microgéis formados por polimerização em emulsão.

Na polimerização em emulsão, ocorre o fenômeno da compartimentalização de radicais: os radicais se distribuem em diferentes partículas. Quando um radical está confinado em uma partícula a terminação bimolecular é suprimida. Desta forma, os radicais distribuídos em diferentes partículas não podem terminar entre si (Asua, 2003).

Outro possível efeito é o da compartimentalização de radicais dentro de microgéis, ou de estruturas intermediárias a esses.

Para ilustrar a possibilidade e as consequências da possível ocorrência desses efeitos, foram realizadas simulações com uma diminuição na taxa de terminação, a Figura 51 ilustra comparações entre simulações com uma diminuição de 75% do parâmetro cinético de terminação por combinação (*ktc*) e os dados experimentais do experimento A7.

Figura 51- Comparações entre simulações para 100% e 25% do valor de *ktc* apresentado na Tabela 12 e dados experimentais de conversão, concentração de PDBs, Mw e polidispersidade para o experimento A7.

É possível que devido às altas taxas de ciclização que ocorrem em meios diluídos e a formação de microgéis que são estruturas altamente emaranhadas, aliadas a presença de multiradicaais presentes nessas moléculas, ocorra uma dificuldade de dois radicais contidos nestas estruturas se encontrarem.

Isso causa uma diminuição nas taxas de terminação por combinação, causando um efeito semelhante ao “efeito gel”, porém sem um aumento significativo da viscosidade. Desta forma, há um aumento na concentração de radicais no meio e consequentemente na taxa de polimerização.

A estrutura de microgéis obtidos por polimerização em solução, se aproximam de partículas sintetizadas por polimerização em emulsão, devido a isso, também é possível que os radicais se compartimentalizem dentro de microgéis ou estruturas intermediárias diferentes e isso cause uma diminuição nas taxas de terminação.

Esses efeitos explicariam as grandes diferenças entre os dados experimentais e as simulações para a conversão, a M_w e a polidispersidade do experimento A7.

É possível notar na Figura 51 que com uma diminuição de 75% do parâmetro de terminação (k_{tc}) apresentado na Tabela 12, as previsões de simulação se ajustam aos dados experimentais de conversão de monômeros.

A M_w e a polidispersidade também apresentam valores mais coerentes após a diminuição do parâmetro de terminação. Devido à diferença entre os valores medidos e reais de M_w , acredita-se que os valores do ponto gel das simulações devem estar adiantados em relação aos dos dados experimentais. Essa previsão é observada quando se diminui o parâmetro de terminação.

Nas simulações para os experimentos realizados em função da temperatura (reações T), também se observou uma discrepância entre os valores das simulações e os dados experimentais para temperaturas acima de 80°C, quando considerado o parâmetro de terminação por combinação (k_{tc}) apresentado na Tabela 12.

Provavelmente, o efeito de autoaceleração que ocorre no experimento A7 ($F_{DVB}=80\%$), devido à possível formação de microgel e aprisionamento de radicais, ocorre também em temperaturas acima de 80°C. Sendo assim, também foram realizadas simulações com mudança no valor de k_{tc} para temperaturas acima de 80°C.

As comparações entre simulações com e sem mudança de k_{tc} , com os dados experimentais de conversão das reações T estão apresentadas na Figura 52.

Figura 52- Comparações entre simulações de conversão com e sem variação de k_{tc} para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.

Em temperaturas inferiores a 80°C, o valor de k_{tc} apresentado na Tabela 12 faz previsões satisfatórias de conversão, porém, acima de 80°C não existe concordância entre as previsões do modelo e os dados experimentais.

É possível notar na Figura 52, que uma diminuição no parâmetro de terminação causa um aumento nas taxa de polimerização e, conseqüentemente, nas previsões de conversão.

Essa diminuição é diretamente proporcional à quantidade de DVB incluída no sistema: os experimentos com 35% de DVB melhor se aproximam dos dados experimentais com uma diminuição de 50% de k_{tc} ; os experimentos com 50% de DVB com uma diminuição de 55%; e os experimentos com 80% de DVB com uma diminuição de 75% no valor do parâmetro de terminação apresentado na Tabela 12.

Ao considerar o parâmetro de terminação constante, em temperaturas acima de 80°C, existe uma discrepância muito acentuada entre os dados experimentais e as simulações. Essa discrepância amplia-se à medida que se aumenta a concentração de DVB. Provavelmente isto está associado ao mecanismo de formação de microgéis (formação de estruturas altamente emaranhadas), os quais tem maior incidência em meios com maior concentração de DVB.

A Figura 53 apresenta as simulações para a concentração de PDB's dos experimentos realizados em função da temperatura.

Verifica-se que uma diminuição no parâmetro de terminação também causa uma diminuição na concentração de PDB's. E isso traz uma maior aproximação entre as previsões e os dados experimentais de concentração de PDB's.

Isto ocorre pois, diminuindo-se a taxa de terminação, tem uma maior concentração de radicais no meio, logo, tem-se mais possibilidades de consumo de PDB's contidas nas cadeias.

Existe certa diferença entre os dados experimentais e as simulações de PDBs para as condições com 35% de DVB, essa diferença vai diminuindo à medida que se aumenta a concentração de DVB. Isto pode estar associado a variações nas medidas experimentais, pois nas condições com menor concentração de DVB a concentração de PDB's é baixa, e mais suscetível a este tipo de erro.

Uma redução contínua do k_{tc} com um aumento da temperatura melhoraria os ajustes para menores concentrações de DVB.

Figura 53- Comparações entre simulações de concentração de PDB's com e sem variação de *ktc* para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.

As Figuras 54 e 55 apresentam as simulações de M_w e polidispersidade respectivamente.

Uma diminuição no parâmetro de terminação implica em maiores valores de M_w e polidispersidade. Provavelmente isto é uma consequência do aumento da concentração de radicais, aliada ao aumento de temperatura.

Um aumento da temperatura aumenta o parâmetro de ligação cruzada, que é um grande responsável pelo aumento da massa molecular. Talvez esse efeito, juntamente com o aumento da concentração de radicais, seja o grande responsável pelo aumento da massa molecular e polidispersidade, mesmo quando a terminação por combinação é diminuída.

Para temperaturas abaixo de 80°C, o parâmetro ktc apresentado na Tabela 12, é o mais indicado para as simulações de M_w e polidispersidade, pois se tem um bom ajuste entre dados experimentais e simulações.

Observando-se as simulações de M_w e polidispersidade em temperaturas acima de 80°C, torna-se evidente que as taxas de terminação sofrem uma diminuição acentuada nestas condições. Pois, acima de 80°C, quando comparadas as simulações de M_w e polidispersidade realizadas com uma diminuição de ktc às simulações realizadas com 100% de ktc , os comportamentos são diferentes e as simulações com diminuição de ktc se ajustam melhor aos dados experimentais.

Figura 54- Comparações entre simulações de Mw com e sem variação de *ktc* para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.

Figura 55- Comparações entre simulações de polidispersidade com e sem variação de k_{tc} para os experimentos realizados em função da temperatura para concentrações iniciais de DVB de 35, 50 e 80%.

Observando-se as simulações apresentadas nas Figuras 52-55, nota-se que as simulações nas quais os valores do parâmetro de terminação foram diminuídos, em temperaturas acima de 80°C, se ajustam melhores aos dados experimentais do que quando os k_{tc} 's são considerados constantes.

Também é possível notar que, quanto maior a concentração inicial de DVB, menor é o valor de k_{tc} para se obter melhor ajuste. Esse é outro comportamento esperado pela hipótese do aprisionamento e compartimentalização de radicais: polímeros gerados em meios com maiores concentrações de DVB são estruturas com maior grau de emaranhamento e mais propensos à formação de microgéis.

5.3 Considerações Finais

Neste trabalho foram realizados estudos experimentais e de modelagem matemática para a copolimerização do estireno-divinilbenzeno em solução com baixas concentrações de monômeros, a fim de se aumentar as taxas das reações de ciclização e avaliar o efeito sobre as variáveis: conversão, concentração de PDBs, massa molecular média mássica e polidispersidade.

Com base nos resultados experimentais apresentados é possível concluir que a conversão de monômeros é afetada pela concentração inicial de DVB e pela concentração monomérica inicial. Essa influência é diretamente proporcional tanto para a concentração de DVB quanto para a concentração inicial de monômeros. A concentração de PDBs, Mw e a polidispersidade também são afetadas pela concentração de DVB e pela concentração da mistura monomérica inicial.

Também foi realizado um estudo com variação da temperatura, e conforme esperado todas as variáveis estudadas neste trabalho se mostraram sensíveis à variação de temperatura. As temperaturas estudadas nesta etapa estavam entre 60-90°C.

Para avaliar a influência das reações de ciclização e ligações cruzadas, foram desenvolvidos dois modelos matemáticos. Devido à diluição do sistema acreditava-se que as moléculas não cresceriam muito, desta forma, foi realizada uma abordagem através de balanço de massa para cada tamanho de polímero morto (Modelo A), porém este modelo não teve resultados razoáveis de Mw devido ao limite máximo de crescimento das cadeias poliméricas. Outro obstáculo foi o alto tempo de simulação desse modelo quando comparado ao tempo de simulação do Modelo B e erros no passo de integração do MATLAB. Sendo assim, uma segunda abordagem (Modelo B) tornou-se mais adequada para estudo e simulações desenvolvidas neste trabalho. Essa abordagem é baseada no trabalho de Aguiar (2013) e capaz de levar em conta todos os tamanhos possíveis de cadeias poliméricas, prevê a formação de gel no sistema e inclui as reações de ciclização intramoleculares. Pode-se concluir que, quando as reações de ciclização são incorporadas aos modelos, estes são capazes de prever melhores resultados de concentração de PDBs, Mw e polidispersidade. A conversão de monômeros mostrou-se pouco sensível à incorporação das reações de ciclização. Com base nos resultados apresentados nas simulações pode-se fazer a estimativa inicial de 130 s^{-1} na temperatura de 90°C para a ciclização de uma molécula com um radical de estireno conectada à uma dupla ligação do tipo *meta* através de 3 unidades monoméricas. O valor da constante de ciclização para os demais tamanhos foram calculados através da equação de Rolfes e Stepto.

Esse estudo possibilitou uma análise dos sistemas no qual o modelo matemático nos forneceu informações sobre situações que podem estar ocorrendo no sistema e ainda uma estimativa de constantes cinéticas de ciclização e ligações cruzadas.

6. Conclusões

Através dos estudos apresentados neste trabalho é possível chegar às seguintes conclusões:

- A copolimerização estireno-divinilbenzeno apresenta um grau elevado de complexidade em termos de modelagem matemática, devido às ligações cruzadas, reações de ciclização, formação de gel, etc;
- Com intuito de determinar a concentração de duplas ligações pendentes em meios diluídos foi utilizado o FTIR, na região do infravermelho médio e a curva de calibração foi realizada com polímeros de concentração de duplas ligações previamente determinadas por titulometria;
- As simulações nas quais são incluídos os mecanismos de ciclização são capazes de melhor prever a concentração de duplas ligações pendentes, Mw e polidispersidade, quando comparados aos modelos sem a inclusão destas;
- O Modelo A não foi muito adequado à representação desse sistema, devido ao seu alto tempo para as simulações e seus valores de Mw subestimados;
- Com base nas previsões do Modelo B pode-se fazer uma estimativa inicial de 130 s^{-1} para a constante de ciclização de uma molécula com um radical de estireno conectada a uma dupla ligação do tipo *meta* através de 3 unidades monoméricas. O valor da constante de ciclização para os demais tamanhos foram calculados através da equação de Rolfes e Stepto.
- Nas condições do experimento A7 e em temperaturas acima de 80°C das reações T, provavelmente existe a formação de microgel no sistema. Através da modelagem matemática foi possível inferir que ocorre um aumento na taxa de polimerização do sistema para essa condição. Neste trabalho a taxa foi atribuída à diminuição da constante de terminação.

7. Recomendações para trabalhos futuros

As seguintes recomendações são sugeridas para trabalhos futuros nesta área:

- Incluir na modelagem matemática a variação da reatividade dos radicais causada pelas reações de ciclização.
- Determinar uma forma de quantificar os ciclos, presentes nas redes poliméricas a fim de melhor validar o Método dos Caminhos;
- Realizar um estudo experimental para avaliar o efeito das reações de ciclização em diferentes solventes;
- Realizar reações sem a presença de monômeros, apenas com iniciador, com polímeros de massas moleculares e concentração de duplas ligações pendentes previamente conhecidas. Posteriormente, quantificar as PDB's, analisar seu consumo e a possível formação de gel no sistema.
- Realizar experimentos com maiores concentrações de DVB para melhor avaliar o efeito que foi observado no experimento A7 e em experimentos com temperaturas acima de 80°C abordados neste trabalho: um aumento significativo na taxa de polimerização quando comparado aos experimentos com menores concentrações de DVB;
- Desenvolver uma modelagem matemática, com variação do parâmetro de terminação em função da concentração de monômeros e DVB no meio;

Referências

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

AGUIAR, L.G.; GONÇALVES M.A.D.; PINTO, V.D.; DIAS R.C.S.; COSTA, M.R.P.F.N.; GIUDICI, R., Development of Cyclic Propagation Kinetics for Modeling the Nitroxide-mediated Radical Copolymerization of Styrene-Divinylbenzene. *Macromolecular Reaction Engineering*, v.8, 282-294, 2014.

ALISKE, M. A. Medidas de Espectroscopia no Infravermelho Médio para a Determinação do teor de Biodiesel em Óleo Diesel, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.

ANTONIETTI, M., ROSENAUER, C. Properties of Fractal Divinylbenzene Microgels. *Macromolecules*, v.24, 3434-3442, 1991.

ASUA, J. M. A New Model for Radical Desorption in Emulsion Polymerization. *Macromolecules*, v.36, p.6245-6251, 2003.

BARBOSA, C. C. R., CUNHA, J.W.S.D., TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B. A. Copolímeros Estireno-Divinilbenzeno Impregnados com Agentes Complexantes Organofosforados para Separação de Terras Raras. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez, 31-41, 1998.

BARBOSA, L.C.A., Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos, Ed. UFV, 2007.

BLAYLOCK, A. 2010. Enhanced efficiency fertilizers. Colorado State University soil fertility lecture, 10-20-2010. Agrium Advanced Technologies, Loveland, CO.

CAROTHERS, W.H.; Polymers and polyfunctionality. Transations Faraday Society, v.32, 39-49, 1936.

CASTANHARO, J. A.; MELLO, L. I.; MARIA, L. C. S.; COSTA, M. A. S.; SILVA, M. R.; OLIVEIRA, M. G. Preparação e Caracterização de Microesferas Poliméricas Magnéticas à Base de Estireno, Divinilbenzeno e Acetato de Vinila. *Polímeros*, v.22, n. 3, p. 303-309, 2012.

CHENEY, L. V. E., KELLEY, E. J., Unsaturation of Synthetic Rubberlike Materials, *Ind. Eng. Chem.*, v.34, 1323, 1942.

DOGAN B.; CATAK S.; SPEYBROECK V.V.; WAROQUIER M.; AVIYENTE V.; Free radical polymerization of ethyl methacrylate and ethyl α -hydroxy methacrylate: A computational approach to the propagation kinetics, *Polymer*, v.53, 3211-3219, 2012.

DUSEK, K. SPEVACEK, J, Cyclization in vinyl-divinyl copolymerization, *Polymer*, v.21, 750, 1980.

FABER, K.; Biotransformations in Organic Chemistry: A Textbook, 3rd Edition, Springer Produktions-Gesellschaft, Berlin, 1997.

FERNANDES, F. A.N. e LONA, L. M. F. Introdução à Modelagem de Sistemas de Polimerização. 1º Edição, Ed. Booklink, 2004.

FLORY, P. J, Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation1, *J. Am. Chem. Soc*, v.63, 3083, 1941.

FLORY, P. J, Viscosities of polyester solutions. Application of the melt viscosity-Molecular weight relationship to solutions, *J. Phys. Chem*, v.46, 132, 1942.

FUNKE, W.; OKAY, O.; JOOS- MULLER, B.; Microgels-Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure. *Advances in Polymer Science*, v. 136, 139-234, 1998.

GONÇALVES, M. A. D. Synthesis and Properties of Products of Radical Polymerization of Multivinyl Monomers. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, Portugal, 2014.

GONÇALVES, M. A. D. TRIGO, I. M. R. DIAS, R. C. S. COSTA, M. R. P. F. N., Kinetic Modeling of the Molecular Architecture of Cross-Linked Copolymers Synthesized by Controlled Radical Polymerization Techniques, *Macromol. Symp.*, 291, 239, 2010.

GONÇALVES, M. A. D.; PINTO, V. D.; DIAS, R. C. S.; RUI, M.; AGUIAR, L.G.; GIUDICI, R. Gel Formation in Aqueous Suspension Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene/Divinylbenze. *Macromol. React. Eng.* v. 7, 155–175, 2013.

GONÇALVES, M.C. Estudo Experimental da Polimerização Via Radical Livre Controlada em Presença de Radicais Nitróxido (NMRP). Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

HAMZEHLU, S.; REYES, Y.; LEIZA, J. A New Insight into the formation or Polymer Networks: A kinetic Monte Carlo Simulation of the Cross-Linking Polymerization of S/DVB, *Macromolecules*, v.46, 9064-9073, 2013.

HECKER, M., Experimentelle Untersuchungen und Monte-Carlo-Simulation netzwerkbildender Copolymerisationen., Tese de doutorado, Fortschritte der Polymerisationstechnik II (H.U. Moritz ed.) Wissenschaft & Technik Verlag Berlin, Alemanha, 2000.

HERNANDÉZ-ORTIZ, J. C. H. Modelación de la cinética de copolimerización controlada con agentes tipo nitróxido (NMRP) de monômeros vinílicos/divinílicos, Dissertação de mestrado, UNAM, México, 2008.

HILD, G.; OKASHA, R. Kinectic investigation of the free radical crosslinking copolymerization in the pre-gel state, Styrene/*m-p*-divinylbenzene systems. *Makromol. Chem.*, v.186, 93-110, 1985.

KRYVEN, I.; BERKENBOS, A.; MELO, P.; KIM, D.M.; Iedema, P.D. Modeling Crosslinking Polymerization in Batch and Continuous Reactors. *Macromol. React. Eng.*, v.7, p. 205-2020, 2013.

KUN, K.A.; KUNIN, R. Macroreticular resins: III. Formation of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers. *Journal of Polymer Science Part. A*. v.6, 2689-2701, 1968.

LEE, T. S., KOLTHOFF, I. M., MAIRS, M. A., Determination of unsaturation of synthetic and natural rubbers by means of iodine monochloride, *J. Polym. Sci.*, v.3, 66, 1948.

MAUNSKY, J.; KLABAN, J.; DUSEK, K. Vinyl-Divinyl Copolymerization: Copolymerization and Network Formation from Styrene and p- and m-Divinylbenzene. *J. Macromol. Sci. Chem. A*, v.5, 1071-1085, 1971.

MIN, K.; GAO, H.; MATYJASZEWSKI K. Use of ascorbic acid as reducing agent for synthesis of well-defined polymers by ARGET ATRP. *Macromolecules*, v. 40, 1789-1791, 2007.

NEVES, M. A. F.S., DIAS, M. L., COUTINHO, F.M.B. Copolímeros Estireno-Divinilbenzeno para aplicação em Cromatografia de Exclusão por Tamanho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/Set, 71-77, 1997.

NIKITIN, A. N.; WULKOW, M.; SCHUTTE, C., Modeling of Free Radical Styrene/Divinylbenzene Copolymerization with the Numerical Fractionation Technique, *Macromolecular Theory and Simulations*, v.22, 475-489, 2013.

NOPPAKUNDILOGRAT, S., PHEATCHARAT, N., KIATKAMJORNWORNG, S. Multilayer-Coated NPK Compound Fertilizer Hydrogel with Controlled Nutrient Release and Water Absorbency. *Journal of Applied Polymer Science*. DOI: 10.1002/APP.41249, 2015.

OLIVEIRA, P.C.; ALVES, G.M.; CASTRO, H. F. Síntese do Butirato de N-butila Empregando Lipase Microbiana Imobilizada em Copolímero De Estireno-Divinilbenzeno. *Química Nova*, v.23, 632-636, 2000.

PEPPAS N., Leobandung W., Ichikawa, H., Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutic.* v. 50, 27-46, 2000.

SCOTT, A. J.; NABIFAR, A.; HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. C.; MCMANUS, N. T.; VIVALDO-LIMA, E.; PENLIDIS, A. Crosslinking nitroxide-mediated radical copolymerization of styrene with divinylbenzene. *European Polymer Journal*, v.51, 87-111, 2014.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SOPER, B.; HAWARD, E.F.T.; WHITE, E.F.T.. Intramolecular Cyclization of styrene -p- divinylbenzene copolymers . *Journal of Polymer Science part A*, v.10 , 9, 2545-2564, 1972.

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

STOREY B.T. Copolymerization of Styrene and p-divinylbenzene. Initial rates em gel points. *J. Polym. Sci.A*, v.3, 265-282, 1965.

STRIEGEL, A.M., YAU W. W., KIRKLAND, J. J., BLY, D. D. *Size-Exclusion Liquid Chromatography- Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*. Wiley.2 Ed..2009.

TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Síntese e Caracterização de Copolímeros Estireno e Divinilbenzeno Clorometilados. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, 267-273 , 2004.

TEYMOUR, F. CAMPBELL, J. D., Analysis of the dynamics of gelation in polymerization reactors using the " numerical fractionation" technique, *Macromolecules*, v.27, 2460, 1994.

WALLING C. Gel Formation in Addition Polymerization. J. Am. Chem. Soc., v. 67, 441-447, 1945.

WANG, X., UCHIYAMA, S. State of the Art in Biosensors-General Aspects. Intech. Chapter 3, p.67-86, 2013.

ZHU, S. HAMIELEC, A. E. Chain-length-dependent termination for free radical polymerization, Macromolecules, v.22, 3093, 1989.

ZHU, S.; TIAN, Y.; HAMIELEC, A. E. Radical Trapping in Free-Radical Polymerization, Macromolecules, v.23, 1144-1150, 1990.

ZIMM B. H.; PRICE F.P.; BIANCHI, J.P. Dilute Gelling Systems Divinylbenzene-Styrene Copolymers. J. Phys. Chem, v. 62, 979, 1958.