



MODELAGEM ESTOCÁSTICA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS  
COPOLIMÉRICOS COM MICROESTRUTURA CONTROLADA EM REATORES  
CONTÍNUOS

Tiago Silva Miranda Lemos

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro

Abril de 2014

MODELAGEM ESTOCÁSTICA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS  
COPOLIMÉRICOS COM MICROESTRUTURA CONTROLADA EM REATORES  
CONTÍNUOS

Tiago Silva Miranda Lemos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

---

Prof. Charles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

---

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2014

Lemos, Tiago Silva Miranda

Modelagem Estocástica da Formação de Produtos Copoliméricos de Microestrutura Controlada em Reatores Contínuos / Tiago Silva Miranda Lemos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

X, 223 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 213-223.

1. Microestrutura de copolímeros. 2. Copolímeros do tipo gradiente. 3. Métodos de Monte Carlo. 4. Reatores contínuos. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM ESTOCÁSTICA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS  
COPOLIMÉRICOS COM MICROESTRUTURA CONTROLADA EM REATORES  
CONTÍNUOS

Tiago Silva Miranda Lemos

Abril/2014

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

O conhecimento da microestrutura de um material polimérico é de grande interesse industrial, pois dela derivam todas as propriedades macroscópicas que definem a aplicabilidade do material. Neste trabalho, sistemas de copolimerização são modelados estocasticamente pela utilização do algoritmo de Gillespie, para determinação da evolução temporal da microestrutura dos produtos copoliméricos com arquitetura linear de cadeia, com ênfase nos copolímeros do tipo gradiente. Técnicas para simulação dos processos realizados em reatores contínuos são apresentadas. São modelados os processos em reatores do tipo tanque agitado sob efeito de máxima micromistura, através do acoplamento de um módulo determinístico à simulação estocástica, para tratamento das correntes convectivas. Os processos em reatores com efeitos de macromistura qualquer, sob efeito de micromistura de segregação completa, são modelados com auxílio da discretização da distribuição de tempos de residência e convolução de simulações estocásticas em batelada. A microestrutura é analisada em relação ao arranjo das sequências méricas e novas propriedades microestruturais são apresentadas. Uma delas, o tamanho médio de segmento com posição normalizada por segmento, parece ser mais adequada para representação da sequência mérica do sistema polimérico.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STOCHASTIC MODELING OF COPOLYMER PRODUCTS FORMATION WITH  
CONTROLLED MICROSTRUCTURE IN CONTINUOUS REACTORS

Tiago Silva Miranda Lemos

April/2014

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

The knowledge of the microstructure of a polymer material is of great industrial interest, because all macroscopic properties that define the final applicability of the material derive from the microstructure. In this work, copolymerization systems are modeled stochastically with the Gillespie algorithm for determination of the temporal evolution of the microstructure of the products with linear chain architecture, with emphasis, on the gradient copolymers. Techniques for simulation of continuous processes are presented. Processes are modeled under maximum micromixing effect, by coupling a deterministic module to the stochastic simulation for treatment of convective currents. Processes that are subject to micromixing effects under complete segregation are described through discretization of the residence time distribution and convolution of batch stochastic simulations. The microstructure is analyzed with respect to the arrangement of “mer” sequences and new microstructural properties are presented. One of them, the average length of segment with normalized segment position, seems more appropriate to represent the “mer” sequence of the polymer system.

*“E basta contar compassos  
e basta contar consigo  
que a chama não tem pavio”*

Márcio Borges

Aos meus pais, Graça e Éder.

# Agradecimentos

Aos meus orientadores, José Carlos Pinto e Príamo Melo, pelo aprendizado, pela dedicação e pela referência profissional e ética.

A todos os professores que contribuíram para minha formação, em especial aos professores Frederico Tavares e Tito Lívio, e aos funcionários do Programa, principalmente à Vera, Luciana, Rosana e Arthur, que sempre me ajudaram de forma muito solícita.

À Nina, companheira nesses tempos, que me ajudou sempre que possível e que se deixou ser ajudada.

À Tia Val, porto seguro nos meus planos e perspectivas.

À grande amiga Viviane Teixeira.

À professora Clarissa Oliveira da Silva, maior incentivadora para que eu prosseguisse meus estudos em nível de pós-graduação.

À Carmem, pelo sorriso e pelo café de todos os dias.

Aos amigos Cauê Torres, Yunier Basabe, Victor Lopes, Daniel Porfírio, Pedro Alijó, Felipe Arantes, André Ribeiro e João Francisco Mendes.

À COPPE/UFRJ, pela contribuição para minha formação profissional, mostrando-me diariamente exemplos de seriedade, competência e responsabilidade.

À Rural e às Minas Gerais, meus amores.

# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 – Revisão Teórica: Polímeros e Suas Microestruturas.....</b>	<b>4</b>
1.1 <i>Polímeros e mecanismos de polimerização .....</i>	4
1.2 <i>As distribuições de propriedades dos polímeros .....</i>	6
1.2.1 <i>A distribuição de tamanhos de cadeia .....</i>	6
1.2.2 <i>A distribuição de composições químicas e a distribuição de sequências             méricas .....</i>	10
1.3 <i>Técnicas de polimerização radicalar viva/controlada .....</i>	14
1.4 <i>Copolímeros do tipo gradiente .....</i>	19
1.5 <i>A importância do processo contínuo .....</i>	21
<b>Capítulo 2 – Revisão Teórica: Modelagem Matemática de Sistemas de Polimerização .....</b>	<b>23</b>
2.1 <i>Mecanismos cinéticos de copolimerizações radicalares controlada.....</i>	23
2.2 <i>Modelagem determinística.....</i>	25
2.3 <i>Modelagem estocástica.....</i>	34
2.3.1 <i>A equação mestra.....</i>	43
2.3.2 <i>O algoritmo de Gillespie .....</i>	45
2.3.3 <i>O algoritmo <math>\tau</math>-leaping .....</i>	49
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>51</b>
3.1 <i>Microestrutura de sistemas poliméricos.....</i>	51
3.2 <i>Copolímeros do tipo gradiente .....</i>	53
3.2.1 <i>Estudos experimentais.....</i>	56
3.2.1 <i>Estudos teóricos .....</i>	57
3.3 <i>Lacuna científica e justificativa.....</i>	60



<b>Capítulo 4 – Metodologia .....</b>	<b>62</b>
4.1 <i>Material utilizado .....</i>	62
4.2 <i>Estratégia de modelagem.....</i>	62
4.3 <i>Implementação do algoritmo de Gillespie .....</i>	63
4.4 <i>Implementação do método para sistemas de polimerização .....</i>	64
4.4.1 <i>Homopolimerização radicalar livre.....</i>	64
4.4.2 <i>Homopolimerização radicalar controlada .....</i>	66
4.4.3 <i>Extensão para as copolimerizações .....</i>	67
4.5 <i>Extensão para sistemas contínuos .....</i>	74
4.5.1 <i>CSTR com máxima micromistura.....</i>	75
4.5.2 <i>Modo de micromistura completamente segregado .....</i>	78
4.5.2.1 <i>Aplicação a um tanque de mistura .....</i>	84
4.5.2.2 <i>Aplicação a um reator tubular .....</i>	87
4.6 <i>Medidas representativas da distribuição de sequências méricas.....</i>	92
<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussão .....</b>	<b>95</b>
5.1 <i>Implementação do algoritmo de Gillespie - OREGONATOR .....</i>	95
5.2 <i>Implementação para sistemas poliméricos – homopolimerização radicalar livre .....</i>	101
5.3 <i>Homopolimerização radicalar controlada .....</i>	106
5.3.1 <i>O caso do iniciador insuficiente .....</i>	112
5.4 <i>Extensão para as copolimerizações.....</i>	116
5.4.1 <i>Efeito da iniciação lenta .....</i>	125
5.4.2 <i>Reprodução de diferentes tipos de copolímeros .....</i>	129
5.5 <i>Simulações de reatores contínuos – CSTR de máxima micromistura .....</i>	135
5.6 <i>Sistemas completamente segregados .....</i>	139
5.6.1 <i>O efeito da discretização da DTR .....</i>	146
5.6.2 <i>O efeito do volume amostral .....</i>	150
5.7 <i>Medidas representativas de sequência mérica .....</i>	152
5.7.1 <i>Sistema de caráter vivo bem estabelecido .....</i>	153
5.7.2 <i>Copolimerização de estireno com alfa-metil-estireno - DE ARAÚJO (2010, 2013) .....</i>	165

<b>Capítulo 6 – Conclusão e Sugestões .....</b>	<b>176</b>
6.1 <i>Conclusões</i> .....	176
6.2 <i>Sugestões para pesquisas futuras</i> .....	178
<b>Anexo 1 – Implementação do algoritmo de Gillespie - OREGONATOR .....</b>	<b>180</b>
<b>Anexo 2 – Fragmento do algoritmo de Gillespie aplicado a uma copolimerização radicalar controlada .....</b>	<b>184</b>
<b>Anexo 3 – Simulação estocástica de um CSTR de máxima micromistura .....</b>	<b>205</b>
<b>Anexo 4 – Determinação dos tempos de batelada para simulação de sistema contínuo perfeitamente segregado .....</b>	<b>208</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>213</b>

# Introdução

Por sua alta potencialidade, materiais poliméricos são diretamente responsáveis por grandes avanços científicos e tecnológicos ocorridos no último século, o que justifica a dependência que a sociedade possui em relação a esses materiais. No âmbito da indústria moderna, é crescente a utilização de materiais especializados, com propriedades projetadas para exercerem funções bem definidas. Nesse contexto, os copolímeros do tipo gradiente, aqueles que exibem mudança gradativa da composição ao longo das cadeias poliméricas, surgem como materiais promissores, por mesclarem, de modo único, propriedades fornecidas por dois tipos de materiais poliméricos (ODIAN, 2004, NICOLAS *et al.*, 2013).

Materiais poliméricos são constituídos por uma mistura de cadeias poliméricas. Estas cadeias são diferentes quanto ao tamanho, caracterizado pela quantidade de meros que possuem. A depender das características dos grupos funcionais que os monômeros possuem, as cadeias poliméricas podem formar estruturas ramificadas, diferindo quanto aos locais de conexão dos ramos, quanto à distância entre um ramo e outro e quanto ao tamanho dos diferentes ramos. Para o caso de copolimerizações, as várias cadeias apresentam diferentes composições químicas e diferentes arranjos de meros. Assim, existe uma virtual infinidade de estruturas que podem compor um sistema polimérico e cada uma das propriedades microestruturais é caracterizada por uma distribuição (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007).

Exatamente por essa riqueza microestrutural, materiais poliméricos constituídos pelas mesmas unidades de repetição podem apresentar grandes discrepâncias em relação a suas propriedades físico-químicas, explicadas pela diferença nas distribuições de suas propriedades, por sua vez geradas pelas diferenças no processo de polimerização, como, entre outros fatores relevantes, a técnica de polimerização utilizada, as condições termodinâmicas do meio reacional, as quantidades de reagentes e o tipo de reator utilizado.

Nesse contexto, a modelagem matemática, a otimização e o controle dos processos de produção de produtos poliméricos assumem primordial importância, pois permitem a obtenção das distribuições das propriedades estruturais que caracterizam os

materiais poliméricos, resultando na possibilidade de manipulação e projeto de produtos adequados às especificações de uso final (ASUA, 2007).

Porém, a obtenção das distribuições das propriedades dos polímeros, justamente por causa riqueza estrutural e conformacional que esses sistemas apresentam, não é trivial. Os métodos clássicos, fortemente estabelecidos em várias áreas da Química e da Engenharia, de resolução das equações de taxa de reação, obtidas a partir de balanços de massa (escritos para cada uma das espécies químicas), balanços de energia e de quantidade de movimentos, padecem perante o grande número de equações. Alternativas de redução de ordem, como, por exemplo, o Método dos Momentos, mostram-se bastante úteis para caracterização das propriedades, mas admitem soluções reduzidas e não isentas de ambiguidade, quando há interesse de representação da microestrutura do sistema. Nesse contexto, os métodos estocásticos de modelagem, aqueles que fazem uso da Teoria das Probabilidades e da consideração da aleatoriedade intrínseca que os sistemas reacionais apresentam, mostram-se úteis, pois são capazes de fornecer informações sobre a microestrutura das cadeias, com possibilidade de reprodução das distribuições das propriedades dos sistemas estudados, como, por exemplo, a Distribuição de Tamanhos de Cadeias – DTC, a Distribuição de Ramos, a Distribuição de Composições Químicas – DCQ, e as Distribuições de Sequências Méricas (TOBITA, 1993, WANG & BROADBELT, 2009a, MEIMAROGLOU *et al.*, 2011).

Neste contexto, este trabalho possui dois objetivos principais. O primeiro consiste na construção de modelos que simulam a cinética da produção de copolímeros com microestrutura bem definida em reatores contínuos, com ênfase nos casos dos copolímeros do tipo gradiente, fornecendo as distribuições de propriedades estruturais necessárias para a representação desses sistemas. O segundo objetivo consiste no estudo e desenvolvimento de propriedades teóricas capazes de descrever a microestrutura dos sistemas copoliméricos. A literatura ainda é incipiente em respeito à definição de propriedades que descrevam essas microestruturas, talvez por não existir ainda propriedade experimental que represente esses sistemas.

Uma breve revisão sobre os sistemas poliméricos e suas microestruturas, as distribuições de tamanhos de cadeia e de composições e as distribuições de meros ao longo da cadeia são apresentadas no Capítulo 1. Também são apresentadas, nesse capítulo, as técnicas de polimerização radicalar viva/controlada, que possibilitam a produção de materiais poliméricos com microestrutura bem definida, assim como os

copolímeros do tipo gradiente. O capítulo se encerra com uma rápida exposição acerca da importância dos processos contínuos para a engenharia de polimerização.

No Capítulo 2, a abordagem estocástica de modelagem de sistemas poliméricos, utilizada neste trabalho, é justificada através de demonstrações matemáticas de tópicos relacionados à modelagem da cinética de sistemas de polimerização, tanto à maneira clássica determinística, fazendo-se uso das Técnicas de Momentos, quanto de forma estocástica, com o uso do algoritmo de Gillespie (GILLESPIE, 1976). Inicia-se apresentando o problema do balanço populacional e sua resolução clássica, baseada na realização dos balanços de massa para cada uma das espécies e na resolução do sistema de equações diferenciais resultante. Posteriormente, são mostradas algumas técnicas estocásticas de modelagem e simulação de sistemas reacionais em batelada, como a Equação Mestra (CME – *Chemical Master Equation*) e o algoritmo de Gillespie ou de Simulação Estocástica (SSA – *Stochastic Simulation Algorithm*).

A realização do presente trabalho é justificada no Capítulo 3, em que é apresentado o estado da arte da modelagem e simulação dos sistemas de polimerização que envolve a produção de copolímeros com estrutura bem definida.

O Capítulo 4 apresenta a metodologia utilizada no trabalho. São apresentados o desenvolvimento das implementações do algoritmo de Gillespie, a estratégia para armazenamento das microestruturas poliméricas do sistema, bem como os métodos desenvolvidos para extensão do algoritmo de Gillespie a reatores com operação contínua. Duas técnicas foram desenvolvidas para simulação estocástica dos sistemas contínuos: uma para tanques de mistura com modo de micromistura máxima e outra para reatores sob efeito qualquer de macromistura com modo de micromistura completamente segregado. Ainda são mostradas, nesse capítulo, propriedades de caracterização da microestrutura do polímero quanto ao arranjo de sequências méricas.

Os principais resultados obtidos no trabalho são mostrados no Capítulo 5. Esses resultados consistem em simulações estocásticas para os sistemas modelados. Devido à natureza dos modelos estocásticos, simulações são comparadas, para fins de validação, ora com análogos determinísticos, obtidos pela resolução das equações de balanço de massa, ora com o comportamento clássico esperado para o sistema simulado. Discussões são realizadas sobre cada uma dessas simulações. Finalmente, são apontadas no Capítulo 6 as conclusões do trabalho e sugestões para futuras pesquisas.

# Capítulo 1 – Revisão Teórica:

## Polímeros e Suas Microestruturas

Apresentam-se neste capítulo alguns conceitos básicos sobre os materiais poliméricos e as distribuições das suas propriedades estruturais, com ênfase dada ao caso das copolimerizações. Os copolímeros do tipo gradiente são apresentados, bem como as técnicas de polimerização radicalar controlada, que tornam possível a produção de cadeias poliméricas com microestrutura bem definida.

### *1.1 Polímeros e mecanismos de polimerização*

Polímeros são moléculas de alta massa molar formadas pela união, através de ligações covalentes, de unidades menores, denominadas meros, que são oriundas de moléculas de baixa massa molar, os monômeros. Os polímeros podem ser formados a partir de uma única espécie monomérica ou de uma mistura delas, sendo classificados, respectivamente, como homopolímeros e copolímeros (ODIAN, 2004).

Um número extenso de processos de polimerização é conhecido, os quais geralmente encontram-se divididos de acordo com o mecanismo de polimerização em dois grandes grupos: polimerização em etapas e polimerização em cadeia.

Os processos de polimerização em etapas se caracterizam pelo crescimento da macromolécula através de reações entre grupos funcionais presentes nas espécies reagentes. Nesse tipo de polimerização, os monômeros são polifuncionais - minimamente bifuncionais - e os grupos funcionais residuais, presentes nas macromoléculas dos mais variados tamanhos, reagem formando cadeias maiores, como pode ser observado na Figura 1.1, que ilustra a síntese do Nylon - 6,6, poliamida resultante da polimerização em etapas do ácido adípico e da hexametilenodiamina (ASUA, 2007).



A depender da formação ou não de pequenas moléculas como subproduto das reações, as polimerizações podem ser classificadas como poliadição e policondensação. Na Tabela 1.1, abaixo, é mostrado um esboço dos diferentes tipos de polimerização.

Tabela 1.1: Ilustração dos diferentes tipos de polimerização.  $P_i$  denota uma cadeia polimérica de tamanho  $i$ ,  $M$  é o monômero e  $Q$  é o subproduto formado nas reações de policondensação.

	<b>Polimerização em cadeia</b>	<b>Polimerização em etapas</b>
<b>Poliadição</b>	$P_i + M \longrightarrow P_{i+1}$	$P_i + P_j \longrightarrow P_{i+j}$
<b>Policondensação</b>	$P_i + M \longrightarrow P_{i+1} + Q$	$P_i + P_j \longrightarrow P_{i+j} + Q$

## 1.2 As distribuições de propriedades dos polímeros

Processos de polimerização resultam em um produto constituído por uma mistura de cadeias poliméricas que apresentam diferentes configurações. Essas cadeias podem diferir em diversos aspectos estruturais e conformacionais.

### 1.2.1 A distribuição de tamanhos de cadeia

A diferença mais imediata entre as cadeias é o tamanho. O tamanho de uma cadeia é definido pela quantidade de unidades méricas que ela possui. Assim, um produto polimérico possui uma distribuição de tamanhos de cadeia (DTC), já que consiste em uma mistura de cadeias poliméricas de variados tamanhos. A DTC é uma propriedade que relaciona cada tamanho de cadeia  $i$  com a quantidade de cadeias de tamanho  $i$ ,  $P_i$ , presentes na mistura. A DTC também é frequentemente apresentada em base mássica, uma forma transformada que relaciona cada tamanho de cadeia  $i$  com a massa das cadeias de tamanho  $i$ ,  $W_i$  (SOARES *et al.*, 2007)

$$W_i = P_i \cdot i \cdot MM, \quad (1.1)$$



onde MM é a massa molar do mero, no caso de um homopolímero.

Outra maneira possível de representar as distribuições de tamanho de cadeia é por meio da Distribuição de Massas Molares, que também pode ser fornecida em base numérica ou mássica. Essa distribuição relaciona não o tamanho  $i$  da cadeia à quantidade (ou massa) das cadeias, mas a massa molar  $j$  à quantidade (ou massa) de cadeias que possui massa molar  $j$ .

$$P = P(i) \rightarrow P = P(j), \quad j = i \text{ MM}, \quad \text{no caso de um homopolímero} \quad (1.2)$$

A DTC pode ser determinada experimentalmente por meio de técnicas como Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) e Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) (BIESENBERGER & SEBASTIAN, 1983, ODIAN, 2004) e, geralmente, é apresentada em sua forma normalizada (Equações 1.3 a 1.6), o que faz com que a DTC forneça a relação entre os tamanhos  $i$  de cadeia e a fração das cadeias que possuem tamanho  $i$ . Isso gera a conveniência de poder realizar comparações entre as DTCs para sistemas poliméricos que possuem quantidades diferentes de cadeias poliméricas. Outra conveniência é que a DTC normalizada assume a forma, podendo ser tratada matematicamente como tal, de uma função densidade de probabilidade – *f.d.p.*. Assim, o tamanho de uma cadeia polimérica presente no sistema pode ser tratado como uma variável aleatória e a essa variável é vinculada uma probabilidade de ocorrência:

$$P_i^{\text{norm}} = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i}, \quad (1.3)$$

$$W_i^{\text{norm}} = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}. \quad (1.4)$$

Como geralmente ocorre com as funções densidade de probabilidade, as DTC são apresentadas em sua forma acumulada, o que pode também ser vantajoso, como será discutido adiante, chamada de função de distribuição acumulada – *f.d.a.*:

$$P_i^{ac,norm} = \sum_{j=1}^i P_j^{norm}, \quad (1.5)$$

$$W_i^{ac,norm} = \sum_{j=1}^i W_j^{norm}. \quad (1.6)$$

Para o caso em que os tamanhos de cadeia ou as massas molares são tratados como variáveis contínuas:

$$P_i^{ac,norm} = \int_0^i P_j^{norm} dj, \quad (1.7)$$

$$W_i^{ac,norm} = \int_0^i W_j^{norm} dj. \quad (1.8)$$

Existe uma distribuição de tamanhos de cadeia que, por ser encontrada com frequência considerável em diversos sistemas poliméricos, é denominada Distribuição mais Provável ou, ainda, Distribuição de Schulz-Flory (FLORY, 1953, PEEBLES JR., 1971, ODIAN, 2004), que possui a forma:

$$P_i = P_{tot} q^{i-1} (1-q), \quad (1.9)$$

sendo  $P_{tot}$  a quantidade total de cadeias e  $q$ , denominado probabilidade de propagação, um fator relacionado à propensão de crescimento das cadeias.

A determinação da DTC completa para um determinado sistema é, por vezes, custosa, por requerer a resolução de um grande número de equações de balanços de massa para várias espécies que nem sempre possuem solução analítica (RAY, 1972). Assim, a determinação tanto experimental quanto teórica de alguns momentos estatísticos dessa distribuição mostra-se útil como ferramenta de caracterização das DTCs (LAURENCE *et al.*, 1994, RAY, 1972). Por isso, é comum encontrar, ao invés da distribuição de tamanhos de cadeia para um dado sistema, representações que se utilizam dos momentos da distribuição. A massa molar média em base numérica ( $\bar{M}_n$ ) e o tamanho médio de cadeia em base numérica,  $\bar{j}_n$ , são definidos, respectivamente, como:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (1.10)$$

$$\bar{j}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iP_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i} \quad (1.11)$$

sendo  $N_i$ , o número das cadeias de tamanho  $i$ .

Essas médias podem também ser ponderadas pela massa das cadeias, sendo denominadas massa molar média em base mássica (ou ponderal),  $\bar{M}_w$ , e tamanho médio de cadeia em base mássica,  $\bar{j}_w$ :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}, \quad (1.12)$$

$$\bar{j}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iW_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}. \quad (1.13)$$

O índice de polidispersão, IPD, é uma medida da variância da distribuição de tamanhos de cadeia, sendo definido pelo quociente entre as duas médias anteriormente apresentadas:

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{j}_w}{\bar{j}_n} = 1 + \frac{\sigma^2}{\bar{j}_n^2}, \quad (1.14)$$

sendo que  $\sigma^2$  é a variância da distribuição de tamanhos de cadeia.

É importante salientar que, a despeito da existência de numerosas correlações entre essas medidas representativas e as propriedades finais dos produtos poliméricos, como pode ser visto na Equação 1.15 (GRADIN *et al.*, 1989)

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{K}{M_n}, \quad K = \text{constante}, \quad (1.15)$$

as medidas representativas, como  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$  e PDI, não caracterizam a DTC de forma unívoca. Ambiguidades podem existir, já que DTCs diferentes podem apresentar os mesmos primeiros momentos estatísticos. Assim, o conhecimento das distribuições completas é de grande valia para estudos de caracterização de propriedades dos polímeros.

### 1.2.2 A distribuição de composições químicas e a distribuição de sequências méricas

Para o caso de copolimerizações, diferenças entre as cadeias, além do tamanho, são geradas pelos diferentes arranjos das sequências dos meros na cadeia e pelas diferentes quantidades relativas (composição química) de cada tipo de mero nas cadeias.

A composição química de uma cadeia polimérica pode ser fornecida em termos da fração molar de um determinado tipo de mero a ser tomado como referência. Como sistemas copoliméricos apresentam uma mistura de cadeias poliméricas diferentes, esses sistemas apresentam, portanto, uma Distribuição de Composições Químicas (DCQ). A distribuição de composições para um dado sistema relaciona as composições químicas à quantidade ou fração de cadeias poliméricas que possuem determinada composição (ODIAN, 2004).

Como pode ser visto na Figura 1.3, a DCQ, assim como a DTC, consiste em um histograma que pode ser encarado como uma função densidade de probabilidade.

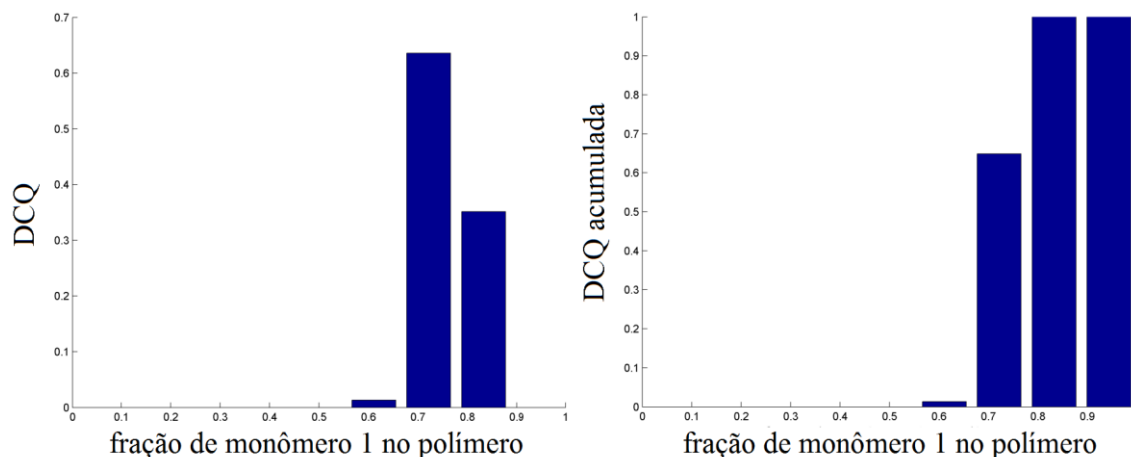


Figura 1.3: A distribuição de composições químicas.

Para o caso de copolimerizações em que duas espécies monoméricas estão envolvidas, faz-se necessária somente uma única DCQ, com referência a qualquer um dos monômeros, já que as frações são amarradas pelo balanço de massa:

$$x_a + x_b = 1. \quad (1.16)$$

Já para o caso em que são utilizados três (terpolimerizações) ou mais espécies monoméricas, a DCQ deve ser fornecida de forma unívoca pelas distribuições de composições de (n-1) espécies monoméricas de referência, sendo n o número total de espécies monoméricas que participam da copolimerização.

STOCKMAYER (1945) mostrou que, geralmente, as DCQs seguem uma distribuição gaussiana estreita, embora sejam mais amplas para polímeros de baixa massa molar. A DCQ fornece informações sobre as quantidades de cada um dos tipos de mero presentes nas cadeias poliméricas; porém, não fornece informações sobre a disposição desses meros ou, em outras palavras, sobre a sequência mérica das cadeias. Informações sobre o arranjo dos meros na cadeia também são importantes.

A sequência mérica é uma influente variável na definição das propriedades de produtos copoliméricos (ODIAN, 2004, HAMZEHLU *et al.*, 2012). A depender da sequência mérica, os polímeros podem ser classificados em vários tipos, como, por exemplo, aleatório, tipo bloco, alternado, tipo enxerto e tipo gradiente. Na Figura 1.4 são mostrados esboços de cada um desses tipos de sequência mérica.

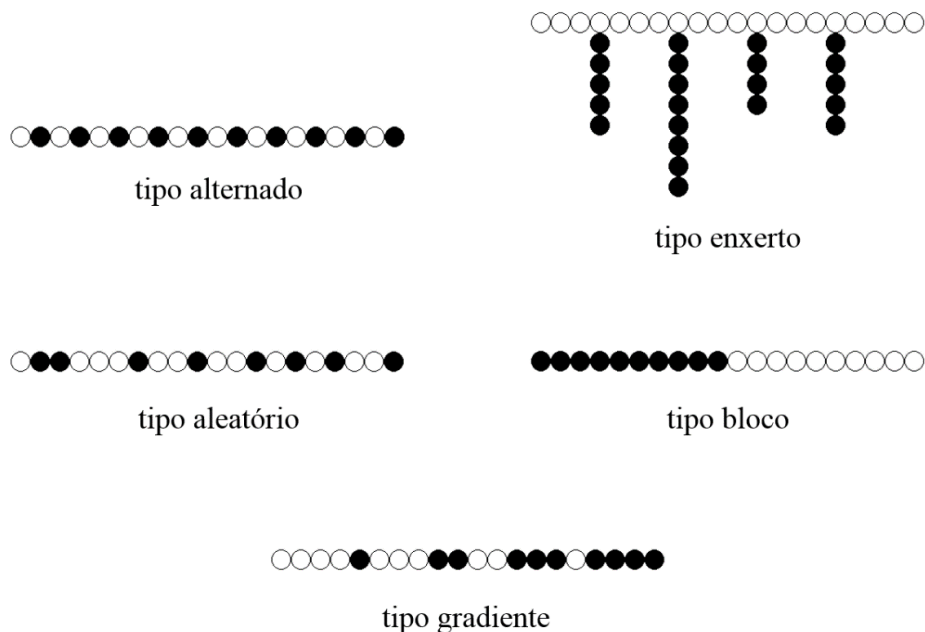


Figura 1.4: Principais tipos de copolímeros, quanto à sequência dos meros.

Os copolímeros do tipo aleatório são aqueles em que a sequência mérica não obedece nenhuma relação determinística. A probabilidade de um mero estar situado em determinada posição não depende da informação sabida *a priori* sobre os meros adjacentes, dependendo somente da composição química da cadeia. Esse tipo de polímero é obtido, por exemplo, através de processos radiculares em que os monômeros utilizados são quimicamente parecidos, de modo que os centros ativos da cadeia polimérica não possuem preferência química por um tipo de monômero ao outro. Um exemplo clássico é o da copolimerização do metacrilato de metila (MMA) com acrilato de butila (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007).

Os copolímeros do tipo bloco são geralmente produzidos por processos em semibatelada ou contínuos com vários reatores em série, sendo que primeiro ocorre a polimerização de somente um dos monômeros. Posteriormente, o comonômero é adicionado ao sistema e o segundo bloco é formado. Esse processo não pode ser realizado em polimerizações radiculares livres pelo fato de que os centros ativos (radicais livres) possuem tempo de vida muito baixo. Assim, a formação de copolímeros do tipo bloco é conduzida com catalisadores iônicos ou com processos de polimerização radicalar controlada, importante para a produção de copolímeros com cadeias bem definidas, apresentado adiante por causa da importância que possui para o presente trabalho. Um exemplo clássico da formação de copolímeros do tipo bloco é a

polimerização iônica do estireno com butadieno (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007, VAN STEENBERGE *et al.*, 2012).

Copolímeros do tipo alternado são aqueles em que os diferentes meros se alternam de forma imediata na cadeia, fazendo com que os meros de um tipo fiquem entre meros do tipo oposto. Eles podem ser produzidos em polimerizações radiculares em que os centros ativos formados com um tipo de mero têm maior afinidade química pelos monômeros do tipo oposto, como na copolimerização do estireno com anidrido maléico (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007). Contudo, esses polímeros são produzidos mais comumente em policondensações com monômeros bifuncionais.

Os copolímeros do tipo enxerto são compostos por uma longa cadeia linear de determinada composição e ramos, de composição diversa, distribuídos ao longo da cadeia. Esses copolímeros foram produzidos por via radicalar durante décadas, tendo usos principais como materiais resistentes a impactos, agentes compatibilizantes e emulsificantes. As técnicas de polimerização radicalar controladas fizeram com que o potencial desses materiais fosse expandido. Um exemplo de formação de copolímeros deste tipo é o processo de copolimerização via radicais livres do estireno/acrilonitrila e butadieno, que produz material com grande potencial de absorção de impactos (ASUA, 2007, BEERS *et al.*, 1998).

Por fim, os copolímeros do tipo gradiente são os que apresentam mudança gradual de composição ao longo das cadeias. Eles podem ser encarados como um caso intermediário entre os copolímeros do tipo aleatório e do tipo bloco: assim como os copolímeros do tipo bloco, copolímeros do tipo gradiente apresentam variação de composição química ao longo da cadeia, o que os difere dos copolímeros do tipo aleatório, onde a composição não apresenta correlação com a posição na cadeia polimérica (PAKULA & MATYJASZEWSKI, 1996). Contudo, a mudança de composição nos copolímeros do tipo gradiente ocorre de maneira gradual, ao longo de toda a cadeia, ou ao menos de uma parte relevante dela, diferentemente da variação brusca de composição que ocorre nos copolímeros do tipo bloco. Os materiais copoliméricos do tipo gradiente, assim como outros materiais de estrutura bem definidas, foram passíveis de produção a partir do desenvolvimento das Técnicas de Polimerização Radicalar Controlada (MATYJASZEWSKI *et al.*, 2000). Essas técnicas, assim como os copolímeros do tipo gradiente, serão mais bem abordadas nas seções que seguem.

Outras distribuições podem ser úteis, a depender das características estruturais e conformacionais que cada sistema polimérico particular apresenta. Por exemplo, no caso de polímeros que possuem arquitetura ramificada de cadeias, as propriedades de uso final dependem de como são os ramos e como eles se distribuem, podendo o polímero ser classificado como ramificado, do tipo pente, dendriforme (cuja forma se assemelha à de uma árvore), tipo estrela ou de rede, tal como esboçado na Figura 1.5 (ODIAN, 2004, ASUA, 2007). Para esses sistemas, a distribuição de frequências de ramos pode ser útil, assim como a distribuição de tamanhos de ramos.

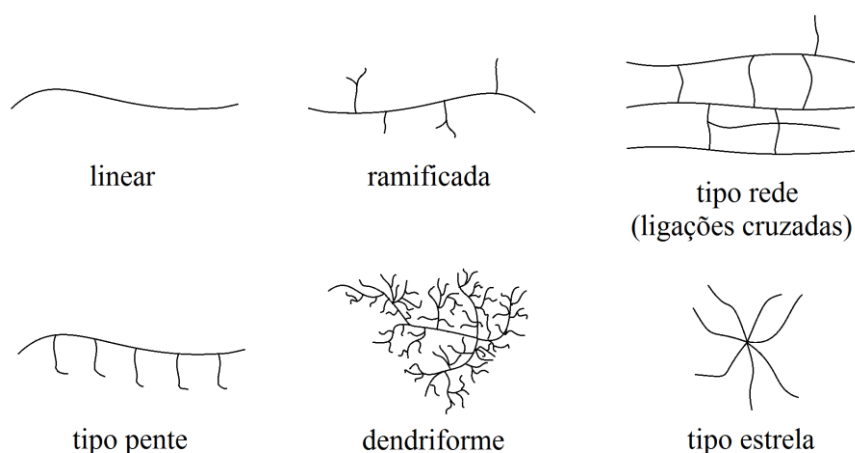


Figura 1.5: Classificação dos polímeros quanto à arquitetura das cadeias.

### *1.3 Técnicas de polimerização radicalar viva/controlada*

As propriedades de uso final dos polímeros são resultado de diversos fatores que envolvem o processo de polimerização e afetam as distribuições de propriedades estruturais do polímero. Nesse contexto, as técnicas de polimerização radicalar controlada desenvolvidas a partir da década de 1980 (OTSU & YOSHIDA, 1982) adquiriram especial importância, por oferecerem a possibilidade de produção de materiais poliméricos com microestrutura bem definida.

As polimerizações radicalares, aquelas que têm por princípio o crescimento das cadeias poliméricas através de reações em cadeia via radicais livres, têm papel primordial para a indústria polimérica, sendo responsáveis por 40% da produção mundial de resinas (ODIAN, 2004). O processo radicalar de polimerização mais



conhecido e desenvolvido é o de Polimerização Radicalar Livre. Neste tipo de polimerização, os radicais livres são gerados por reações químicas, geralmente cisões homolíticas, térmicas ou fotoquímicas, de ligações covalentes de uma espécie denominada iniciadora (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007). A etapa de *iniciação* consiste nas reações responsáveis, primeiramente, por gerar radicais livres a partir do iniciador e pela combinação das espécies radicalares com moléculas de monômeros, formando cadeias poliméricas de tamanho unitário.

Os radicais presentes na cadeia polimérica são denominados radicais poliméricos ou centros ativos e possuem alta atividade funcional, de modo que podem reagir e incorporar outras unidades monoméricas, fazendo com que a cadeia cresça em reações químicas chamadas de *propagação*, ou podem ser extintos, impedindo que a cadeia continue a crescer, através de reações de *terminação* ou de reações de *transferência de cadeia* (ASUA, 2007).

As reações de terminação ocorrem por meio do emparelhamento entre dois radicais poliméricos, resultando na perda dos radicais e da atividade funcional. Por não estarem mais aptas a crescer por meio de reações de propagação, as cadeias poliméricas são denominadas mortas. As reações de terminação são usualmente divididas em relação ao produto formado. Caso as cadeias poliméricas se unam em uma mesma molécula, a terminação é denominada por combinação; caso as cadeias percam seus radicais formando duas cadeias mortas, a terminação é chamada por desproporcionamento (ASUA, 2007). As reações de transferência de cadeia consistem na captura, de maneira irreversível, do radical polimérico por algum átomo fracamente ligado (geralmente um átomo de hidrogênio) do monômero ou de alguma outra molécula, do solvente ou de um agente de transferência de cadeia, CTA – do inglês, *chain-transfer agent* –, resultando em uma cadeia morta.

Os processos de polimerização radicalar livre possuem algumas vantagens em comparação a outros tipos de processos de polimerização, como, por exemplo, a facilidade de condução da polimerização em meio reacional com poucas restrições de operação, dada a menor sensibilidade às impurezas, e o possível emprego de grande variedade de monômeros. Por outro lado, o tempo de vida de um radical polimérico é muito curto em uma polimerização radicalar livre, frequentemente da ordem de segundos ou frações de segundos, frente ao tempo de processo (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007). O tempo de vida curto dos radicais faz com que diferentes cadeias em crescimento experimentem diferentes temperaturas, viscosidades, concentração de

monômeros e composição, gerando cadeias com propriedades estruturais muito diferentes (distribuições largas das propriedades). Isso traz inflexíveis limitações ao controle da microestrutura do produto formado, o que vai de encontro aos processos de produção em que é buscada a produção de uma microestrutura bem definida, como na produção de copolímeros do tipo bloco ou do tipo gradiente (NICOLAS *et al.*, 2013). A Tabela 1.2 mostra as etapas mais relevantes da polimerização livre.

Tabela 1.2: Etapas mais relevantes de uma Polimerização Radicalar Livre.

Etapa	Mecanismo Cinético
Iniciação	$I \xrightarrow{k_D} 2R$ $R + M \xrightarrow{k_i} P_1$
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$
Transferência de cadeia	$P_i + CTA \xrightarrow{k_{tr}} L_i + CTA\bullet$ $CTA\bullet + M \xrightarrow{k_i^{CTA}} P_1$
Terminação por combinação	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} L_{i+j}$
Terminação por desproporcionamento	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} L_i + L_j$

Nesse contexto, os Processos de Polimerização Radicalar Viva/Controlada assumem grande importância, por oferecerem capacidade de produção de resinas com propriedades projetadas e bem definidas. De um ponto de vista conceitual, as polimerizações vivas podem ser vistas como processos em cadeia que não estão sujeitos às etapas de terminação e transferência. Os únicos processos vivos conhecidos, desde o pioneiro trabalho de SZWARC (1956) até o início da década de 1980, eram os processos de Polimerização Iônica. Posteriormente, com os avanços das técnicas de síntese de macromoléculas, foram desenvolvidos processos radiculares de caráter vivo. Esses processos podem ser obtidos com a inibição das reações de terminação e transferência de cadeia por meio da adição ao sistema de polimerização de um componente químico, denominado agente de captura (NICOLAS *et al.*, 2013). O agente de captura estabelece um equilíbrio dinâmico entre as cadeias vivas, que possuem radical polimérico ativo, e cadeias chamadas *dormentes*, que diferem das cadeias mortas pela reversibilidade da reação, como pode ser visto na Equação 1.17:



Isto faz com que o tempo médio de vida de uma cadeia polimérica seja, não da ordem de segundos (ou frações de segundos) como na polimerização livre, mas, da ordem do tempo de residência, o que possibilita o controle do tamanho das cadeias, da topologia e da composição.

A etapa de ativação/desativação do radical faz com que a concentração de radicais poliméricos no sistema seja constantemente bastante baixa, o que altera a velocidade das reações de terminação, proporcionais, geralmente, ao quadrado da concentração de radicais poliméricos, que diminui de forma brusca. Assim, as reações de terminação e de transferência de cadeia, a despeito de se tornarem pouco relevantes, não são suprimidas, de modo que o processo não pode ser, com rigor, denominado de ‘vivo’, mas sim ‘controlado’ (CUNNINGHAM, 2002, BRAUNECKER & MATYJASZEWSKI, 2007). Várias tecnologias químicas foram desenvolvidas com o intuito de estabelecer sistemas vivos/controlados, sendo as principais a Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP – do inglês, Nitroxide-Mediated Polymerization), a Polimerização por Transferência Atômica Reversível (ATRP – do inglês, Atom Transfer Radical Polymerization) e a Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT – do inglês, Reversible Addition-Fragmentation Transfer) (FLORENZANO, 2008, NICOLAS *et al.*, 2013).

Na Polimerização Mediada por Nitróxido, o agente de captura é uma espécie radicalar aminoxila estável, sendo a mais utilizada a 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxila, também designada TEMPO. Esses nitróxidos reagem reversivelmente com radicais poliméricos formando as cadeias dormentes termolábeis, que sofrem clivagem para regenerar o radical ativo das cadeias poliméricas, como mostrado na Figura 1.6.

A NMP apresenta a desvantagem de poder ser utilizada apenas para a polimerização de algumas poucas classes monoméricas, como os monômeros estirênicos e alguns acrilatos e acrilamidas (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996a). Outra desvantagem é a necessidade de emprego de temperaturas muito altas, comparativamente a outras técnicas de polimerização, para que a clivagem das espécies não radicalares produza os radicais ativos.

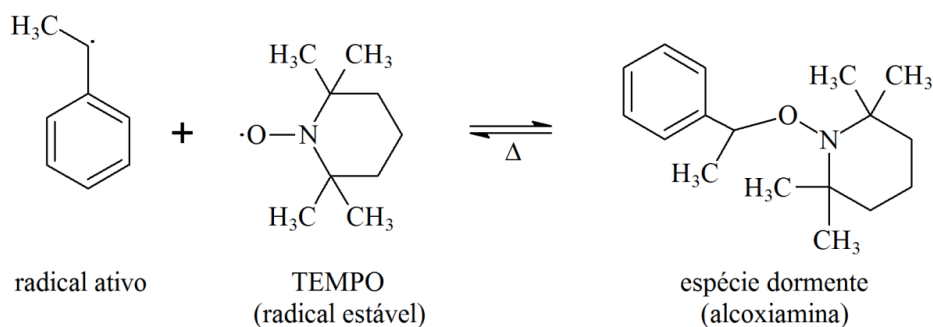


Figura 1.6: Etapa de ativação e desativação do radical polimérico pelo TEMPO ilustrando o mecanismo de equilíbrio de cadeias que ocorre na polimerização mediada por nitróxido.

A Polimerização por Transferência Atômica Reversível, ATRP, utiliza metais de transição, geralmente cobre ou ferro, como agentes de transferência. Nesse tipo de polimerização, comumente são utilizados haletos orgânicos derivados da espécie monomérica a ser polimerizada como iniciadores. O metal de transição reage de forma reversível com o iniciador/monômero, gerando a espécie radicalar, o cátion do metal e o ânion do haleto, conforme mostrado na Figura 1.7.

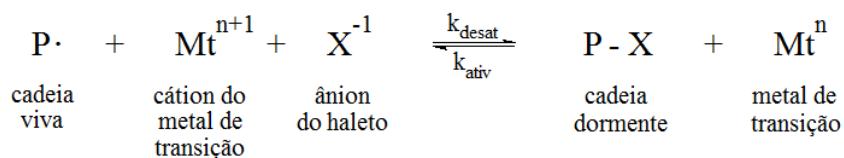


Figura 1.7: Mecanismo do equilíbrio de cadeias estabelecido em uma Polimerização por Transferência Atômica Reversível.

A principal vantagem do uso da ATRP é a grande variedade de espécies monoméricas que se submetem bem a este tipo de reação. A desvantagem é a necessidade de purificação do meio reacional após a reação, em virtude da grande quantidade de metal de transição presente. Outros fatores negativos são a alta sensibilidade ao oxigênio e a necessidade de realização em meio orgânico (FLORENZANO, 2008).

A Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação, RAFT, consiste em, na presença de um agente de captura orgânico, ocorrência de reações reversíveis de transferência de cadeia. O agente de captura nessa técnica é uma

substância orgânica com dupla ligação capaz de sofrer ataque pelo radical polimérico, sendo ditiobenzoatos bastante utilizados, merecendo destaque o ditiobenzoato de cumila. Esses agentes de captura são estruturas que possuem simetria e podem estabilizar radicais poliméricos e transferi-los para outras cadeias, como mostrado na Figura 1.8 (FLORENZANO, 2008).

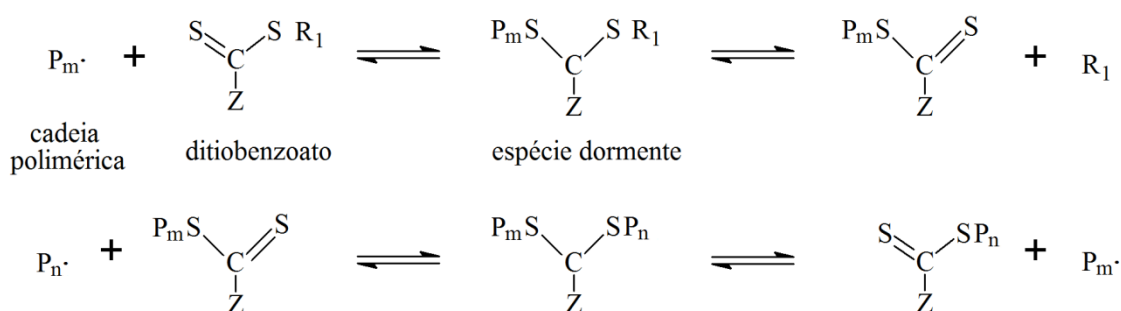


Figura 1.8: Etapas de estabilização de radicais poliméricos por meio de ditiobenzoatos. O substituinte Z é um importante grupo para a reação por afetar taxas dessas reações.

A técnica RAFT é a mais robusta das técnicas de polimerizações controladas, sendo exitosa em polimerizações envolvendo quase todos os monômeros susceptíveis à polimerização radicalar livre. Outra vantagem é o êxito da técnica em meio aquoso. As desvantagens são relativas ao emprego dos compostos “ditio”, que conferem toxicidade aos polímeros, fazendo-se necessários, para muitos dos processos, remoção de enxofre após a polimerização. Devem também ser citados o custo e a relativa dificuldade de obtenção comercial dos compostos sulfurados (FLORENZANO, 2008).

#### 1.4 Copolímeros do tipo gradiente

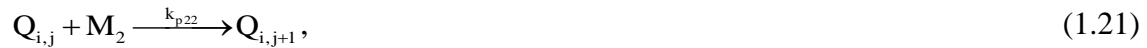
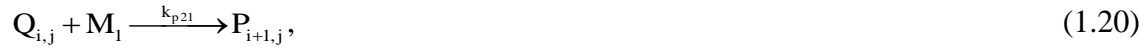
Os copolímeros do tipo gradiente são aqueles que apresentam mudança contínua na composição química ao longo das cadeias poliméricas, diferentemente dos copolímeros do tipo bloco, que apresentam mudança súbita na composição química, e dos copolímeros do tipo aleatório, que possuem uma composição média constante ao longo de toda a cadeia.

Os copolímeros do tipo gradiente constituem, relativamente, um novo material. Foram apresentados primeiramente por PAKULA e MATYJASZEWSKY (1996), e

chamaram atenção pelas propriedades únicas que poderiam apresentar e pela fácil síntese, possibilitada com o uso das técnicas de polimerização radicalar controlada. Este tipo de material foi obtido com sucesso por todos os principais tipos de polimerizações controladas: mediada por nitróxido (GRAY *et al.*, 2004a, GRAY *et al.*, 2004b, KARAKY *et al.*, 2007), por transferência atômica reversível (MATYJASZEWSKI *et al.*, 2000, PARIS & DE LA FUENTE, 2007) e por transferência reversível de cadeia por adição-fragmentação (INOUE *et al.*, 2005). Técnicas de polimerização viva também foram utilizadas, como a polimerização via metátese por abertura de anel (DETTMER *et al.*, 2004) e a polimerização catiônica (OKABE *et al.*, 2006); entretanto, essas técnicas permitem a utilização de poucas espécies monoméricas.

A síntese dos copolímeros do tipo gradiente é feita por meio da manipulação das concentrações dos monômeros no meio reacional, o que modifica a taxa de incorporação dos diferentes monômeros, resultando em estruturas que possuem sequência mérica que refletem as composições do meio reacional. Isso justifica a utilização das técnicas de polimerização controlada, em que os radicais poliméricos possuem tempo de vida da ordem do tempo de residência da cadeia, experimentando a mudança de composição monomérica do meio reacional, em contraposição às técnicas de polimerização radicalar livre, em que os radicais poliméricos têm duração da ordem de 1 segundo, o que gera mudanças composicionais intermoleculares e não intramoleculares, como no caso dos copolímeros do tipo gradiente (TORKELSON *et al.*, 2008, BEGINN, 2008).

A variação de concentração dos monômeros no meio reacional pode ser provocada de duas maneiras distintas, sendo classificada como *natural* ou *forçada* (BEGINN, 2008). O gradiente natural é a mudança gradual na composição dos monômeros, também conhecida como “*composition drift*”, resultante da diferença de reatividade entre os diferentes radicais poliméricos e os monômeros. O comonômero mais reativo é preferencialmente consumido até que, por sua exaustão, o segundo comonômero passa a ser preferencialmente adicionado à cadeia. Na situação em que os radicais poliméricos não possuem preferência reativa em relação aos diferentes monômeros, o que é ilustrado pelo valor unitário das razões entre as constantes cinéticas das reações de propagação (conforme Equações 1.18 a 1.22),  $r_1$  e  $r_2$ , o *composition drift* não ocorre, e sim a formação de copolímeros com composição média constante ao longo da cadeia, configurando tipo aleatório.



$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}, \quad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}. \quad (1.22)$$

A formação de gradiente forçado de composição monomérica no meio reacional é feita por meio de políticas de alimentação dos diferentes monômeros. O bombeamento dos comonômeros para dentro do sistema reacional é feito de modo a se obter o perfil de composições desejado nas cadeias. Um exemplo simples é a reação de copolimerização em processo semibatelada em que, no momento inicial, somente uma espécie monomérica está presente no vaso reacional, sendo a outra continuamente adicionada ao sistema (BEGINN, 2008).

### 1.5 A importância do processo contínuo

Os processos que utilizam reatores contínuos são de grande importância para a indústria polimérica pelas possibilidades que podem conferir, como proporcionar a produção de determinados tipos de microestrutura e viabilizar técnica e economicamente o processo, sendo comum encontrar em uso industrial vários tipos de reatores, como os tanques de mistura, tubulares, tipo *loop* e de leito fluidizado (ASUA, 2007). Processos em semibatelada são comuns nos casos em que se busca ajuste das propriedades microestruturais do material produzido e também quando o controle térmico é fundamental.

Os reatores de tanque agitado apresentam distribuições de tempos de residência usualmente mais largas que as demais geometrias e modos de operação dos reatores,

fazendo com que não seja utilizado com frequência em casos em que o controle da microestrutura é desejado (ASUA, 2007). Como os materiais poliméricos possuem, de forma padrão, elevação severa da viscosidade com o aumento da conversão, a utilização desses reatores é, por vezes, difícil, por causa dos possíveis problemas de troca térmica e do sistema de agitação. Apesar destas limitações, pela facilidade de concepção e operação, esses reatores são vastamente utilizados para a produção em grande escala de muitos produtos, como o polietileno de baixa densidade (ASUA, 2007).

Reatores tubulares apresentam a vantagem de possuir alta relação entre a área de troca térmica e o volume reacional, o que possibilita a realização mais eficiente de troca térmica. A produção em *grades*, comum à indústria de polímeros, também justifica a utilização de reatores tubulares, já que a reduzida macromistura oferece maior flexibilidade, quando comparado a outros reatores, para mudança de operação, permitindo minimizar a produção de polímeros na transição entre os *grades*. Um importante processo industrial que utiliza este tipo de reator é o da produção do Nylon 6,6 (ASUA, 2007).

Prática também comum e importante para os processos de polimerização é a combinação de vários tipos de reatores. Essas combinações podem oferecer a oportunidade de obtenção de materiais com microestruturas especiais, resultando em propriedades distintas. Um exemplo é a utilização de dois reatores para obtenção de materiais com distribuição bimodal de tamanhos de cadeia, podendo combinar boas propriedades mecânicas, característica dos materiais de alta massa molar, com boa processabilidade, qualidade apresentada por materiais de baixa massa molar (ASUA, 2007).



# Capítulo 2 – Revisão Teórica:

## Modelagem Matemática de Sistemas de Polimerização

Neste capítulo será apresentada uma revisão teórica da modelagem matemática dos processos de polimerização para obtenção das informações estruturais de sistemas copolímeros. Serão abordados os mecanismos cinéticos de sistemas de polimerização radicalar controlada e, a partir destes, os balanços materiais que resultam em sistemas de equações diferenciais. Os métodos estocásticos de modelagem da cinética de sistemas reacionais que foram utilizados neste trabalho, com destaque para o algoritmo de Gillespie, são deduzidos e justificados.

### *2.1 Mecanismos cinéticos de copolimerizações radicalares controlada*

Sistemas de copolimerização são, em comparação às homopolimerizações, mais complexos do ponto de vista mecanístico. As diferentes espécies monoméricas, quando adicionadas à cadeia, formam radicais poliméricos com comportamentos químicos diferentes, de modo que a composição química e a sequência de meros dependem tanto da natureza dos diferentes radicais poliméricos quanto dos diferentes tipos de monômeros (ODIAN, 2004, HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007).

Um tratamento bastante comum na cinética de copolimerização radicalar é a assunção de que a reatividade do radical polimérico depende somente da natureza da última unidade mérica adicionada, e não de todo o restante da cadeia. Esse tratamento é conhecido como *modelo último* e, geralmente, constitui uma boa aproximação. A Figura 2.1 ilustra o modelo último e o modelo penúltimo de copolimerização (HUTCHINSON, 2005).

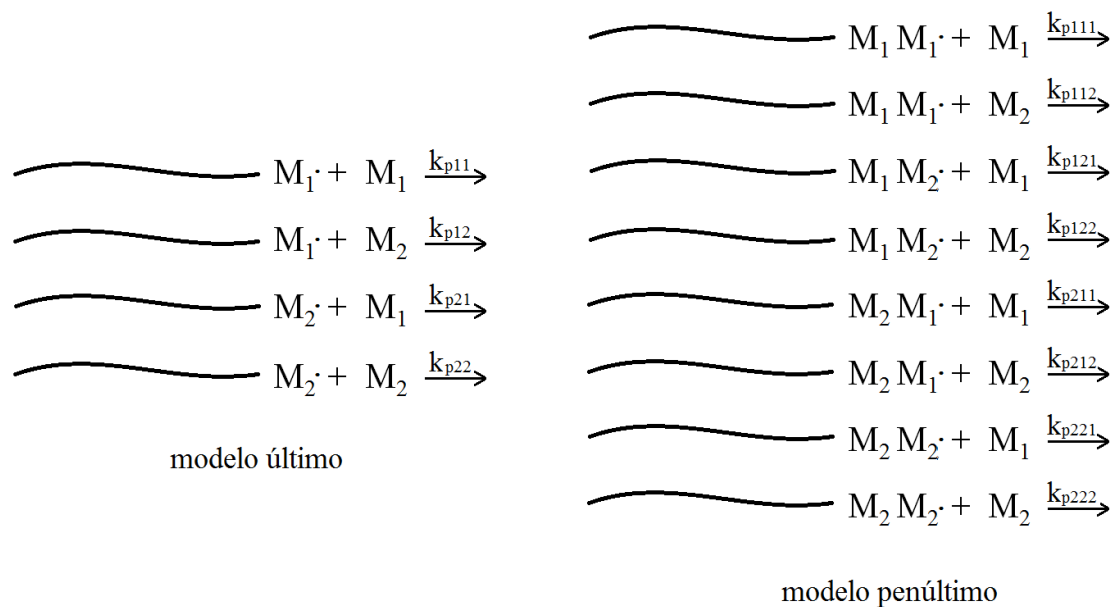


Figura 2.1: Modelos último e penúltimo de copolimerização.

Outras duas hipóteses, geralmente plausíveis, muito utilizadas na modelagem da cinética de copolimerizações radiculares são que a taxa de propagação independe do tamanho da cadeia (*hipótese da cadeia longa*) e que os radicais não poliméricos reagem com as espécies monoméricas da mesma maneira que os radicais poliméricos (HUTCHINSON, 2005, HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007). Fazendo uso dessas hipóteses, mostra-se na Tabela 2.1 um mecanismo cinético de uma polimerização radicalar mediada por nitróxido.

É conveniente ressaltar que o mecanismo cinético apresentado na Tabela 2.1 é notadamente menos complexo do que o mecanismo real, por não contemplar etapas que podem ser relevantes para o sistema reacional, como as etapas de transferência de cadeia e a possível desativação do agente de captura (nitróxido), além de não considerar a sequência dos meros na cadeia polimérica, levando em conta somente o montante de cada espécie mérica na cadeia (composição química). Porém, as etapas apresentadas acima são suficientes para motivar a discussão que segue.

Tabela 2.1: Principais etapas do mecanismo cinético de uma copolimerização radicalar controlada, em acordo com o modelo último.

Etapa	Mecanismo Cinético
Iniciação	$I \xrightarrow{k_D} 2R$ $R + M_1 \xrightarrow{k_i} P_{1,0}$ $R + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}$
Propagação	$P_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{i+1,j}$ $P_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} Q_{i,j+1}$ $Q_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{i+1,j}$ $Q_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} Q_{i,j+1}$
Equilíbrio de cadeias	$P_{i,j} + X \xrightleftharpoons[k_{descap1}]{k_{cap1}} Z_{i,j}$ $Q_{i,j} + X \xrightleftharpoons[k_{descap2}]{k_{cap2}} W_{i,j}$
Terminação por combinação	$P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{tc11}} L_{i+m,j+n}$ $P_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc12}} L_{i+m,j+n}$ $Q_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc22}} L_{i+m,j+n}$
Terminação por desproporcionamento	$P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{td11}} L_{i,j} + L_{m,n}$ $P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{td11}} L_{i,j} + L_{m,n}$ $P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{td11}} L_{i,j} + L_{m,n}$

## 2.2 Modelagem determinística

O principal processo de modelagem da cinética de sistemas reacionais, de uso consagrado nas mais diversas áreas da Química, Biologia e Engenharia, baseia-se na resolução das equações de balanço de massa, energia e quantidade de movimento. Estas equações são geradas a partir dos balanços das grandezas conservativas relevantes ao processo e geram sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs), caso o sistema

reacional seja espacialmente homogêneo, e sistemas de equações diferenciais parciais (EDPs), para sistemas a parâmetros distribuídos.

Assim, para um tanque misturado, operando de forma isotérmica e em batelada, alimentado por N espécies químicas que reagem de acordo com uma cinética química arbitrária, o resultado da realização dos balanços de massa é um sistema com a forma:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = f([X_1], [X_2], \dots, [X_N]) \quad \forall i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.1)$$

O conjunto de equações de balanços molares é constituído por N equações, uma para cada espécie química, e sua resolução confere a capacidade de predição da variação temporal das concentrações desses componentes.

O sucesso da técnica, além da fácil concepção e resolução matemática e computacional, se deve ao fato de que os sistemas reacionais geralmente são compostos por uma quantidade muito grande de átomos e moléculas, podendo ser tratados como um contínuo, sendo a concentração média uma medida de boa representatividade. É importante ressaltar que essa visão determinística sobre os sistemas reacionais, apesar de produzir resultados insuspeitos para a maioria dos sistemas de interesse prático, não constitui uma abordagem fisicamente correta por conta da aleatoriedade intrínseca dos sistemas químicos, sujeitos a perturbações térmicas aleatórias e aos efeitos quânticos (GILLESPIE, 2007). A estocasticidade intrínseca pode ser determinante para alguns sistemas reacionais e a resolução das equações de balanços molares pode não fornecer resultado satisfatório, como em alguns ambientes intracelulares em que a quantidade de moléculas é diminuta e vários estados finais para o sistema são prováveis (MCADAMS & ARKIN, 1997, SAMOILOV *et al.*, 2005).

Para um reator em que se processa a polimerização mostrada na Tabela 2.1 em modo isotérmico e em batelada bem misturada, com o seguinte estado inicial ( $t=t_0$ ):

$$t = t_0 = 0, \quad (2.2)$$

$$[I](t = t_0) = [I]_0, \quad (2.3)$$

$$[M_1](t = t_0) = [M_1]_0, \quad (2.4)$$

$$[M_2](t = t_0) = [M_2]_0, \quad (2.5)$$

$$[X](t = t_0) = [X]_0, \quad (2.6)$$

pode-se escrever o balanço molar para concentração de iniciador, resultando em:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I], \quad (2.7)$$

que, ao ser integrada do estado inicial ( $t_0 = 0$ ) a um tempo  $t > 0$ , gera a seguinte solução:

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t). \quad (2.8)$$

A decomposição do iniciador é frequentemente apresentada em termos do tempo de meia vida,  $t_{1/2}$ , que é o tempo necessário para que a concentração de iniciador tenha seu valor reduzido pela metade:

$$[I](t = t_{1/2}) = \frac{[I]_0}{2}, \quad (2.9)$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d}. \quad (2.10)$$

Para os radicais não poliméricos, formados pela decomposição do iniciador, escreve-se:

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d[I] - k_1[R][M_1] - k_2[R][M_2], \quad (2.11)$$

sendo  $f$  o fator de eficiência do iniciador, determinado pela Equação 2.12, que representa a fração de radicais que efetivamente reagem com o monômero para gerar cadeias poliméricas:

$$f = \frac{\text{taxa de iniciação de cadeias poliméricas}}{n \cdot \text{taxa de decomposição do iniciador}}, \quad (2.12)$$

sendo  $n$  a quantidade estequiométrica de mols de radicais formados pela decomposição de 1 mol de iniciador.

Uma hipótese cinética amplamente adotada é aquela que admite que os radicais, poliméricos ou não poliméricos, por serem espécies com reatividade excessivamente alta, não sofrem acúmulo no sistema, sendo extintos tão logo formados. Essa hipótese é denominada *hipótese do estado quasi-estacionário*, QSSA, do inglês, *quasi-steady-state assumption* (ODIAN, 2004), e resulta em:

$$\frac{d[R]}{dt} = 2fk_d[I] - k_1[R][M_1] - k_2[R][M_2] = 0, \quad (2.13)$$

$$2fk_d[I] = k_1[R][M_1] + k_2[R][M_2]. \quad (2.14)$$

Para os monômeros, apresentam-se os seguintes balanços:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_1[R][M_1] - k_{p11} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_1] - k_{p21} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_1], \quad (2.15)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = -k_2[R][M_2] - k_{p12} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_2] - k_{p22} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_2]. \quad (2.16)$$

Aplicando a hipótese da cadeia longa, que considera desprezível o consumo de monômero por meio das reações de iniciação, as Equações 2.15 e 2.16 podem ser reescritas:

$$\begin{aligned}
k_1[R][M_1] &\ll k_{p11} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_1] + k_{p21} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_1], \\
&: \frac{d[M_1]}{dt} = -k_{p11} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_1] - k_{p21} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_1]
\end{aligned} \tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}
k_2[R][M_2] &\ll k_{p12} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_2] + k_{p22} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_2], \\
&: \frac{d[M_2]}{dt} = -k_{p12} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_2] - k_{p22} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_2]
\end{aligned} \tag{2.18}$$

A razão entre as taxas de consumo dos monômeros fornece a razão entre as composições instantâneas,  $F_1^{inst}/F_2^{inst}$ :

$$\frac{F_1^{inst}}{F_2^{inst}} = \frac{F_1^{inst}}{1 - F_1^{inst}} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{p11} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_1] + k_{p21} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_1]}{k_{p12} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}][M_2] + k_{p22} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}][M_2]} \quad . \tag{2.19}$$

Aplicando o balanço molar para a concentração das cadeias poliméricas com unidade terminal 1, obtém-se a seguinte expressão

$$\begin{aligned}
\frac{d\left(\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}]\right)}{dt} &= k_1[R][M_1] + k_{p21}[M_1] \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [Q_{k,l}] + k_{uncap1} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [Z_{k,l}] - k_{p12}[M_2] \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [P_{k,l}] + \\
&- k_{cap1}[X] \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [P_{k,l}] - k_{tc11} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [P_{k,l}]\right)^2 - k_{tc12} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [P_{k,l}] \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [Q_{k,l}] + \\
&- k_{td11} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [P_{k,l}]\right)^2 - k_{td12} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [P_{k,l}] \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} [Q_{k,l}]
\end{aligned} \tag{2.20}$$

que, quando submetida à aplicação da QSSA e após serem desprezadas as etapas de iniciação, transferência de cadeia e ativação e desativação do radical, fornece:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [Q_{i,j}] = \frac{k_{p12}}{k_{p21}} \frac{[M_2]}{[M_1]} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} [P_{i,j}]. \tag{2.21}$$

A Equação 2.20, após ser feita a substituição da Equação 2.21 e ser posteriormente rearranjada, fornece a importante equação de Mayo-Lewis (SOARES *et al.*, 2007), que descreve a composição instantânea dos copolímeros formados a partir das concentrações dos monômeros:

$$F_1^{\text{inst}} = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}, \quad (2.22)$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são as razões entre taxas de propagação e  $f_1$  e  $f_2$  são as frações molares das espécies monoméricas:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}, \quad (2.23)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}, \quad (2.24)$$

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad (2.25)$$

$$f_2 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} = 1 - f_1. \quad (2.26)$$

Os balanços molares para as cadeias poliméricas vivas, dormentes e mortas, demonstram limitações do método determinístico para obtenção de informações sobre a microestrutura dos sistemas poliméricos. Como abordado no Capítulo 1, os sistemas poliméricos possuem, diferentemente de outros sistemas, uma virtual infinidade de espécies químicas, pois as cadeias poliméricas diferem quanto ao tamanho, arquitetura e taticidade, para o caso de monômeros com substituintes diferentes, além de diferenças composicionais e de arranjo dos meros, no caso de copolimerizações. Assim, ao aplicar o balanço material para as cadeias poliméricas, uma quantidade muito elevada de equações diferenciais é gerada, uma equação para cada configuração particular de cadeia. Por exemplo, no caso da copolimerização em questão, em que o mecanismo



oferece informações sobre o tamanho de cadeia e composição química, os balanços para as cadeias vivas, com mero terminal advindo do monômero 1, são fornecidos por:

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{1,0}]}{dt} = & k_1[R][M_1] + k_{\text{uncap1}}[Z_{1,0}] - k_{\text{cap1}}[P_{1,0}][X] - k_{p11}[P_{1,0}][M_1] + \\ & -k_{p12}[P_{1,0}][M_2] - k_{tc11}[P_{1,0}]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[P_{i,j}] - k_{tc12}[P_{1,0}]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Q_{i,j}] +, \quad (2.27) \\ & -k_{td11}[P_{1,0}]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[P_{i,j}] - k_{td12}[P_{1,0}]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Q_{i,j}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[P_{i,j}]}{dt} = & k_{p11}[P_{i-1,j}][M_1] + k_{p21}[Q_{i-1,j}][M_1] + k_{\text{uncap1}}[Z_{i,j}] \\ & -k_{p11}[P_{i,j}][M_1] + -k_{p12}[P_{i,j}][M_2] - k_{\text{cap1}}[P_{i,j}][X] + \\ & -k_{tc11}[P_{i,j}]\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[P_{m,n}] - k_{tc12}[P_{i,j}]\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[Q_{m,n}] + \quad \forall \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, \infty \\ j = 0, 1, \dots, \infty \end{matrix} \quad (2.28) \\ & -k_{td11}[P_{i,j}]\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[P_{m,n}] - k_{td12}[P_{i,j}]\sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{\infty}[Q_{m,n}] \end{aligned}$$

excetuando-se o caso em que  $i = 1$  e  $j = 0$ .

Esse sistema, composto virtualmente por infinitas equações diferenciais ordinárias acopladas, tal como apresentado, é insolúvel, tanto analítica quanto numericamente. Para contornar essa impossibilidade, técnicas de redução de ordem são aplicadas. A mais utilizada para resolução dos balanços em sistemas poliméricos é a *Técnica dos Momentos*, em que são utilizados os momentos estatísticos de uma função de distribuição para a redução do número de equações a uma quantidade finita (FLORY, 1953, RAY, 1972). O momento estatístico de ordem  $k$  para uma função distribuição discreta é definido como (LAURENCE *et al.*, 1994)

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i]. \quad (2.29)$$

Assim, para o caso de homopolimerizações lineares, o momento de ordem zero significa a quantidade total de cadeias poliméricas e o momento de primeira ordem representa a quantidade total de meros presentes nas cadeias poliméricas. É possível, a partir do somatório dos balanços molares das infinitas equações e da inserção da parcela  $i^k$ , a obtenção de equações que fornecem informações acerca dos momentos estatísticos da distribuição. Estes momentos são de grande valia para a caracterização das

propriedades médias da distribuição, como pode ser apreciado nas Equações 2.30 a 2.34, válidas para uma polimerização radicalar livre:

$$\bar{j}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i[P_i]}{\sum_{i=1}^{\infty} [P_i]} = \frac{\lambda_1}{\lambda_0}, \quad (2.30)$$

$$\bar{M}_n = \bar{j}_n MM, \quad (2.31)$$

$$\bar{j}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2[P_i]}{\sum_{i=1}^{\infty} i[P_i]} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad (2.32)$$

$$\bar{M}_w = \bar{j}_w MM, \quad (2.33)$$

$$PDI = \frac{\bar{j}_w}{\bar{j}_n} = \frac{\lambda_2 \lambda_0}{\lambda_1^2}. \quad (2.34)$$

Para o caso da copolimerização, em que são guardadas informações tanto sobre o tamanho de cadeia quanto sobre a composição química de cada cadeia (distribuições bivariadas), os momentos são definidos de forma diferente:

$$\lambda_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l [P_{i,j}] \quad (2.35)$$

sendo  $\lambda_{k,l}$ , o momento bivariado de ordens  $k$  e  $l$ .

Definindo os símbolos  $\pi_{k,l}$ ,  $\theta_{k,l}$ ,  $\mu_{k,l}$ ,  $\omega_{k,l}$ ,  $\lambda_{k,l}$ , como os momentos bivariados de ordem  $k$  e  $l$  das cadeias presentes no sistema da seguinte forma:

$$\pi_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l [P_{i,j}], \quad (2.36)$$

$$\theta_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l [Q_{i,j}], \quad (2.37)$$

$$\mu_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l [Z_{i,j}], \quad (2.38)$$

$$\omega_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l [W_{i,j}], \quad (2.39)$$

$$\lambda_{k,l} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k j^l [L_{i,j}], \quad (2.40)$$

então, a partir da caracterização de alguns dos primeiros desses momentos, é possível obter as medidas representativas, como  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ , PDI e de composição química a partir das seguintes expressões (DE ARAÚJO, 2010):

$$\bar{M}_n = \frac{(\pi_{1,0} + \theta_{1,0} + \mu_{1,0} + \omega_{1,0} + \lambda_{1,0})MM_1 + (\pi_{0,1} + \theta_{0,1} + \mu_{0,1} + \omega_{0,1} + \lambda_{0,1})MM_2}{\pi_{0,0} + \theta_{0,0} + \mu_{0,0} + \omega_{0,0} + \lambda_{0,0}} \quad (2.41)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\left( (\pi_{2,0} + \theta_{2,0} + \mu_{2,0} + \omega_{2,0} + \lambda_{2,0})MM_1^2 + 2MM_1MM_2(\pi_{1,1} + \theta_{1,1} + \mu_{1,1} + \omega_{1,1} + \lambda_{1,1}) + (\pi_{0,2} + \theta_{0,2} + \mu_{0,2} + \omega_{0,2} + \lambda_{0,2})MM_2^2 \right)}{(\pi_{1,0} + \theta_{1,0} + \mu_{1,0} + \omega_{1,0} + \lambda_{1,0})MM_1 + (\pi_{0,1} + \theta_{0,1} + \mu_{0,1} + \omega_{0,1} + \lambda_{0,1})MM_2} \quad (2.42)$$

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (2.43)$$

$$\bar{F}_1 = \frac{\pi_{1,0} + \theta_{1,0} + \mu_{1,0} + \omega_{1,0} + \lambda_{1,0}}{(\pi_{1,0} + \theta_{1,0} + \mu_{1,0} + \omega_{1,0} + \lambda_{1,0}) + (\pi_{0,1} + \theta_{0,1} + \mu_{0,1} + \omega_{0,1} + \lambda_{0,1})} \quad (2.44)$$

onde  $MM_1$  e  $MM_2$  são, respectivamente, as massas molares das espécies monoméricas 1 e 2 e  $\bar{F}_1$  é a composição química média do sistema polimérico, dada pelo valor da fração molar de meros do tipo 1 no polímero.

Portanto, segundo as Equações 2.41 a 2.44, o conhecimento de 30 momentos estatísticos, obtido pela resolução de 30 equações diferenciais, torna possível a caracterização de algumas propriedades médias e de dispersão das distribuições de tamanhos e de composições para uma copolimerização, como a mostrada na Tabela 2.1.

É possível notar que o método da resolução das equações de balanços parece bastante para a modelagem de sistemas poliméricos em que se há interesse na descrição das distribuições completas de propriedades, fornecendo propriedades médias que, conforme já abordado no Capítulo 1, não descrevem as distribuições de forma unívoca. Outra limitação é o fornecimento de médias de propriedades globais das cadeias poliméricas, como o tamanho e a composição, o que torna os métodos determinísticos inaptos para a descrição de propriedades microestruturais (locais) das cadeias poliméricas, como a sequência exata dos meros nas cadeias (em copolimerização) ou as distâncias entre os ramos (em polímeros ramificados).

Uma alternativa ao método clássico de modelagem de sistemas de polimerização para a determinação de informações das propriedades microestruturais e das distribuições completas para os sistemas poliméricos é a utilização de métodos estocásticos de modelagem da cinética de sistemas reacionais, descritos a seguir.

### 2.3 Modelagem estocástica

A modelagem estocástica da cinética de sistemas químicos busca descrever a evolução temporal dos sistemas, de modo a respeitar a característica discreta das espécies químicas e a estocasticidade intrínseca dos sistemas reacionais (GILLESPIE, 1976).

Considerando um tanque reacional bem misturado, com volume constante (V) e temperatura (T) também constante, contendo moléculas de N espécies químicas:

$$[S_1 \ S_2 \ \dots \ S_N],$$

sujeitas a M reações químicas:

$$[R_1 \ R_2 \ \dots \ R_M],$$

pode-se definir o estado do sistema em um tempo  $t$  como  $\underline{X}(t)$ , denominado vetor de estado,

$$\underline{X}(t) = [X_1(t) \quad X_2(t) \quad \dots \quad X_N(t)], \quad (2.45)$$

onde  $X_i(t)$  é a quantidade de moléculas, ou átomos, da espécie  $S_i$  no tempo  $t$ . Portanto, nessa notação, o objetivo da modelagem da cinética química é fornecer o vetor de estados  $\underline{X}(t)$  para um tempo  $t$  qualquer tal que, em um tempo inicial  $t_0$ :

$$\underline{X}(t = t_0) = \underline{X}_0 = [X_1(t_0) \quad X_2(t_0) \quad \dots \quad X_N(t_0)]. \quad (2.46)$$

Toda a formulação estocástica da evolução temporal de sistemas químicos é construída sobre a *hipótese fundamental*, que diz existir uma função  $a_\mu(\underline{X})$ , chamada de função de propensão da reação  $\mu$ , que multiplicada pelo intervalo de tempo infinitesimal  $dt$ , fornece a probabilidade  $\overline{\text{Prob}}_\mu$  de que uma reação  $\mu$  ocorra dentro do sistema reacional no intervalo de tempo  $[t, t+dt)$  (GILLESPIE, 1976). Matematicamente, a hipótese fundamental da formulação estocástica é escrita como:

$$\exists a_\mu = a_\mu(\underline{X}) : \overline{\text{Prob}}_\mu = a_\mu(\underline{X})dt \quad (2.47)$$

A hipótese de mistura perfeita é praticada porque, nesse caso, os vetores de estado podem ser determinados somente pelas populações moleculares, sem a necessidade da consideração sobre as posições e velocidades das diferentes moléculas no sistema, pois estas se encontram distribuídas uniformemente por todo o volume  $V$ .

De acordo com a Teoria das Colisões, salvo os casos das reações unimoleculares, como decaimentos radioativos e isomerizações, as reações químicas ocorrem por meio de colisões entre as moléculas reagentes, sendo que somente colisões efetivas, aquelas que são perfeitamente inelásticas e geometricamente bem orientadas, resultam em reação. A formulação estocástica da dinâmica de sistemas reacionais se desenvolve de maneira rigorosa, a partir da possibilidade de cálculo das probabilidades de colisão entre duas moléculas (GILLESPIE, 1976).

Para duas hipotéticas moléculas esféricas de raios  $rad_1$  e  $rad_2$ , admite-se a ocorrência de uma colisão quando a distância entre os centros de cada molécula fica menor do que a soma dos raios  $rad_{12}$ :

$$rad_{12} = rad_1 + rad_2. \quad (2.48)$$

A probabilidade de haver uma colisão entre essas duas moléculas no intervalo de tempo  $[t, t+\delta t)$  é:

$$Prob_{col} = \frac{\delta V_{col}}{V}, \quad (2.49)$$

onde  $\delta V$  é o *volume de colisão* e representa o volume que uma molécula percorre em relação à outra durante o intervalo de tempo  $[t, t+\delta t)$ , como pode ser visto na Figura 2.2.

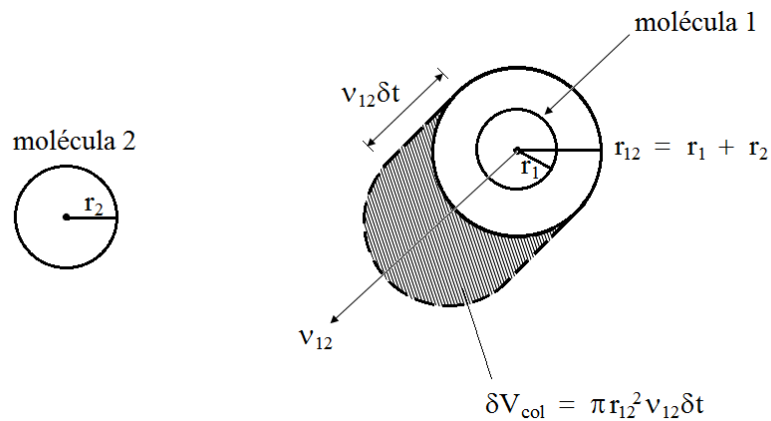


Figura 2.2: Volume de colisão  $\delta V$  que uma molécula 1 varre, durante um intervalo de tempo  $\delta t$ , em relação a uma molécula 2.

O cálculo do volume de colisão é facilmente realizado por:

$$\delta V_{col} = \pi r_{12}^2 v_{12} \delta t, \quad (2.50)$$

onde  $v_{12}$  é a velocidade da molécula 1 em relação à molécula 2. Como a velocidade  $v_{12}$  varia no tempo, é conveniente a definição de uma probabilidade média de colisão:

$$\overline{\text{Prob}_{\text{col}}} = \frac{\overline{\delta V_{\text{col}}}}{V} = \frac{\pi r_{12}^2 \overline{v_{12}} \delta t}{V}, \quad (2.51)$$

onde  $\overline{v_{12}}$  é a velocidade média relativa da molécula 1 em relação à molécula 2. Para uma distribuição maxwelliana de velocidades (sistema de distribuição estocástica de velocidades com equipartição de energia),  $\overline{v_{12}}$  é determinado por

$$\overline{v_{12}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_{12}}}, \quad (2.52)$$

onde  $k$  é a constante de Boltzmann e  $m_{12}$  é a massa reduzida do par de moléculas 1-2:

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2.53)$$

sendo  $m_1$  e  $m_2$ , respectivamente, as massas das moléculas 1 e 2.

Assim, para esse sistema hipotético, a volume  $V$  e temperatura  $T$  constantes, constituído por moléculas esféricas que possuem velocidades que seguem a distribuição de Maxwell, a probabilidade média de colisão entre um particular par de moléculas 1-2 entre o intervalo de tempo  $[t, t+\Delta t)$  é determinada por:

$$\overline{\text{Prob}_{\text{col}}} = \frac{\pi r_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_{12}} \right)^2}{V} \Delta t. \quad (2.54)$$

Aplicando o limite  $\Delta t \rightarrow 0$  e multiplicando por todos os possíveis pares de moléculas 1-2 no sistema, determina-se a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre duas moléculas quaisquer da espécie 1 e 2 dentro do sistema, no intervalo infinitesimal de tempo  $[t, t+dt)$ :

$$\overline{\text{Prob}}_{1-2} = X_1 X_2 \frac{\pi r_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_{12}} \right)^2}{V} dt, \quad (2.55)$$

onde, conforme notação já adotada,  $X_1$  e  $X_2$  representam as quantidades de moléculas (ou átomos) das espécies 1 e 2, respectivamente.

Portanto, não é possível escrever de forma determinística e rigorosa a quantidade de colisões que ocorrem por unidade de tempo. Somente é possível a escrita, de modo rigoroso, das probabilidades de ocorrência de colisões, reativas ou não, por unidade de tempo. Dessa forma, esse não é um processo de taxa (determinístico) e sim estocástico. Por depender somente das naturezas e das quantidades de cada espécie presente no sistema, as colisões entre espécies químicas são caracterizadas como um processo markoviano (GILLESPIE, 1976, ASUA, 2007). Processos markovianos são aqueles em que as possíveis transições entre estados do sistema dependem somente do estado atual e não da história anterior do sistema. O processo de Markov mais simples é denominado cadeia de Markov, em que o estado do sistema é representado apenas por variáveis estocásticas discretas e as modificações ocorrem em intervalos discretos de tempo, como o que ocorre com as colisões moleculares e as reações químicas (FLUENDY, 1970).

É possível notar que um fragmento do termo à direita da Equação 2.55 é constante para um determinado par de reagentes:

$$\overline{\text{Prob}}_{1-2} = X_1 X_2 \frac{\pi r_{12}^2 \left( \frac{8kT}{\pi m_{12}} \right)^2}{V} dt = X_1 X_2 c dt. \quad (2.56)$$

Ao orientarmos a mesma estrutura matemática, restringindo-a a somente colisões efetivas, é possível escrever a probabilidade de um particular par de moléculas reagirem de acordo com a seguinte equação:



dentro do intervalo de tempo  $[t, t+dt)$  como:



$$\overline{\text{Prob}}_{R_1} = c_1 dt , \quad (2.58)$$

onde  $c_1$  é uma constante, denominada constante estocástica da reação 1. Portanto, para um sistema a volume constante, sujeito a transformações químicas através de  $M$  reações distintas, existirão  $M$  constantes estocásticas que dependem somente da natureza físico-química dos reagentes e da temperatura do sistema.

De modo análogo ao realizado para as colisões totais, quando se multiplica a Equação 2.58 por todas as possíveis combinações entre as diferentes moléculas de  $S_1$  e  $S_2$ , é possível escrever a probabilidade de que uma reação  $R_1$  ocorra, a partir de um par de moléculas de  $S_1$  e  $S_2$  qualquer, dentro do sistema no intervalo de infinitesimal de tempo  $[t, t+dt)$ :

$$\overline{\text{Prob}}_{R_1} = X_1 X_2 c_1 dt . \quad (2.59)$$

Assim, é possível generalizar a equação fornecida para a reação 1 para qualquer reação  $\mu$  por:

$$\overline{\text{Prob}}_{R_\mu} = h_\mu(\underline{X}) c_\mu(\underline{X}) dt , \quad (2.60)$$

onde  $h_\mu = h_\mu(\underline{X})$ , denominado termo (função ou fator) de combinação, é o valor numérico que representa todas as combinações possíveis entre as moléculas reagentes da reação  $\mu$  e  $c_\mu = c_\mu(\underline{X})$  é a constante estocástica da reação  $\mu$ . De forma rigorosa,  $c_\mu$  não é função do vetor de estados  $\underline{X}$  do sistema, por não depender das quantidades de moléculas dos reagentes;  $c_\mu$  é função do sistema no sentido que depende da natureza química dos reagentes da reação  $\mu$  que compõem o sistema. A Tabela 2.2 mostra os termos de combinação para as reações mais comuns:

Tabela 2.2: Termos de combinação  $h(\underline{X})$  para os tipos de reação mais comuns.

Tipo de reação	Termo de combinação
Unimolecular: $R_1: S_1 \longrightarrow \text{produtos}$	$h_1(\underline{X}) = X_1$
Bimolecular entre espécies diferentes: $R_2: S_2 + S_3 \longrightarrow \text{produtos}$	$h_2(\underline{X}) = X_2 X_3$
Bimolecular entre espécies iguais: $R_3: 2S_4 \longrightarrow \text{produtos}$	$h_3(\underline{X}) = \frac{1}{2} X_4 (X_4 - 1)$

A determinação da constante estocástica de reação  $c_{\mu}(\underline{X})$  envolve, como é intuitivo pensar, a utilização da conhecida constante cinética determinística  $k_{\mu}$ . Como a Equação 2.60 representa a probabilidade da ocorrência da reação 1 no intervalo infinitesimal  $dt$ , é possível escrever que a taxa média de ocorrência da reação 1 seja dada por:

$$\text{taxa média de ocorrência da reação 1} = \frac{\langle X_1 X_2 c_1 \rangle dt}{dt} = \langle X_1 X_2 \rangle c_1, \quad (2.61)$$

onde o termo entre os colchetes angulados significa a média tomada em um *ensemble* de população idêntica. Um *ensemble* é em conceito mental, e consiste em uma grande coleção de sistemas que possuem a mesma distribuição de probabilidades para o estado microscópico, sendo o estado apresentado por cada um dos sistemas um possível estado real (HILL, 1960).

A constante cinética presente nas equações determinísticas é comumente definida como a taxa média da reação química, em termos molares, por unidade de volume dividido pelo produto das densidades de reagentes (também em termos molares). A obtenção da constante cinética estocástica através da constante cinética determinística,  $k_{\text{det}}$ , é mostrada a seguir, para o caso de reações unimoleculares entre espécies diferentes. A partir da definição de  $k_{\text{det}}$ :

$$k_{\text{det}} = \frac{\text{taxa média de reação por unidade volumétrica, em base molar}}{\text{produto das densidades dos reagentes, em base molar}}, \quad (2.62)$$

$$k_{\text{det}} = \frac{\frac{\langle X_1 X_2 \rangle c_{\text{est}}}{VN_A}}{\left\langle \frac{X_1}{VN_A} \right\rangle \left\langle \frac{X_2}{VN_A} \right\rangle} = \frac{\langle X_1 X_2 \rangle c_{\text{est}}}{VN_A} \frac{V^2 N_A^2}{\langle X_1 \rangle \langle X_2 \rangle}, \quad (2.63)$$

sendo  $N_A$  a constante de Avogadro que, assim como o volume, só se encontra presente nas Equações 2.62 e 2.63 acima pela definição da constante cinética determinística, que é feita em termos de concentração molar.

A formulação determinística não faz distinção entre a média do produto e o produto das médias (GILLESPIE, 1976), de maneira que:

$$k_{\text{det}} = c_{\text{est}} VN_A, \quad (2.64)$$

portanto, para uma reação bimolecular entre espécies distintas, a constante estocástica é dada por:

$$c_{\text{est}} = \frac{k_{\text{det}}}{VN_A}. \quad (2.65)$$

Para as reações bimoleculares entre espécies químicas iguais, é possível escrever, de maneira análoga:

$$k_{\text{det}} = \frac{\frac{\langle X_1 \rangle c_{\text{est}}}{VN_A}}{\left\langle \frac{X_1}{VN_A} \right\rangle} = \frac{\langle X_1 \rangle c_{\text{est}}}{VN_A} \frac{VN_A}{\langle X_1 \rangle}, \quad (2.66)$$

de modo que :

$$c_{\text{est}} = k_{\text{det}}. \quad (2.67)$$

E, por fim, para reações bimoleculares entre espécies iguais, faz-se:

$$k_{\text{det}} = \frac{\frac{\langle \frac{1}{2} X_1 (X_1 - 1) \rangle c_{\text{est}}}{VN_A}}{\frac{\langle \frac{X_1}{VN_A} \rangle \langle \frac{X_1}{VN_A} \rangle}VN_A} = \frac{\langle \frac{1}{2} X_1 (X_1 - 1) \rangle c_{\text{est}}}{VN_A} \frac{V^2 N_A^2}{\langle X_1 \rangle^2}, \quad (2.68)$$

considerando, para sistemas populosos, que:

$$\langle X_1 (X_1 - 1) \rangle \approx \langle X_1^2 \rangle, \quad (2.69)$$

pode-se escrever:

$$c_{\text{est}} = \frac{2k_{\text{det}}}{VN_A}. \quad (2.70)$$

As Equações 2.65, 2.67 e 2.70 são mostradas juntas na Tabela 2.3, para melhor visualização.

Tabela 2.3: Constantes estocásticas de reação  $c(\underline{X})$  para os tipos de reação mais comuns.

<b>Tipo de reação</b>	<b>Constante estocástica</b>
Unimolecular $R_1: S_1 \longrightarrow \text{produtos}$	$c_1(\underline{X}) = k_1$
Bimolecular entre espécies diferentes $R_2: S_2 + S_3 \longrightarrow \text{produtos}$	$c_2(\underline{X}) = \frac{k_2}{VN_A}$
Bimolecular entre espécies iguais $R_3: 2S_4 \longrightarrow \text{produtos}$	$c_3(\underline{X}) = \frac{2k_3}{VN_A}$

Assim, a partir dos fatores de combinação  $h_{\mu}(\underline{X})$  e das constantes estocásticas de reação  $c_{\mu}(\underline{X})$ , é possível definir as funções de propensão  $a_{\mu}(\underline{X})$ , que constituem a hipótese fundamental da formulação estocástica (Equação 2.71):

$$a_{\mu}(\underline{X}) = h_{\mu}(\underline{X})c_{\mu}(\underline{X}). \quad (2.71)$$

A hipótese fundamental possibilita a determinação da evolução temporal do sistema reacional, sendo possível a determinação dos estados  $\underline{X}(t)$  para um tempo qualquer. A evolução temporal do sistema, a partir de um tempo  $t = t_0$ , por depender somente das populações das espécies presentes no momento  $t_0$ , é caracterizada como um processo markoviano.

### 2.3.1 A equação mestra

A equação mestra, CME - do inglês *Chemical Master Equation*, constitui o modo mais completo de descrição estocástica de um sistema (NICOLIS & PRIGOGINE, 1977, MCQUARRIE, 1967). A resolução da equação mestra fornece a *grande função de probabilidade*  $P(\underline{X},t)$  que descreve as distribuições de probabilidade de todos os estados  $\underline{X}(t)$  possíveis.

Para auxiliar na construção da equação mestra, definem-se os  $M$  *vetores mudança de estado*  $\underline{v}_\mu$ , um para cada reação química do sistema. Cada um desses vetores possui  $N$  componentes (número de espécies químicas presentes no sistema), tal que cada componente representa a variação na quantidade de cada espécie química presente no sistema, provocada pela ocorrência da reação  $\mu$ .

Por exemplo, para o seguinte sistema de quatro componentes e duas reações:



os vetores mudança de estado são dados por:

$$\underline{v}_1 = [-1 \quad -1 \quad 1 \quad 0] \text{ e} \quad (2.74)$$

$$\underline{v}_2 = [0 \quad -1 \quad -1 \quad 1], \quad (2.75)$$

de modo que, caso a reação  $\mu$  ocorra dentro do sistema no intervalo de tempo  $[t, t+\Delta t)$ , pode-se escrever:

$$\underline{X}(t+\Delta t) = \underline{X}(t) + \underline{\nu}_\mu. \quad (2.76)$$

Voltando à grande função de probabilidade  $P(\underline{X}, t)$ , é possível escrever que a probabilidade do sistema encontrar-se no estado  $\underline{X}$  no tempo  $t+dt$  é igual à soma da probabilidade de nada ocorrer com o estado que estava no estado  $\underline{X}$  no tempo  $t$  com a probabilidade do estado chegar a  $\underline{X}(t)$  através da ocorrência da reação  $r$  para o estado que estava, no tempo  $t$ , no estado  $\underline{X} - \underline{\nu}_r$ :

$$P(\underline{X}, t+dt) = P(\underline{X}, t)P_0 + \sum_{r=1}^M P(\underline{X} - \underline{\nu}_r, t)P_r, \quad (2.77)$$

tal que:

$$P_0 = 1 - \sum_{r=1}^M a_r(\underline{X})dt, \quad (2.78)$$

$$P_r = a_r(\underline{X} - \underline{\nu}_r)dt, \quad (2.79)$$

assim:

$$P(\underline{X}, t+dt) = P(\underline{X}, t) \left[ 1 - \sum_{r=1}^M a_r(\underline{X})dt \right] + \sum_{r=1}^M P(\underline{X} - \underline{\nu}_r, t) a_r(\underline{X} - \underline{\nu}_r)dt. \quad (2.80)$$

Através da Equação 2.80 e da aplicação do seguinte limite:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{P(\underline{X}, t + \Delta t) - P(\underline{X}, t)}{\Delta t} = \frac{\partial P(\underline{X}, t)}{\partial t} \quad (2.81)$$

obtem-se a equação mestra, que possui como solução as distribuições de probabilidade em função do tempo para todos os possíveis estados do sistema estudado:

$$\frac{\partial P(\underline{X}, t)}{\partial t} = \sum_{r=1}^M [a_r(\underline{X} - \underline{\nu}_r) P(\underline{X} - \underline{\nu}_r, t) - a_r(\underline{X}) P(\underline{X}, t)]. \quad (2.82)$$

A despeito da fácil obtenção da equação mestra e do fornecimento completo do comportamento estocástico do sistema, ela é de penosa resolução. A equação é desmembrada em um número enorme de equações diferenciais ordinárias acopladas, uma para cada estado  $\underline{X}(t)$  possível. Um exemplo é o sistema reacional composto pelas seguintes reações reversíveis:



onde, no momento inicial, estão presentes apenas 200 moléculas de A; o número de estados possíveis para o sistema é de não menos que 1.000.000 (RAO & ARKIN, 2003). Isto torna a equação mestra solucionável analiticamente para somente alguns poucos sistemas de grande simplicidade e torna proibitiva até mesmo a resolução numérica para sistemas maiores.

### 2.3.2 O algoritmo de Gillespie

Em 1976, Daniel Gillespie apresentou um método de simulação estocástica, denominado algoritmo de Gillespie, que fornece uma realização exata da evolução temporal do sistema. O método é também chamado de algoritmo de simulação estocástica, SSA (do inglês, *Stochastic Simulation Algorithm*), ou ainda Monte Carlo cinético, kMC (do inglês, *kinect Monte Carlo*), e é baseado na simulação direta da evolução temporal do sistema através da geração de números aleatórios.

O método consiste em, a partir da hipótese fundamental da formulação estocástica, responder duas perguntas: qual será o próximo evento (reação química) que ocorrerá dentro do sistema? Quando se dará esse evento?

Aproveitando tudo que já fora definido anteriormente no capítulo, como  $a_\mu$ ,  $c_\mu$ ,  $h_\mu$ ,  $\nu_\mu$  etc., define-se a função  $P(\tau, \mu)$ , denominada *função densidade de probabilidade de reação*, que, multiplicada por  $d\tau$ , significa a probabilidade de que, dado que o sistema esteja no estado  $\underline{X}(t)$ , a próxima reação a ocorrer dentro do sistema seja a reação  $\mu$ , no intervalo de tempo  $[t+\tau, t+\tau+d\tau)$ .

Essa probabilidade é dada pela probabilidade combinada de não ocorrer nenhuma reação química no intervalo  $[t, t+\tau)$  e de ocorrer a reação  $\mu$  no intervalo  $[t+\tau, t+\tau+d\tau)$ , isto é:

$$P(\tau, \mu)d\tau = P_0(\tau)a_\mu d\tau, \quad (2.85)$$

onde  $P_0(\tau)$  constitui a probabilidade de nada ocorrer no intervalo de tempo  $[t, t+\tau]$  e, conforme já visto,  $a_\mu d\tau$  é a probabilidade de que a reação  $\mu$  ocorra no intervalo de tempo  $d\tau$ .

$P_0(\tau)$  é determinado pelo seguinte desenvolvimento:

$$P_0(\tau + d\tau) = P_0(\tau) \left[ 1 - \sum_{r=1}^M a_r d\tau \right], \quad (2.86)$$

$$P_0(\tau + d\tau) - P_0(\tau) = -P_0 \sum_{r=1}^M a_r d\tau, \quad (2.87)$$

que, aplicando o limite  $d\tau \rightarrow 0$ , resulta na equação diferencial:

$$\frac{dP_0(\tau)}{d\tau} = -P_0(\tau) \sum_{r=1}^M a_r, \quad (2.88)$$

que fornece o valor de  $P_0(\tau)$ :

$$P_0(\tau) = \exp \left[ - \sum_{r=1}^M a_r \tau \right]. \quad (2.89)$$



Ao se substituir a Equação 2.89 na Equação 2.85, é possível determinar a função densidade de probabilidade de reação:

$$P(\tau, \mu) = a_{\mu} \exp\left[-\sum_{r=1}^M a_r \tau\right] \quad \forall \mu = 1, 2, \dots, M. \quad (2.90)$$

Para simplificar a notação, define-se a função de propensão total  $a_0$ :

$$a_0(\underline{X}) = \sum_{r=1}^M a_r(\underline{X}) = \sum_{r=1}^M [h_r(\underline{X})c_r(\underline{X})], \quad (2.91)$$

de modo que:

$$P(\tau, \mu) = a_{\mu} \exp[-a_0 \tau] \quad \forall \mu = 1, 2, \dots, M. \quad (2.92)$$

A função densidade de probabilidade de reação é consequência matemática da hipótese fundamental e constitui uma maneira exata de responder às duas perguntas anteriormente abordadas, pois fornece meios de amostrar, através da utilização de números aleatórios, as reações que ocorrem e quanto tempo decorre entre um evento e outro.

O método de Gillespie consiste em definir seguidamente qual reação  $\mu$  ocorrerá e em que intervalo de tempo  $\tau$  ela ocorrerá. Para isso, deve ser gerado um par de números aleatórios  $\mu$  e  $\tau$  em acordo com a distribuição  $P(\tau, \mu)$ .

Pelo método da inversão (FLUENDY, 1970), pode-se mostrar que os valores de  $\tau$  e  $\mu$  amostrados de  $P(\tau, \mu)$  são fornecidos por:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{r=1}^M a_r} \ln\left(\frac{1}{r_1}\right) = \frac{1}{a_0} \ln\left(\frac{1}{r_1}\right), \quad (2.93)$$

$$\mu = \text{menor inteiro que satisfaz : } \sum_{r=1}^{\mu} a_r > r_2 a_0, \quad (2.94)$$

sendo  $r_1$  e  $r_2$ , números aleatórios distribuídos uniformemente no intervalo  $[0,1]$ .

Assim, é possível simular etapa a etapa a evolução temporal do sistema. Após cada uma das etapas, o tempo, o estado do sistema, os termos de combinação e as funções de propensão são atualizados da forma que segue:

$$t = t + \tau, \quad (2.95)$$

$$\underline{X}(t + \tau) = \underline{X}(t) + v_{\mu}, \quad (2.96)$$

$$h_{\mu}(\underline{X}(t)) \longrightarrow h_{\mu}(\underline{X}(t + \tau)) \quad \forall \mu = 1, 2, \dots, M, \quad (2.97)$$

$$a_{\mu} = h_{\mu}(\underline{X}(t))c_{\mu} \longrightarrow a_{\mu} = h_{\mu}(\underline{X}(t + \tau))c_{\mu} \quad \forall \mu = 1, 2, \dots, M. \quad (2.98)$$

Após esse procedimento, novos números aleatórios são gerados e o procedimento é repetido até que um critério de parada para o algoritmo seja satisfeito.

A Figura 2.3 mostra, de forma detalhada, o fluxograma do algoritmo de Gillespie.

É oportuno dizer que o algoritmo de Gillespie apresenta a possibilidade de monitorar a evolução temporal da topologia de todas as cadeias poliméricas presentes no sistema por simular reação a reação todos os eventos prováveis do sistema. As limitações do método para aplicação a sistemas poliméricos são as imposições de temperatura e volume constantes e de mistura perfeita, além de ser, do ponto de vista do processamento computacional, exigente. A exigência computacional força o método a simular amostras de pequeno volume reacional e posterior expansão de escala a partir de métodos estatísticos.

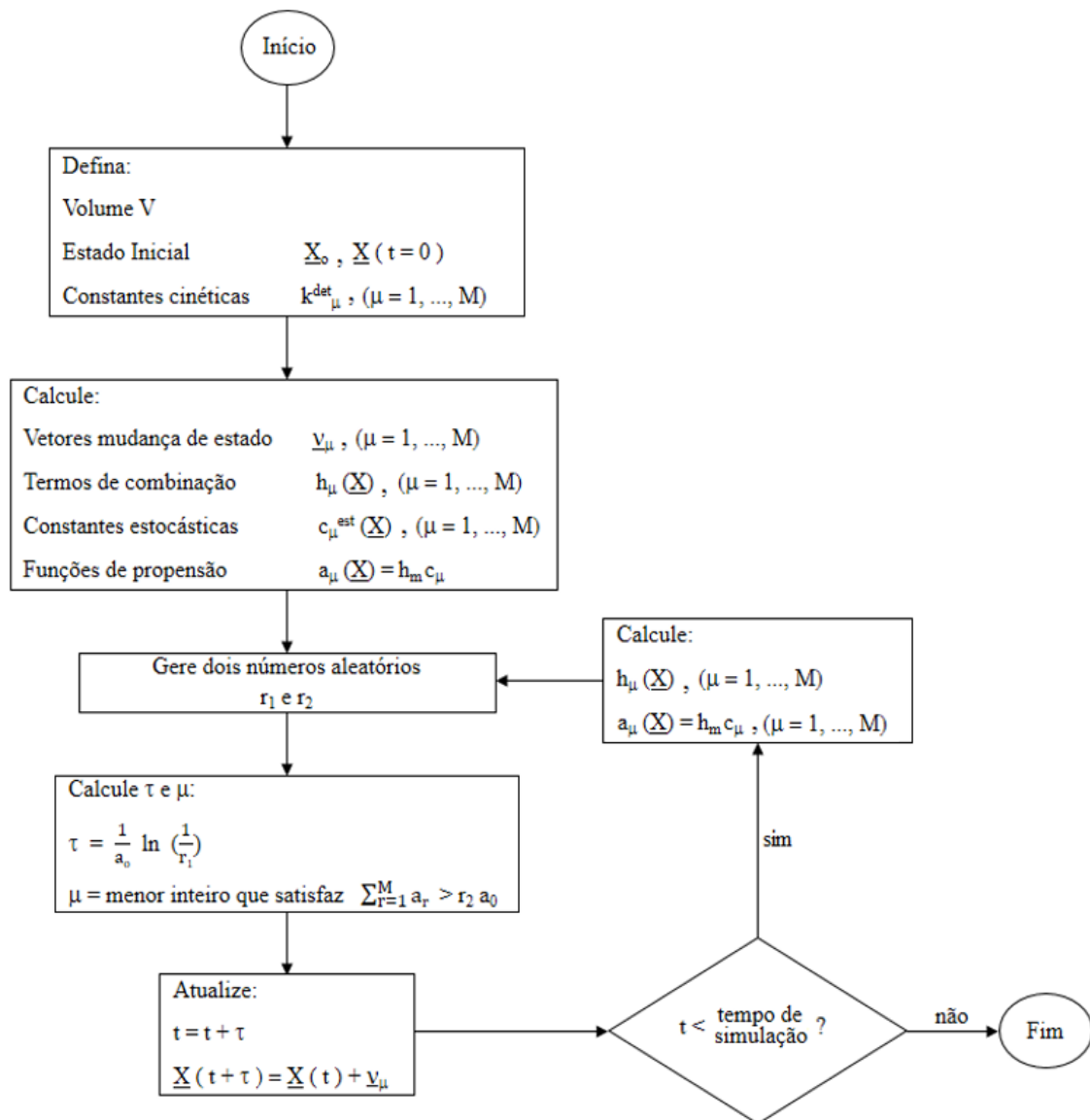


Figura 2.3: Fluxograma do algoritmo de Gillespie.

### 2.3.3 O algoritmo $\tau$ -leaping

O algoritmo  $\tau$ -leaping é um algoritmo de simulação estocástica acelerada que possui o modo de execução parecido com o algoritmo de Gillespie. Enquanto o algoritmo de Gillespie descreve a evolução temporal do sistema evento a evento, através da determinação de qual reação ocorrerá e quando essa reação ocorrerá, o algoritmo  $\tau$ -leaping determina quantas vezes cada uma das possíveis reações ocorrerá em um intervalo de tempo  $[t, t+\tau]$ , intervalo também denominado de salto (GILLESPIE, 2000,

GILLESPIE, 2001), o que o torna de execução acelerada em comparação ao algoritmo de Gillespie, já que simula muitos eventos por passo temporal.

A evolução temporal do sistema no algoritmo de  $\tau$ -leaping é fornecida por:

$$\underline{X}(t+\tau) = \underline{X}(t) + \sum_{r=1}^M (K_r(a_r(\underline{X}(t))\tau)\nu_r). \quad (2.99)$$

sendo  $K_r(a_r(\underline{X}(t))\tau)$  igual ao número médio de vezes que a reação  $r$  acontecerá no intervalo de tempo  $[t, t+\tau)$  e consiste em uma variável aleatória inteira que segue distribuição de Poisson com média (e variância)  $a_r\tau$ .

O algoritmo de simulação estocástica acelerada não é dito exato como o algoritmo de Gillespie pelo fato de não derivar somente da hipótese fundamental, sendo sujeito a uma condição, denominada *condição de salto*, para que seu uso seja eficiente e efetivo. A condição de salto impõe a existência de um valor de  $\tau > 0$  tal que, durante o salto, as funções de propensão sejam aproximadamente constantes:

$$\exists \tau > 0 : (\forall \mu : a_\mu(\underline{X}(t+\tau)) \approx a_\mu(\underline{X}(t))). \quad (2.100)$$

Isso implica em um problema de otimização para determinação do valor de  $\tau$ , o que é bastante debatido na literatura especializada (GILLESPIE & PETZOLD, 2003, RATHINAM *et al.*, 2003, TIAN & BURRAGE, 2004, CHATTERJEE *et al.*, 2005, CAO *et al.*, 2005a, CAO *et al.*, 2006, CAO *et al.*, 2007). Se  $\tau$  for grande demais, não satisfará a condição de salto, levando a um resultado demasiadamente inexato; se for pequeno demais, poucas reações serão simuladas, fazendo com que o método se desvie da sua inspiração acelerada, aproximando-se do algoritmo de Gillespie.

Esse método, aplicado a sistemas poliméricos, apresenta menor grau de exatidão, principalmente quando há interesse em simular de modo rigoroso as propriedades topológicas das cadeias poliméricas. Isto ocorre porque o método, diferentemente do algoritmo de Gillespie, simula várias etapas por salto, de modo que as estruturas não podem ser “construídas” minuciosamente como na simulação exata de Gillespie. Outra limitação é a satisfação da condição de salto, já que em casos de polimerizações radiculares vivas/controladas, mudanças bruscas nas funções de propensão são prováveis de ocorrer (WANG & BROADBELT, 2011a).

# Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Os principais artigos científicos sobre o tema desta dissertação e seus desdobramentos são apresentados. A partir dessas informações, é apresentada a problematização que este trabalho propõe tratar.

## *3.1 Microestrutura de sistemas poliméricos*

A riqueza estrutural e conformacional dos produtos copoliméricos, cada vez mais submissas a controle e manejo, dados os avanços na síntese química, na capacidade de processamento computacional e na teoria matemática, são os principais fatores responsáveis pelo sucesso dos materiais poliméricos nas mais diversas aplicações.

A microestrutura de sistemas poliméricos e a possibilidade de manipulá-las são, portanto, intensamente investigadas pela comunidade científica, tanto experimentalmente quanto teoricamente, com o objetivo do desenvolvimento de novos materiais e novas aplicações. Um exemplo são os estudos de BATES & FREDRICKSON (1999), que versam sobre os copolímeros do tipo bloco, de síntese possibilitada pelo avanço da química sintética e da teoria estatística, permitindo controle sobre a estrutura molecular das cadeias e possibilitando a produção desses materiais, já encontrados em diversas aplicações. A química dos copolímeros do tipo bloco continua a se desenvolver, dentre outros motivos pelas necessidades mercadológicas e de sustentabilidade, sendo possível citar um trabalho com participação de Bates (LEE *et al.*, 2013), que versa sobre a moderna síntese de copolímeros ‘sustentáveis’ multi-blocos, através da polimerização por abertura de anel de polímeros derivados de lactídeos, que pode ser economicamente viável e fornecer plástico ‘sustentável’ com propriedades mecânicas competitivas.

Do ponto de vista da modelagem, pelas limitações do método dos momentos para a determinação da microestrutura discutidas no capítulo anterior, técnicas que

fazem uso de conceitos probabilísticos são desenvolvidas e aplicadas aos mais distintos sistemas. Alguns exemplos são abordados a seguir.

TOBITA (1993) apresentou um método de Monte Carlo para determinação da microestrutura de copolimerizações de estireno com compostos divinílicos. O sistema estudado pelo autor é importante em uma gama de aplicações industriais por formar estruturas porosas de alta massa molar através da reticulação provocada por ligações cruzadas entre radicais poliméricos e as insaturações dos compostos divinílicos. O autor mostrou ser possível a determinação das distribuições dessas ligações cruzadas e de massa molar.

Em trabalho posterior (TOBITA, 1995), o autor fez uso das técnicas estocásticas de modelagem para determinação da microestrutura em polimerizações em emulsão com formação de materiais com diferentes arquiteturas de cadeia e discorreu sobre a facilidade de obtenção de informações detalhadas sobre as distribuições de propriedades microestruturais sem a necessidade de considerações simplificadoras no mecanismo da polimerização (comuns à modelagem determinística), além de ressaltar a possibilidade de visualização direta dos produtos copoliméricos.

AL-HARTHI *et al.* (2009a) fizeram uso do algoritmo de Gillespie para simulação estocástica da copolimerização de acrilonitrila com metacrilato de metila pela utilização de técnicas radiculares controladas (ATRP) conduzidas em reatores batelada. Os autores exploraram a obtenção de propriedades estruturais para o sistema, tais como a conversão, massa molar média, índice de polidispersão, distribuições de composições químicas, de tamanhos de cadeia e de tamanhos de segmento (mônadas, díades, tríades, tétrades *etc.*) para qualquer momento da polimerização. Além disso, os autores verificaram efeitos de parâmetros reacionais (taxa de reatividade dos monômeros e estequiometria dos reagentes) na microestrutura do sistema polimérico resultante.

MEIMAROGLOU *et al.* (2011) apresentaram um modelo para simular a arquitetura de polietileno de baixa densidade altamente ramificado em reatores tubulares de alta pressão. Os autores apresentaram metodologia para arquivamento das informações topológicas completas de cada uma das cadeias simuladas, obtendo as distribuições de ramificações para o sistema.

Sistemas com cinética de polimerização complexa, sujeitos a etapas de transferência de cadeia intramolecular (*backbiting*), cisão- $\beta$  e propagação para macromonômero, foram estudados por meio da aplicação do algoritmo de Gillespie, com vista à determinação das distribuições de propriedades: ramificações e tamanho dos

segmentos (HAMZEHLU *et al.*, 2012). Neste estudo, sistemas em batelada e em semibatelada foram considerados para formação de copolímeros de acrilatos e metacrilatos.

### 3.2 Copolímeros do tipo gradiente

Nos últimos anos, uma parcela da comunidade científica teve sua atenção voltada aos materiais copoliméricos do tipo gradiente. Esses materiais são vistos como promissores pelas propriedades que apresentam, pelas conjecturas acerca de suas possíveis aplicações e pela sua fácil síntese. Confere-se aos copolímeros do tipo gradiente a classificação de material especializado, por ser projetado de maneira bem definida para exercer funções especializadas dentro de um sistema, constituindo importância no cenário atual de desenvolvimento tecnológico, em que os materiais especializados mostram-se indispensáveis (BEGINN, 2008). A seguir, busca-se mostrar essa promessa.

Os materiais copoliméricos do tipo gradiente, antes de desenvolvimento sintético exitoso, tiveram algumas de suas propriedades previstas teoricamente. Foi previsto que as propriedades térmicas desses materiais deveriam ser diferentes daquelas dos copolímeros do tipo aleatório e do tipo bloco. Calculou-se que os copolímeros do tipo gradiente, assim como os do tipo bloco, deveriam apresentar uma separação de microfases formando estruturas lamelares, porém, não com a intensidade de um degrau, como nos blocos, mas de forma difusa (AKSIMENTIEV & HOYST, 1999 *apud* BEGINN, 2008).

MATYJASZEWSKI *et al.* (2000) foram os primeiros a mostrar, através de análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), que os materiais copoliméricos possuem regiões amplas de temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>s), diferentemente dos copolímeros do tipo bloco, que apresentam duas temperaturas estreitas de transição, e dos copolímeros do tipo alternado, que apresentam uma única região estreita de transição vítrea, com temperatura situada entre as temperaturas de transição vítrea dos respectivos homopolímeros. Baseados nessas evidências, os autores sugeriram possibilidade de aplicação para os materiais do tipo gradiente como compatibilizantes.

Estudos que utilizaram a Teoria do Campo Auto Consistente (SCF) foram realizados para analisar a interação interfacial entre copolímeros de gradiente [A-*grad*-B] e a mistura contendo os respectivos homopolímeros A e B (SHULL, 2002). Os estudos predisseram que os valores de concentração micelar crítica dos copolímeros do tipo gradiente são maiores que os de copolímeros do tipo bloco, e aumentam quanto mais extenso for o gradiente. Posteriormente, esses resultados foram corroborados experimentalmente. WONG *et al.* (2007) mostraram, para copolimerização de poli(estireno-*grad*-metacrilato de metila) em meio de homo-polimetacrilato de metila, que a concentração micelar crítica é dez vezes maior do que o sistema com poli(estireno-*bloco*-metacrilato de metila).

Outros estudos teóricos (SCF) caracterizaram a interação interfacial de vários gradientes pelo grau de incompatibilidade entre as espécies monoméricas e mostraram que a atividade interfacial depende da forma do gradiente, sendo passível de manipulação (LEFEBVRE *et al.*, 2004).

KIM *et al.* (2006a) mostraram, assim como MATYJASZEWSKI *et al.* (2000), que temperaturas de transição vítrea se dão em regiões excepcionalmente amplas para os copolímeros do tipo gradiente. Os autores utilizaram copolímeros de estireno com 4-acetoxiestireno para obter seus resultados. As T<sub>g</sub>s foram obtidas para copolímeros do tipo gradiente e bloco (produzidos por polimerização radicalar controlada mediada por nitróxido) e aleatório (produzidos por polimerização radicalar livre). Os resultados foram semelhantes aos de MATYJASZEWSKI *et al.* (2000). Os autores sugeriram possível aplicação para os materiais de gradiente como material absorvente de impacto, devido às características da T<sub>g</sub>.

MOK *et al.* (2008a) apresentaram estudo mais detalhado sobre a tendência dos materiais copoliméricos do tipo gradiente em exibir amplas regiões de temperaturas de transição vítrea. Os autores, através de análises de DSC, reológicas e de espalhamento de raio-X para dois sistemas copoliméricos de gradiente (estireno com 4-acetoxiestireno e estireno com acrilato de n-butila), mostraram que a transição vítrea desses materiais depende de três fatores: massa molar, estrutura do gradiente e tendência de segregação entre os tipos de materiais que compõe o material polimérico. Essa tendência de segregação é fornecida pelo módulo de Flory-Huggins ( $\chi_{12} \cdot N$ ), em que  $\chi_{12}$  é o parâmetro de Flory-Huggins entre os meros do tipo 1 e 2 e N é o grau de polimerização. Os autores concluem que, a depender dos três fatores acima, o comportamento da região de transição vítrea pode ser controlado.



Com base no comportamento, demonstrado e previsto, dos materiais copolímeros do tipo gradiente, vislumbram-se algumas aplicações. A similaridade com os copolímeros do tipo bloco faz com que os materiais de gradiente sejam vistos como possíveis compatibilizantes eficazes de blendas de produtos poliméricos imiscíveis e também como um estabilizante de emulsões e de sistemas dispersos. Porém, toda essa discussão sobre as possíveis aplicações dos materiais poliméricos do tipo gradiente depende da equiparação das técnicas de polimerização radicalar controlada à polimerização aniônica como uma técnica de produção industrial de larga escala (BEGINN, 2008).

A literatura relata a utilização exitosa dos materiais de gradiente como compatibilizantes de blendas imiscíveis para alguns sistemas. Dentre eles, KIM *et al.* (2005) relatam a obtenção, pela adição de copolímero poli(estireno-*grad*-acrilato de n-butila), de blenda dos respectivos homopolímeros. TAO *et al.* (2006) apresentaram a blenda de poliestireno com policaprolactano através de adição ao sistema de poli(estireno-*grad*-4-hidroxiestireno). Os autores também constataram que a compatibilidade da polilactona com o copolímero do tipo gradiente se deu por estabilidade gerada por ligações hidrogênio.

Aplicações desse material como amortecedores de impacto e absorventes de vibração são consideradas pelo fato da dissipação de energia atingir um valor máximo nas temperaturas de transição vítreas, que se apresentam excepcionalmente amplas para os materiais de gradiente (MOK *et al.*, 2008b)

Outras aplicações, tais como adesivos sensíveis à pressão, agente de umedecimento, agente de dispersão e material de revestimento, são vislumbradas, porém o desempenho desses materiais para essas aplicações ainda carece de investigação (TORKELSON *et al.*, 2008, BEGINN, 2008).

Em vista do desenvolvimento de materiais como do tipo gradiente, em que toda a estrutura da cadeia polimérica é importante para a determinação das propriedades do material, alguns estudos experimentais e teóricos sobre o processo de polimerização foram realizados. Em sequência, tenta-se mostrar o progresso dos estudos na área através de alguns artigos.

### 3.2.1 Estudos experimentais

BEGINN (2008), em revisão sobre os copolímeros do tipo gradiente, apresenta um fichamento sobre os aspectos mais básicos da preparação desses materiais. O autor aborda a necessidade de utilização de técnicas de polimerização não sujeitas a terminações, as características do gradiente natural, obtido em copolimerizações em batelada, e do gradiente forçado, pela adição de um dos comonômeros em processos em semibatelada. Também considera possíveis falhas na síntese de copolímeros do tipo gradiente para sistemas que apresentam pontos azeotrópicos de composição e com tendência a formar copolímeros do tipo aleatório.

Os primeiros materiais poliméricos do tipo gradiente estudados foram produzidos e caracterizados por estratégias *blind flight*, em que alíquotas são tomadas do meio reacional para posterior caracterização do polímero produzido (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996b, AREHART *et al.*, 1997 *apud* BEGINN, 2008). GRESZTA & MATYJASZEWSKI (1996b) foram os primeiros a apresentar resultados de uma síntese de material de gradiente forçado, utilizando estireno com metacrilato de metila e técnica de polimerização radicalar controlada ATRP.

MIGNARD *et al.* (2004) apresentaram a obtenção de copolímeros de gradiente (estireno com acrilato de n-butila) com monitoramento em tempo real das estruturas produzidas. Eles utilizaram a técnica ACOMP (*Automatic Continuous On-Line Monitoring of Polymerization Reaction*), por meio da utilização de uma série de técnicas de análise, combinada ao modelo de Mayo-Lewis para obtenção dos tamanhos médios de segmento e das taxas de reatividade do sistemas, como uma forma de caracterização das estruturas obtidas. Em trabalho posterior, também com monitoramento da polimerização em tempo real, FUJISAWA & PENLIDIS (2007) discutiram sobre políticas de alimentação e suas influências na microestrutura, apontando a possibilidade de produção de copolímeros com gradiente de composição uniforme, desde que seja possível o monitoramento em tempo real.

DETTMER *et al.* (2004) produziram copolímeros de gradiente para um sistema de polimerização mais complexo, com substituintes norboneno. Os autores utilizaram polimerização via metátese por abertura de anel (ROMP) para produzir copolímeros poli(exo-5-(benziloxi)norboneno-grad-exo-5-[(4-tert-butil)benziloxi]norboneno) por uma estratégia *dual-ramp*, em que se faz a adição de ambas as espécies monoméricas ao sistema. Concluíram que essa estratégia de adição conjunta fornece maior controle ao

gradiente de composição formado e também mostraram a obtenção de copolímeros do tipo gradiente em processo semibatelada, mesmo nos casos em que os produtos copoliméricos têm tendência a formar estruturas aleatórias, denotada pela razão unitária de taxas de propagação.

BEGINN (2008) ressaltou que os programas sobre políticas de alimentação são escassos na literatura para polimerizações controladas, embora exista farta indicação para todo tipo de reator para as polimerizações radicalares livres. O autor relata as diferenças entre os dois casos, na medida em que as políticas de alimentação para processos livres buscam controlar a DCQ para toda a polimerização, impedindo, assim, misturas.

Não existe, ainda, técnica de caracterização experimental das estruturas de gradiente formadas, apesar de algum avanço na visualização das estruturas por meios de técnicas de Microscopia de Força Atômica (AFM) (BÖRNER *et al.*, 2002, LORD *et al.*, 2004). Nesses estudos, foram produzidos copolímeros do tipo gradiente de metacrilato de metila com (2-trimetilsililoxi) etil metacrilato. Posteriormente, foi realizada a transformação dos meros derivados de siloxano em macromonômero (2-(2-bromopropionil-oxi) etil metacrilato). Por último, foram enxertadas cadeias de acrilato de n-butila aos comonômeros derivados de siloxano, formando uma estrutura com arquitetura tipo pente em cadeia principal do tipo gradiente (poli((MMA-*grad*-2-(2-bromopropionil-oxi) etil metacrilato)-*graft*-nBuA)). O aumento de composição dessas ramificações enxertadas, ao longo da cadeia, foi passível de visualização por técnicas de microscopia.

### 3.2.1 Estudos teóricos

A obtenção de copolímeros de gradiente foi modelada deterministicamente, com auxílio da técnica dos momentos, por WANG *et al.* (2006). Os autores obtiveram gradientes uniformes de composição, através da adição de comonômero em processo RAFT em semibatelada com composição instantânea e média monitorada. O estudo também tratou da obtenção dos perfis de alimentação de comonômero para formação de estruturas com distribuição de sequência de monômeros programada, fornecendo informações sobre políticas de alimentação, com intuito de formação de gradiente para uma gama de pares de comonômeros.

AL HARTHI *et al.* (2009b) utilizaram o algoritmo de Gillespie para simulação de modelo estocástico para dois sistemas de copolimerização ATRP em reatores semibatelada: estireno com MMA e acrilonitrila com MMA. O trabalho mostrou a possível obtenção de copolímeros do tipo gradiente, mesmo nos casos em que as taxas de reatividade são próximas. Para monitoramento do gradiente, fez-se uso da fração molar instantânea de meros de um determinado tipo na cadeia polimérica e das frações de mônadas, díades e tríades (tamanhos de segmento). AL HARTHI *et al.* também destacaram o vigor das técnicas estocásticas de modelagem para determinação da microestrutura do sistema.

A obtenção de informações sobre fatores da microestrutura local de cadeias poliméricas foi também realizada através de modelagem determinística por ZARGAR & SCHORK (2009). Os autores apresentaram uma maneira de modelar o sistema de polimerização de modo a obter informações sobre os tamanhos dos segmentos que compõem as cadeias poliméricas. Ao invés da modelagem da estrutura das cadeias, pelos autores chamada de ‘modelos de cadeia’, foi realizada a modelagem da formação de sequências de mesmo tipo mérico (segmentos), denominada de ‘modelos de sequência’. Por meio desse procedimento e da utilização da técnica dos momentos, os autores determinaram, para sistemas em batelada, a evolução temporal dos tamanhos de sequência para cada sistema. Além disso, avaliaram o efeito de *composition drift* e apontaram a possibilidade de projeto da distribuição de sequências.

YE & SCHORK (2009) utilizaram o modelo de sequência para determinação de propriedades microestruturais de materiais produzidas por processo RAFT em reatores semibatelada. Os autores mostraram o potencial dos modelos de sequência para produção de copolímeros aleatórios e com gradiente linear de composição, através de políticas de alimentação de comonomero.

WANG & BROADBELT (2009a) aplicaram o algoritmo de Gillespie para determinação da microestrutura de produtos obtidos em copolimerizações mediadas por nitróxido (NMP) de estireno com MMA. As autoras foram as primeiras a ressaltar a necessidade da descrição da sequência explícita dos meros na cadeia polimérica para determinação unívoca da microestrutura do sistema (logo, das propriedades do material), colocando-se em divergência às propriedades anteriormente utilizadas na literatura para monitoramento das estruturas formadas (composição instantânea e tamanhos de sequências - mônadas, díades, tríades *etc.*).

WANG & BROADBELT também mostraram que a composição instantânea não é sensível a alguns eventos da polimerização que afetam de modo severo as estruturas das cadeias, como, por exemplo, as terminações por combinação, ou, para sistemas com arquitetura de cadeia não linear, as reações que formam ramificações. Também discutiram sobre as limitações da utilização da distribuição de tamanhos de sequência, sem levar em conta como essas sequências estão distribuídas nas cadeias poliméricas. Por esses motivos, WANG & BROADBELT apresentaram uma propriedade microestrutural que leva em consideração toda a extensão da estrutura das cadeias poliméricas: *o tamanho médio de segmento por posição normalizada*. Essa propriedade será discutida adiante, devido à relevância que tem para o presente trabalho. No mesmo estudo, WANG & BROADBELT mostraram, ainda, pela análise de toda a microestrutura das cadeias, que o grau de alternância de segmentos em cadeias copoliméricas do tipo gradiente é muito elevado, aproximando a morfologia das cadeias às das cadeias do tipo aleatório.

Em outro estudo, WANG & BROADBELT (2009b) analisaram os fatores que afetam os tamanhos dos segmentos utilizando, para obtenção dos resultados, modelo estocástico para sistema de copolimerização mediada por nitróxido de estireno com MMA. Os resultados, comparando os tamanhos de segmento com a fração molar de monômeros no meio reacional, mostraram que os tamanhos médios de segmento crescem exponencialmente com a conversão e que a concentração de agente de captura (no caso, o nitróxido) exerce importante influência na microestrutura.

Posteriormente, as autoras mostraram a possibilidade de produção de copolímeros de gradiente com sequência métrica projetada através de resolução de problemas de otimização, em que a função objetivo é construída a partir de variáveis relacionadas aos tamanhos de segmento e suas posições na cadeia polimérica (WANG & BROADBELT, 2011b). As variáveis de decisão utilizadas para construção dos materiais com sequências projetadas foram a taxa de adição de comonômero ao meio reacional, a concentração de iniciador monomolecular e a concentração de radicais nitroxila. Ressalta-se a importância deste trabalho para o desenvolvimento dos materiais do tipo gradiente, pelos tópicos relacionados às propriedades e aplicações desses materiais apresentados no início do capítulo.

VAN STEENBERGE *et al.* (2012) utilizaram o algoritmo de Gillespie para simular estocasticamente sistemas de polimerização conduzidos com técnicas radicalares controladas (ATRP) para monômeros do tipo acrilato, metacrilato e

estirênico. Foram apresentados gráficos que mostram a microestrutura do sistema através de vinculação de cores às coordenadas da matriz que guarda as informações sobre a estrutura dos meros. Os autores propuseram nova propriedade para caracterização e avaliação da qualidade de gradientes lineares de composição: o desvio de gradiente linear, ' $\langle GD \rangle$ '. Essa propriedade é definida para cada tamanho de cadeia possível e consiste na somatória dos desvios entre a quantidade acumulada de uma espécie monomérica em determinada posição e a quantidade acumulada para a posição que um gradiente com composição linear perfeita teria. Essa propriedade, segundo VAN STEENBERGE *et al.*, possibilita a análise da qualidade do gradiente e é facilmente deduzida para outros tipos de gradiente de composição. Foram também investigados, os fatores que afetam a qualidade do gradiente linear e verificou-se que o índice de polidispersão é um fator intimamente relacionado, levando os autores a sugerir que o próprio índice de polidispersão seria uma propriedade capaz de caracterizar o gradiente de composição das cadeias copoliméricas.

### 3.3 *Lacuna científica e justificativa*

Percebe-se algum avanço recente na área de síntese e caracterização de copolímeros com estrutura bem definida, quando se tem interesse em descrever a estrutura de toda a cadeia, apesar da quantidade de trabalhos na área ainda ser escassa. Entretanto, não são encontradas, na literatura, investigações que utilizem reatores com modo contínuo de operação para produção dos materiais poliméricos de microestrutura que se faz interessante em toda a extensão de suas cadeias. Talvez isso tenha ocorrido pela relação íntima existente entre o desenvolvimento científico e os copolímeros do tipo gradiente, produzidos, até onde é sabido, exclusivamente por processos em batelada e semibatelada em laboratório.

Ocorre, também, que algumas simulações estocásticas de processos em semibatelada, realizadas em alguns dos artigos abordados, modelam as correntes afluentes de comonômero(s) de modo grosseiro. Alguns trabalhos utilizam a técnica de não atualização da quantidade de uma das espécies monoméricas, após seu consumo nas reações de propagação, para mimetizar a entrada, pela corrente afluente, da espécie alimentada. Outro fator é a definição do algoritmo de Gillespie para, somente, processos

em bateladas bem misturadas. De maneira geral, os trabalhos que simulam processos em semibatelada não descrevem o procedimento realizado para tal.

Outra lacuna referente aos copolímeros em que se há interesse de descrever toda a estrutura da cadeia é a caracterização teórica e experimental da microestrutura do material produzido. Propriedades que não descrevem de modo unívoco as microestruturas das cadeias poliméricas ainda são utilizadas, sendo as discussões ainda incipientes em ambas as áreas, teórica e experimental, originadas nos trabalhos de BÖRNER *et al.*(2002) e de WANG & BROADBELT (2009a). No caso teórico, existem ainda definições que dependem do tamanho de cadeia e do tipo de gradiente, constituindo, assim, definições não gerais e de difícil aplicação para sistemas reais, em que há distribuição de tamanhos de cadeia e os gradientes de composição podem ter formas variadas.

Pelos motivos acima apresentados, justifica-se este trabalho, que tem por objetivo sintetizar modelos dinâmicos de simulação estocástica em processos conduzidos em reatores contínuos e contribuir para a caracterização teórica de toda a microestrutura de produtos copoliméricos com arquitetura linear de cadeia.

# Capítulo 4 – Metodologia

Neste capítulo são apresentados os métodos utilizados na realização do presente estudo. O trabalho foi inteiramente desenvolvido a partir de técnicas teóricas que envolvem a modelagem estocástica dos sistemas de polimerização para determinação da microestrutura detalhada das cadeias poliméricas presentes no sistema reacional.

## *4.1 Material utilizado*

Todas as etapas de modelagem e simulação foram realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP), do Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ. Foi utilizado um computador com processador Intel® Core™ i5-2430 2,40 GHz e memória instalada de 4,00 GB.

Os códigos computacionais referentes às etapas de modelagem e simulação dos sistemas estudados foram todos escritos em linguagem FORTRAN90 e compilados pela utilização do Inter® Visual Fortran Compiler acoplado ao Microsoft Visual Studio 2008. A escolha de uma linguagem compilada de programação se deveu à maior eficiência desta classe, em comparação às linguagens interpretadas, o que é importante para os processos computacionalmente intensivos, como as simulações de Monte Carlo. Os números aleatórios utilizados nesse trabalho foram gerados por um algoritmo de método congruencial multiplicativo, encontrado na biblioteca de portabilidade do compilador. A representação gráfica do resultado das simulações foi realizada através do pacote computacional MATLAB 7.6.0 (R2008a).

## *4.2 Estratégia de modelagem*

A utilização do algoritmo de Gillespie (GILLESPIE, 1976, GILLESPIE, 1977) permite a obtenção das propriedades microestruturais de cadeias poliméricas produzidas



em bateladas isotérmicas e bem misturadas. A estratégia de modelagem concebida para obtenção das informações estruturais de materiais copoliméricos produzidos por reatores contínuos foi a extensão e utilização do algoritmo de Gillespie usado para representar os reatores contínuos, contemplando os dois casos extremos de modo de micromistura: máxima micromistura e segregação completa.

#### 4.3 Implementação do algoritmo de Gillespie

O algoritmo de Gillespie foi primeiramente implementado para um sistema modelo para a assimilação das técnicas e suas nuances. O modelo escolhido foi o OREGONATOR, uma simplificação do mecanismo cinético proposto por FIELD *et al.* (1972) para a representação das interessantes reações descobertas no início da década de 1950 pelo físico russo Boris P. Belousov e popularizadas na década posterior, a partir da publicação de Anatoly Zhabotinsky (BELOUSOV, 1958, ZHABOTINSKY, 1964). Essas reações, conhecidas como reações de Belousov-Zhabotinsky, apresentam comportamento inusitado, pelas oscilações nas quantidades das espécies presentes, e servem como exemplo clássico para demonstração, tanto experimental quanto teórico-matemática, dos processos dinâmicos não lineares (GILLESPIE, 1977, SANCHES, 2007).

O OREGONATOR é um mecanismo cinético constituído por 8 espécies químicas e 5 reações, como pode ser visto nas Equações 4.1 a 4.5:



onde  $c_i$  não é a constante cinética determinística da reação  $i$ , e sim a constante estocástica, conforme notação abordada no Capítulo 2. A nomenclatura utilizada para os nomes dos reagentes foi a mesma utilizada por GILLESPIE (1976) e tem a seguinte lógica: as espécies X são reagentes, apenas apresentam consumo; as espécies Y são as que apresentam comportamento oscilatório em sua população; por último, as espécies Z, constituem as espécies produtos, que somente são geradas no processo cinético.

Para a simulação, foi adotado um conjunto de constantes cinéticas e condições iniciais idêntico ao descrito por GILLESPIE (1977) para fins de comparação e validação do algoritmo construído, que se encontra presente no Anexo 1 desta dissertação.

#### 4.4 Implementação do método para sistemas de polimerização

Com objetivo de modelar a formação das microestruturas em copolimerizações radiculares controladas, foram desenvolvidos modelos mais simples e, a partir da sofisticação dos mesmos, obtidos os modelos de interesse.

##### 4.4.1 Homopolimerização radicalar livre

O primeiro modelo de polimerização implementado para simulação estocástica foi uma homopolimerização radicalar livre com mecanismo cinético mostrado na Tabela 4.1. Foi também realizado através deste sistema um estudo para a verificação da exequibilidade computacional da técnica aplicada a sistemas de polimerização.

Tabela 4.1: Sistema de polimerização primeiramente implementado pelo algoritmo de Gillespie.

Etapa	Mecanismo Cinético
Iniciação	$I \xrightarrow{k_D} 2R$ $R + M \xrightarrow{k_i} P_1$
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$
Terminação por Desproporcionamento	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{td}} L_i + L_j$

Como pode ser notado na Tabela 4.1, foram admitidas as hipóteses da cadeia longa e da reatividade igual na etapa de propagação. Para este sistema polimérico, do ponto de vista microestrutural, o tamanho é a única característica que diferencia as cadeias poliméricas. A simulação estocástica, por meio do algoritmo de Gillespie, permite o acompanhamento da evolução temporal da distribuição de tamanhos de cadeia para esse sistema.

Nessa homopolimerização existem dois tipos de cadeias poliméricas: as vivas, representadas por P, que podem crescer através de reações de propagação, e as mortas, denotadas por L, que sofreram terminação.

As informações sobre o tamanho de cada cadeia presente no sistema reacional são armazenadas durante a simulação em *vetores de tamanho*, um para cada tipo de cadeia, sujeitos a alocação dinâmica de memória. O tamanho de cada vetor é igual ao número de cadeias poliméricas do tipo que o vetor representa e cada coordenada representa um tamanho de cadeias. Assim, utilizando a mesma notação dos capítulos anteriores, para um sistema reacional com M cadeias vivas e N mortas, os vetores de tamanho são fornecidos por:

$$\underline{P} = [j_{P,1} \quad j_{P,2} \quad \dots \quad j_{P,M}], \quad (4.6)$$

$$\underline{L} = [j_{L,1} \quad j_{L,2} \quad \dots \quad j_{L,N}]. \quad (4.7)$$

Esses vetores sofrem mudanças de dimensão através de alocação dinâmica de memória em acordo com a evolução temporal do sistema. Por exemplo, caso um radical não polimérico reaja com monômero para formar uma cadeia viva de tamanho unitário, uma coordenada de valor unitário, referente à cadeia recém-formada, é acrescentada a  $\underline{P}$ .

O algoritmo de Gillespie, como já visto, dedica-se a simular a evolução temporal dos estados do sistema pelas sucessivas determinações de qual evento ocorrerá e em quanto tempo o evento ocorrerá. Caso uma reação de propagação ou de terminação ocorra no sistema, ainda um terceiro questionamento deve ser respondido para a determinação do evento por completo. Deve ser determinada qual das cadeias poliméricas sofreu propagação ou quais cadeias sofreram terminação. Como o sistema reacional é processado em batelada bem misturada, além da admissão da hipótese da cadeia longa, a probabilidade de sofrer uma determinada reação é a mesma para todas as

cadeias. Dessa forma, a seleção de qual cadeia reagiu é feita por meio da geração de mais um número aleatório inteiro, uniformemente distribuído, no intervalo  $[1, M]$ , tal que  $M$  é o número total de cadeias vivas.

Pela análise de frequência das coordenadas dos vetores  $\underline{P}$  e  $\underline{L}$ , é possível a construção da DTC completa para todos os tipos de cadeia em qualquer momento da polimerização.

A título de validação dos resultados obtidos pelas simulações estocásticas para o sistema, os tamanhos médios de cadeia e o índice de polidispersão foram também obtidos por meio da Técnica dos Momentos e comparados ao resultado estocástico.

#### 4.4.2 Homopolimerização radicalar controlada

A etapa de equilíbrio de radicais poliméricos entre as cadeias vivas e dormentes, que confere caráter vivo ao sistema, foi incluída ao modelo. Foi adicionada a reação reversível que simula a captura e soltura do radical polimérico pelo agente de captura, tal como ocorre na polimerização de estireno mediada por nitróxido utilizando TEMPO (ZHANG & RAY, 2002). O mecanismo cinético da polimerização, adido da etapa de captura e soltura, é representado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Mecanismo cinético de uma polimerização controlada mediada por nitróxido (ZHANG & RAY, 2002).

Etapa	Mecanismo Cinético
Iniciação	$I \xrightarrow{k_D} 2R$ $R + M \xrightarrow{k_I} P_1$
Propagação	$P_i + M \xrightarrow{k_p} P_{i+1}$
Equilíbrio com o Nitróxido	$P_i + X \xrightleftharpoons[k_{uncap}]{k_{cap}} D_i$
Terminação por Combinação	$P_i + P_j \xrightarrow{k_{tc}} L_{i+j}$

As cadeias dormentes configuram mais um tipo de cadeia polimérica presente no sistema. Assim, além dos vetores de tamanho  $\underline{P}$  e  $\underline{L}$ , que representam as cadeias vivas e

mortas, faz parte desse sistema o vetor  $\underline{D}$ , que guarda as informações de tamanho acerca das cadeias dormentes:

$$\underline{D} = [\dot{j}_{D,1} \quad \dot{j}_{D,2} \quad \dots \quad \dot{j}_{D,O}], \quad (4.8)$$

para um sistema com  $O$  cadeias dormentes. O resultado da modelagem foi interpretado com base no comportamento esperado para uma polimerização radicalar controlada, que é a distribuição estreita de tamanhos de cadeia, caracterizada por índice de polidispersão baixo, compreendido entre 1 e 2.

#### 4.4.3 Extensão para as copolimerizações

O modelo foi estendido para o caso das copolimerizações pela adição do comonômero e de todas as etapas pertinentes (GRESZTA & MATYJASZEWSKI, 1996a, DE ARAÚJO, 2010), resultando no mecanismo mostrado na Tabela 4.3.

É importante ressaltar que a Tabela 4.3 mostra o mecanismo cinético escrito de modo a considerar somente tamanho de cadeia e composição química; porém, a simulação estocástica fornece informações sobre toda a microestrutura das cadeias poliméricas presentes no sistema reacional, no caso, fornecida pela sequência métrica exata de todas as cadeias.

Diferentemente dos modelos simulados para as homopolimerizações, faz-se necessário um meio para armazenamento das sequências métricas de cada uma das cadeias, de modo que a rotina desenvolvida para as copolimerizações é sensivelmente diferente.

As cadeias são separadas em grupos, por tipo (viva, dormente ou morta) e por mero terminal (tipo 1 ou tipo 2), sendo assim, é possível elencar os seguintes grupos de cadeia, P1, P2, D1, D2, L1 e L2.

O armazenamento da microestrutura das cadeias é feito por meio de três diferentes estruturas matemáticas para cada tipo de cadeia, sendo duas vetoriais e uma matricial.

Tabela 4.3: Mecanismo cinético utilizado para implementação do algoritmo de Gillespie, para simulação do modelo estocástico.

Etapa	Mecanismo Cinético
Iniciação	$I \xrightarrow{k_D} 2R$ $R + M_1 \xrightarrow{k_1} P_{1,0}$ $R + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}$
Propagação	$P_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{i+1,j}$ $P_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} Q_{i,j+1}$ $Q_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{i+1,j}$ $Q_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} Q_{i,j+1}$
Equilíbrio com o Nitróxido	$P_{i,j} + X \xrightleftharpoons[k_{descap1}]{k_{cap1}} Z_{i,j}$ $Q_{i,j} + X \xrightleftharpoons[k_{descap2}]{k_{cap2}} W_{i,j}$
Terminação por Combinação	$P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{tc11}} L_{i+m,j+n}$ $P_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc12}} L_{i+m,j+n}$ $Q_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc22}} L_{i+m,j+n}$
Terminação por Desproporcionamento	$P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{td11}} L_{i,j} + L_{m,n}$ $P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{td11}} L_{i,j} + L_{m,n}$ $P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{td11}} L_{i,j} + L_{m,n}$

A técnica desenvolvida atribui uma etiqueta a cada cadeia polimérica presente no sistema, de modo que sempre que uma nova cadeia polimérica surge através das reações



um número é vinculado à cadeia gerada. Esse número acompanha a cadeia enquanto esta não sofrer terminação. Quando a terminação ocorre, a cadeia morta recebe outro número, independente do primeiro.

Esses números são guardados em *vetores de identificação de cadeias*. Cada um dos vetores representa um tipo de cadeia e tem o tamanho igual à quantidade de cadeias daquele determinado tipo. Assim, obtêm-se os seguintes vetores de identificação:

$$\underline{P1}_{\text{label}} = [1_{P1,1} \quad 1_{P1,2} \quad \dots \quad 1_{P1,nP1}], \quad (4.11)$$

$$\underline{P2}_{\text{label}} = [1_{P2,1} \quad 1_{P2,2} \quad \dots \quad 1_{P2,nP2}], \quad (4.12)$$

$$\underline{D1}_{\text{label}} = [1_{D1,1} \quad 1_{D1,2} \quad \dots \quad 1_{D1,nD1}], \quad (4.13)$$

$$\underline{D2}_{\text{label}} = [1_{D2,1} \quad 1_{D2,2} \quad \dots \quad 1_{D2,nD2}], \quad (4.14)$$

$$\underline{L1}_{\text{label}} = [1_{L1,1} \quad 1_{L1,2} \quad \dots \quad 1_{L1,nL1}], \quad (4.15)$$

$$\underline{L2}_{\text{label}} = [1_{L2,1} \quad 1_{L2,2} \quad \dots \quad 1_{L2,nL2}], \quad (4.16)$$

onde cada coordenada representa o rótulo de uma cadeia.

Quando uma reação que provoca modificação no grupo em que a cadeia se encontra ocorre, o rótulo daquela determinada cadeia é transferido para o grupo que a representa.

A configuração da sequência métrica de cada uma das cadeias é guardada na *matriz de estruturas*, que é pré-alocada no início da simulação. Duas matrizes são utilizadas: uma para guardar as informações das cadeias vivas e dormentes e outra para representar as cadeias mortas. A *i*-ésima linha da matriz de estruturas guarda a informação da sequência métrica da cadeia rotulada como *i*. Cada coluna *j* guarda a informação sobre o tamanho de segmento (WANG & BROADBELT, 2009a) que ocupa a posição *j* na cadeia. A Figura 4.1 auxilia o entendimento dessa codificação.

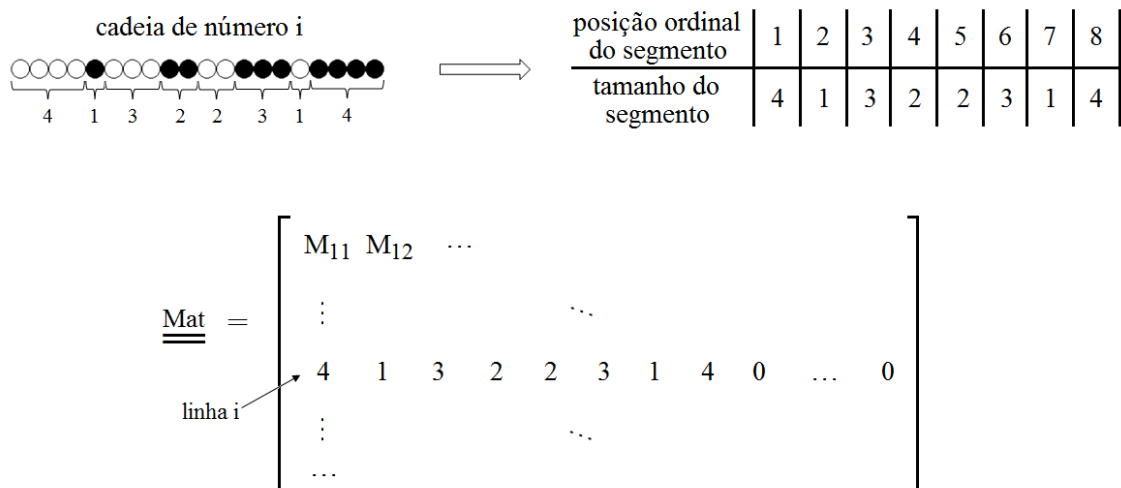


Figura 4.1: A Matriz de Estruturas armazena as informações sobre a sequência métrica de cada cadeia presente no sistema polimérico.

Essa metodologia de armazenamento, utilizando os rótulos e uma matriz, é mais econômica computacionalmente, tanto em termos de alocação de memória quanto em termos de processamento, do que a forma descrita por VAN STEENBERGE *et al.* (2012). Na forma de VAN STEENBERGE *et al.* (2012), as informações sobre todas as reações, mesmo o equilíbrio entre vivas e dormentes, ocorridas na polimerização são guardadas em uma matriz denominada “matriz de história de eventos reacionais”. A partir desta, é recuperada outra matriz, denominada “matriz de composição copolimérica” (Figura 4.2), em que cada linha representa uma cadeia, assim como na matriz de estruturas do presente trabalho, e cada coordenada pode assumir o valor 1 ou 2 (ou 0 e 1...), a depender da unidade métrica.

Matriz de Composição Copolimérica - VAN STEENBERGE *et al.* (2012)

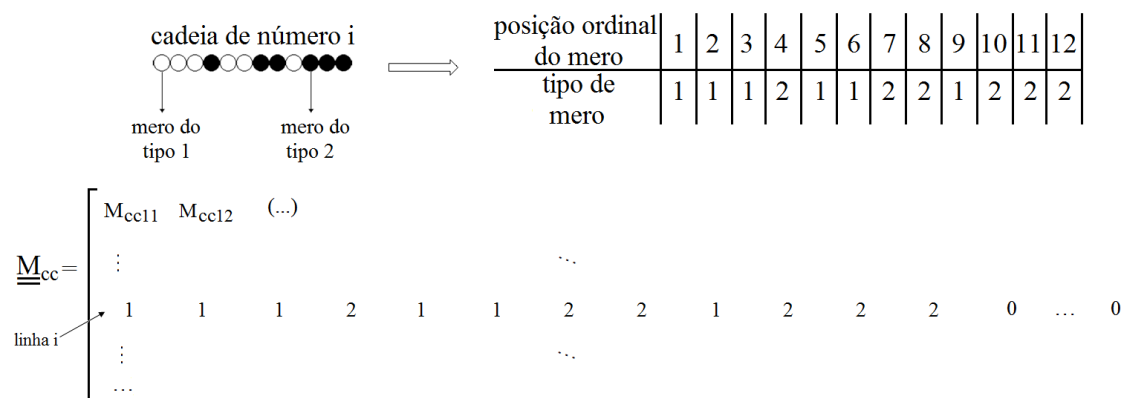


Figura 4.2: Matriz de composição copolimérica de VAN STEENBERGE *et al.* (2012) em que cada coordenada representa um mero.



A matriz copolimérica utilizada no presente trabalho também é mais eficiente computacionalmente do que as transferências de linhas inteiras entre várias matrizes de estruturas, uma para cada tipo de cadeia, como realizado por WANG & BROADBELT (2009a, 2009b), conforme mostra a Figura 4.3.

Matrizes para cada tipo de cadeia - WANG & BROADBELT (2009a, 2009b)

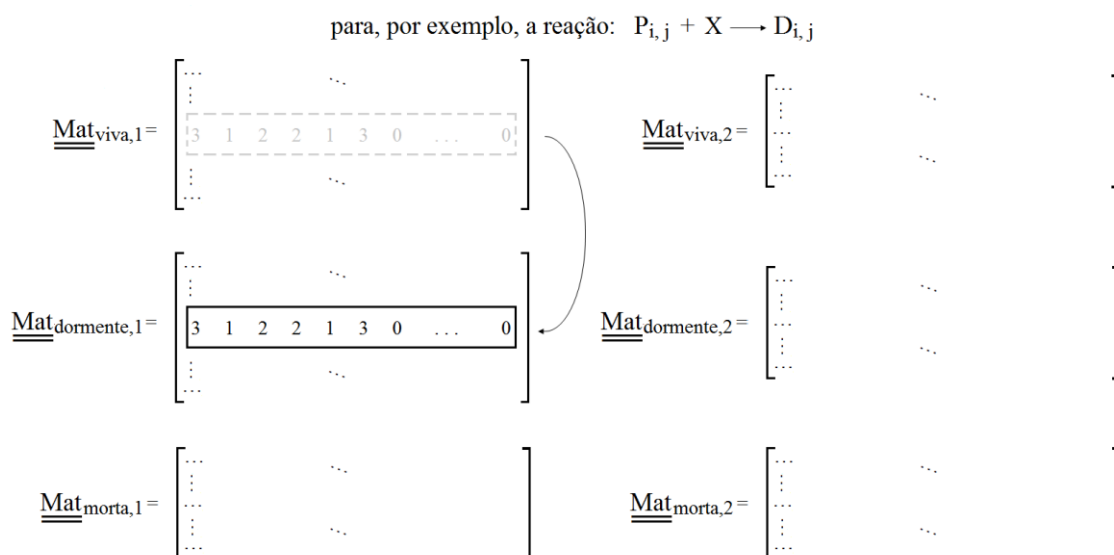


Figura 4.3: Procedimento realizado por WANG & BROADBELT (2009a, 2009b).

Para a escrita correta dos tamanhos de segmento na matriz de estruturas durante a simulação, faz-se ainda necessário definir outro vetor, com o número de segmentos que cada uma das cadeias possui. A  $i$ -ésima coordenada desse vetor representa o número de segmentos da cadeia de rótulo  $i$  (Figura 4.4).

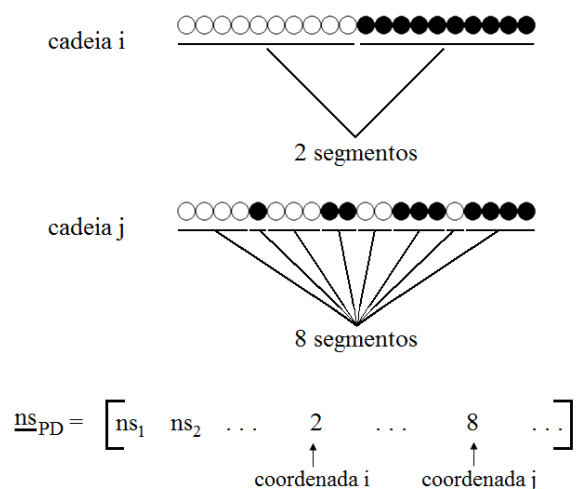


Figura 4.4: Vetor tamanho de segmentos.

Assim, o vetor que representa o número de segmentos é dado por:

$$\underline{ns}_{P,D} = \left[ ns_1 \quad ns_2 \quad \dots \quad ns_{n(P,D)} \right], \quad (4.17)$$

para as cadeias vivas e dormentes e por:

$$\underline{ns}_L = \left[ ns_1 \quad ns_2 \quad \dots \quad ns_{nL} \right], \quad (4.18)$$

para as cadeias mortas.

Para melhor entendimento desse procedimento de atualização da matriz de estruturas, a realização para uma reação (Equação 4.19) de propagação cruzada é exemplificada:



Quando esta reação ocorre no sistema, primeiramente são realizadas as etapas básicas do funcionamento do algoritmo de Gillespie: atualização das quantidades de espécies químicas, atualização temporal e cálculo das novas funções de propensão (probabilidades). Posteriormente, é determinada qual das cadeias Q (na nomenclatura utilizada anteriormente, grupo P2) sofreu a reação, através da geração de um número aleatório inteiro, n1, uniformemente distribuído no intervalo [1, numQ], onde numQ é a quantidade de cadeias Q. O rótulo da cadeia que sofreu a reação é o que ocupa a n1-ésima coordenada do vetor de identificação das cadeias do grupo P2,  $\underline{P2}_{label}(n1)$ .

Como a reação química constitui uma propagação cruzada entre um radical polimérico com mero do tipo 2 e o monômero do tipo 1, o que configura a formação de outro segmento, o vetor do número de segmentos é atualizado em sua coordenada n1, referente à n1-ésima cadeia:

$$\underline{ns}_{P,D}(n1) = \underline{ns}_{P,D}(n1) + 1, \quad (4.20)$$

e a matriz de estruturas é atualizada em sua coordenada  $\underline{Mat}_{P,D}(n1, \underline{ns}_{P,D}(n1))$ :

$$\underline{\underline{\text{Mat}}}_{P,D}(n1, \underline{\text{ns}}_{P,D}(n1)) = 1. \quad (4.21)$$

Atualizadas as informações estruturais sobre a cadeia que sofreu a reação, o algoritmo de Gillespie é reiterado, voltando à etapa de geração de novos números aleatórios para determinação da reação conseguinte.

Nuances são encontradas no algoritmo de Gillespie aplicado às copolimerizações. Por exemplo, reações de terminação por combinação envolvem a inversão de uma das linhas da matriz de estruturas, para ser acoplada a outra. Além disso, a determinação da última unidade mérica da cadeia morta formada dependerá do número total de segmentos ser par ou ímpar e também da terminação ser ou não cruzada (ver Figura 4.5). Assim, a escrita do algoritmo de Gillespie para determinação de microestruturas, a despeito da fácil concepção lógico-matemática, pode ser dificultada pela peculiaridade dos procedimentos a serem tomados na implementação de cada reação química.

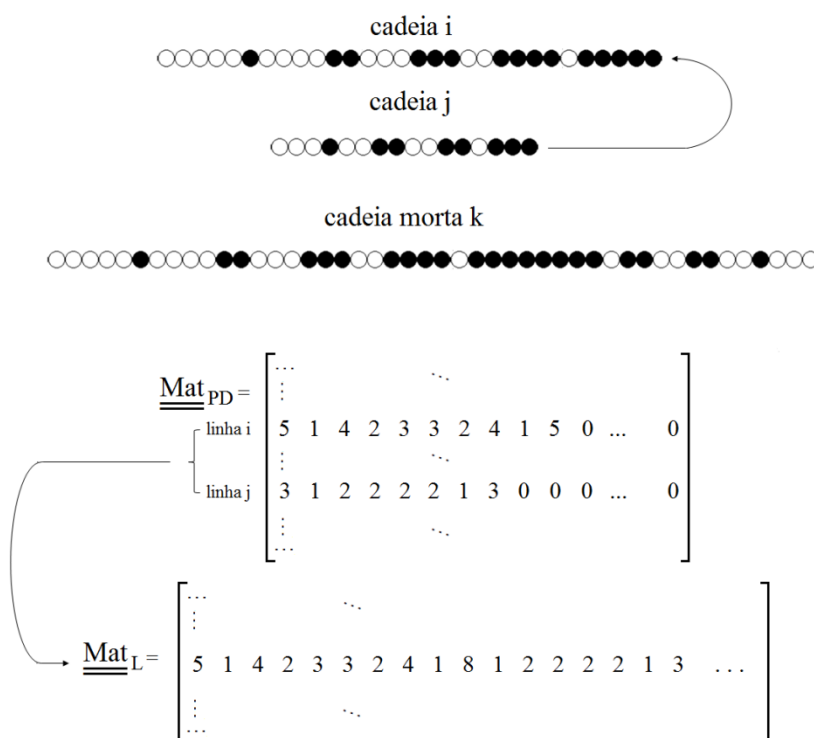


Figura 4.5: Esquema que ilustra das nuances descritas para as reações de terminação por combinação.

O Anexo 2 desta dissertação é constituído por um fragmento de código em FORTRAN90, em que é mostrada a parte iterativa do algoritmo de Gillespie, onde estão contidas as atualizações da matriz de estrutura para cada uma das reações do mecanismo cinético.

#### 4.5 Extensão para sistemas contínuos

Foram desenvolvidas duas estratégias para abordagem estocástica da polimerização em sistemas contínuos: uma para sistemas com macro e micromistura máximas (CSTR de máxima micromistura) e outra para sistemas de micromistura totalmente segregados em reatores com geometria e modo de operação quaisquer. Os modos de micromistura fornecem informação sobre o grau de mistura em nível molecular no sistema. Nos sistemas que possuem grau máximo de micromistura, denominados de *máxima micromistura*, os diferentes elementos de fluido estão imediata e totalmente misturados em nível molecular. Em um sistema com grau mínimo de micromistura, denominado *completamente segregado*, os diferentes elementos de fluido jamais trocam massa, comportando-se como glóbulos segregados que permanecem tempos distintos dentro do reator (FOGLER, 2009).

O desenvolvimento para os sistemas de micromistura perfeita foi realizado com base na ideia do algoritmo de simulação estocástica acelerada  $\tau$ -leaping, de atualização das quantidades presentes no sistema em intervalos finitos e pré-determinados de tempo  $\tau$ , para tanques de mistura perfeita (CSTR) ou reatores semibatelada. Esse desenvolvimento, apesar de ser exibido aqui, não foi aplicado a polimerizações neste trabalho por motivos que serão discutidos adiante.

O desenvolvimento para sistemas completamente segregados foi baseado na premissa de que estes sistemas, por serem compostos por glóbulos segregados, podem ser tratados como um conjunto de reatores que operam de forma independente em batelada, sendo o tempo de batelada fornecido pela distribuição de tempos de residência. O modelo desenvolvido para sistemas segregados foi aplicado às copolimerizações radiculares controladas para tanques de mistura e para reatores tubulares e os efeitos da geometria do reator sobre a microestrutura das cadeias foi assimilado e examinado.

#### 4.5.1 CSTR com máxima micromistura

A batelada perfeitamente misturada (máxima micromistura), que o algoritmo de Gillespie trata de maneira exata, foi transformada em um reator CSTR pela inclusão das correntes convectivas do reator contínuo de modo a respeitar a máxima macromistura. Para isto, foi realizado um modelo misto, em que as correntes convectivas foram descritas de modo determinístico e acopladas à simulação das reações químicas que são descritas pelo algoritmo de Gillespie, tal como esboçado na Figura 4.6.

$$\frac{dE}{dt} = \left( \begin{array}{l} \text{taxa de aparecimento} \\ \text{de moléculas de E} \\ \text{devido às} \\ \text{reações químicas} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{taxa de desaparecimento} \\ \text{de moléculas de E} \\ \text{devido às} \\ \text{reações químicas} \end{array} \right) + \left. \begin{array}{l} \text{tratadas pelo} \\ \text{algoritmo de Gillespie} \end{array} \right\}$$

$$+ \left( \begin{array}{l} \text{taxa de aparecimento} \\ \text{de moléculas de E} \\ \text{devido às} \\ \text{correntes afluentes} \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{taxa de desaparecimento} \\ \text{de moléculas de E} \\ \text{devido às} \\ \text{correntes efluentes} \end{array} \right) \left. \begin{array}{l} \text{tratadas de} \\ \text{forma determinística} \end{array} \right\}$$

Figura 4.6: Ilustração da metodologia desenvolvida para simulação do CSTR de máxima micromistura.

No modelo desenvolvido, o algoritmo de Gillespie funciona normalmente e, em intervalos de tempos  $\tau$ , a atualização das espécies que surgiram ou desapareceram do sistema através das correntes convectivas é feita. O cálculo da quantidade de moléculas da espécie E a ser transportada através de uma corrente convectiva de vazão volumétrica F e concentração molar  $C_{E,F}$  constante é fornecido por:

$$E = \int_0^{\tau} F(t) C_{E,F} N_A dt, \quad (4.22)$$

sendo  $N_A$  o número de Avogadro. Caso seja utilizada a vazão média no intervalo  $\tau$  de amostragem:

$$E = \bar{F} C_{E,F} N_A \tau. \quad (4.23)$$

Como a vazão e a concentração são taxas representadas por números reais e  $E$  é expresso em número de moléculas, logo uma variável inteira, faz-se necessário o arredondamento da Equação 4.23:

$$E = \text{round}\left(\bar{F}C_{E,F}N_A \tau\right), \quad (4.24)$$

onde *round* é o operador que arredonda o argumento para o valor inteiro mais próximo.

É importante ressaltar que este é um método aproximado de simulação, já que as correntes convectivas realizam o transporte de massa através das fronteiras do sistema de forma temporalmente contínua e não em feixes de tempos discretos, como modelado. Isso afeta também a porção estocástica da simulação, pois as probabilidades de cada uma das reações ocorrer são funções das quantidades das espécies reagentes, que se tornam inexatas. Dessa maneira, assim como no algoritmo de  $\tau$ -leaping, para que as imprecisões advindas das inclusões das correntes convectivas não influenciem a eficácia do algoritmo de Gillespie, é necessário que as funções de propensão não variem muito durante o intervalo  $\tau$ , condição idêntica à condição de salto, discutida no Capítulo 2:

$$\exists \tau > 0 : \left( \forall \mu : \left( a_{\mu}(\underline{X}(t + \tau)) \approx a_{\mu}(\underline{X}(t)) \right) \right), \quad (4.25)$$

o que implica em um problema de otimização para a determinação do valor do tempo  $\tau$ , já que, se este for demasiadamente grande, o modelo perde eficácia, e se for demasiadamente pequeno, corre-se o risco do número de moléculas adicionadas (e retiradas) por convecção, calculado pela Equação 4.24, seja zero para boa parte dos intervalos simulados, o que torna a simulação menos eficiente.

Para se respeitar a macromistura do reator, a composição química das correntes de saída é tomada como idêntica à do seio do fluido no reator. É possível perceber que o reator é facilmente transformado em sistema semibatelada pelo desligamento da corrente efluente. Esse é um importante desenvolvimento do trabalho, pela ausência, na literatura, de detalhamento sobre as simulações de Gillespie para sistemas em semibatelada. A Figura 4.7 mostra um fluxograma que representa o modelo.

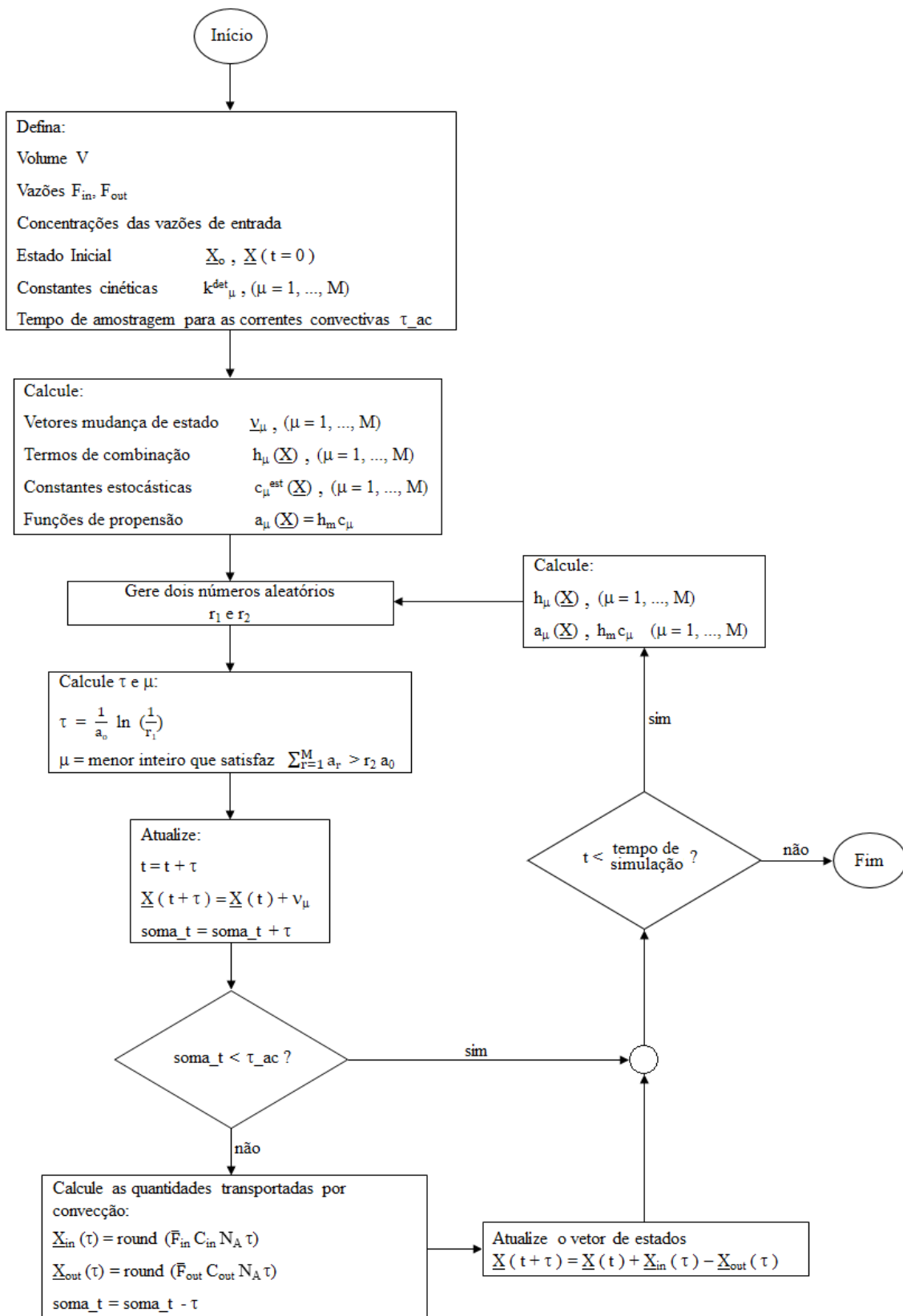


Figura 4.7: Fluxograma da simulação do modelo estocástico do CSTR de máxima micromistura.

O modelo mostrado aqui foi aplicado ao conhecido sistema-exemplo de reações em série:



O resultado da simulação foi comparado à solução determinística, encontrada pela resolução numérica das equações diferenciais resultantes do balanço molar das espécies.

O modelo aqui apresentado possui o inconveniente de não constituir um modo de tratamento geral, englobando uma única geometria de reator. As idealizações têm aplicabilidade muito pequena aos sistemas poliméricos pelo fato das altas viscosidades destes, de modo que a difusão é dificultada (afastamento de sistemas de máxima micromistura) e também gera dificuldades na realização da agitação (afastamento de máxima macromistura). A modelagem de outras geometrias de reatores por meio da utilização de vários desses CSTRs pode constituir um problema útil, como, por exemplo, uma aproximação de um PFR pela utilização de CSTRs em série.

O algoritmo da simulação, em FORTRAN90, é apresentado no Anexo 3 desta dissertação.

#### *4.5.2 Modo de micromistura completamente segregado*

Para os sistemas contínuos com modelo de micromistura completamente segregado, a extensão do algoritmo de Gillespie foi realizada a partir da premissa de que os modelos totalmente segregados podem ser tratados como uma coleção de microreatores operando em batelada, em que cada um desses microreatores representa um elemento de fluido.

Cada elemento de fluido permanece dentro do reator por um determinado tempo. Esses tempos de residência são facilmente obtidos experimentalmente e representados matematicamente pela função distribuição de tempos de residência,  $E(t)$  (FOGLER, 2009).



A grandeza  $E(t)dt$  representa a fração de fluido que permaneceu no reator durante o intervalo de tempo  $[t, t+dt)$ . Assim, a expressão

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t)dt$$

fornece a fração de fluido que permaneceu no reator por tempo maior que  $t_1$  e menor que  $t_2$ .

A função de distribuição de tempos de residência constitui uma função densidade de probabilidade e, como tal, é comum sua representação na forma acumulada,  $F(t)$ , denominada *função de distribuição de tempos de residência acumulada ou curva F*, determinada pela seguinte relação integral:

$$F(t) = \int_0^t E(t)dt, \quad (4.28)$$

sendo  $F(t)$  a fração de material que permaneceu no reator por um tempo menor do que  $t$ . Assim, a determinação da fração de material que permaneceu no reator por tempo entre  $t_1$  e  $t_2$  é fornecida por:

$$\int_{t_1}^{t_2} E(t)dt = \int_0^{t_2} E(t)dt - \int_0^{t_1} E(t)dt = F(t_2) - F(t_1). \quad (4.29)$$

Como os sistemas completamente segregados são constituídos por um conjunto de reatores em batelada, a conversão média do sistema pode ser encontrada pela convolução das conversões em batelada ponderadas pela DTR, como mostrado na Equação 4.30.

$$\bar{X} = \int_0^{\infty} X(t)E(t)dt. \quad (4.30)$$

A extensão do algoritmo de Gillespie para sistemas contínuos completamente segregados foi realizada pela convolução de um número finito de simulações em

batelada, como uma espécie de resolução numérica da Equação 4.30. São definidas frações de fluidos a serem simuladas em bateladas, sendo os diferentes tempos de bateladas obtidos por meio da DTR e os resultados das simulações somados para obtenção do produto final.

#### 4.5.2.1 Procedimento geral para as simulações de sistemas contínuos completamente segregados

A primeira etapa é a definição de um volume amostral  $\Omega$  a ser simulado. Esse volume é posteriormente dividido em  $N$  frações amostrais a serem simuladas de maneira independente.

Caso  $\Omega$  seja dividido em  $N$  amostras de tamanhos iguais, o volume  $V_{\text{simul}}$  de cada uma das simulações é fornecido por:

$$V_{\text{simul}} = \frac{\Omega}{N}, \quad (4.31)$$

e a fração de material amostrada é dada por  $f$ :

$$f = \frac{1}{N}. \quad (4.32)$$

A próxima etapa do procedimento é a determinação dos  $N$  tempos de batelada para a simulação das amostras. Esses tempos são guardados em um vetor denominado vetor tempos de simulação,  $\underline{t}_{\text{simul}}$ :

$$\underline{t}_{\text{simul}} = \left[ t_{\text{simul},1} \quad t_{\text{simul},2} \quad \dots \quad t_{\text{simul},N} \right]. \quad (4.33)$$

Cada tempo de simulação foi tomado como o tempo médio que a  $i$ -ésima fração de material permaneceu no reator:

$$t_{\text{simul},i} = \frac{\int_{t_{i,\text{min}}}^{t_{i,\text{max}}} tE(t)dt}{\int_{t_{i,\text{min}}}^{t_{i,\text{max}}} E(t)dt}, \quad (4.34)$$

Assim, devem ser determinados esses tempos mínimos e máximos que limitam o tempo que cada fração permanece no reator para o cálculo do tempo médio, a ser adotado como tempo de simulação.

A primeira das N frações f permanece no reator por tempo que varia de 0 ( $t_{\text{min}}$ ) a  $t_1(t_{\text{max}})$ , tal que

$$F(t_1) - F(0) = f - 0 = f. \quad (4.35)$$

Assim, deve ser determinado  $t_1$ , de modo que  $F(t_1) = f$ .

A segunda fração f permanece entre um tempo  $t_1$  e  $t_2$ , de modo que

$$F(t_2) - F(t_1) = f, \quad (4.36)$$

$$F(t_2) = f + F(t_1), \quad (4.37)$$

$$F(t_2) = f + f = 2f, \quad (4.38)$$

assim,  $t_2$  deve ser determinado, de modo que  $F(t_2) = 2f$  e assim por diante. De maneira genérica, para caso de N frações amostrais iguais, devem ser determinados, de maneira recursiva, os N tempos de amostragem, tal que

$$F(t_n) = nf. \quad (4.39)$$

Pode existir uma indeterminação matemática para o último cálculo de tempo, onde  $n = N$ . Uma gama de funções de distribuição acumulada  $F(t)$  tendem assintoticamente a 1, principalmente para os casos nos quais o reator possui região de

estagnação de fluido, o que configura volume morto, não apresentando valor finito de  $t_N$  que satisfaça a equação:

$$F(t_N) = Nf = 1. \quad (4.40)$$

Uma solução possível é a adoção da aproximação:

$$F(t_N) \approx 1 - \varepsilon, \quad (4.41)$$

fazendo  $\varepsilon$  tão pequeno quanto se queira. Dessa forma, a última fração acumulada pode ser ligeiramente menor que as outras, o que não possui relevância numérica apreciável. A Figura 4.8 auxilia o entendimento do processo de cálculo de tempos de amostragem.

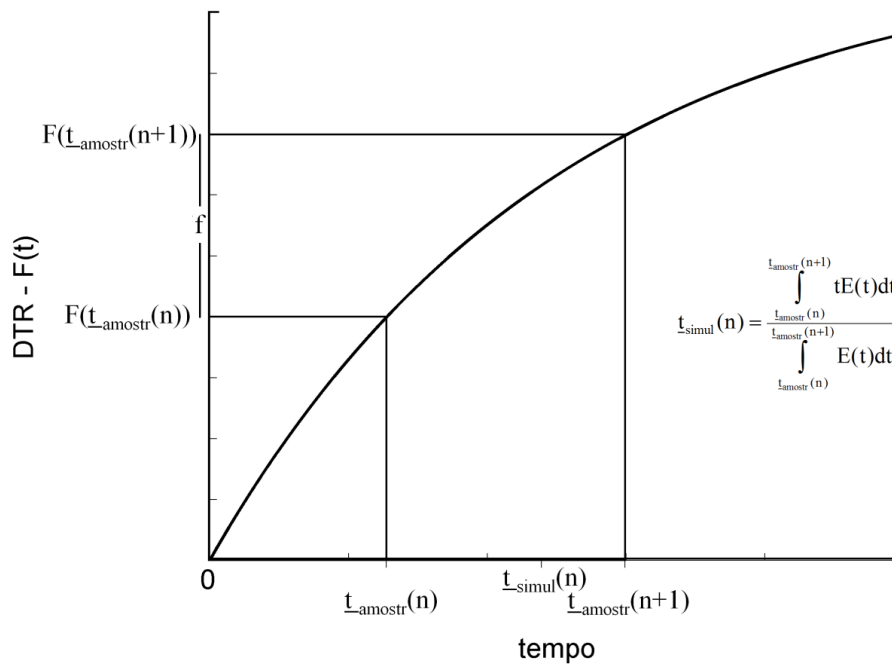


Figura 4.8: A discretização da função distribuição de tempos de residência e o cálculo dos tempos de simulação.

Esses tempos de amostragem, que constituem os tempos mínimos e máximos das  $N$  bateladas, são guardados em vetor com  $(N+1)$  componentes, sendo o primeiro componente igual a 0:

$$\underline{t}_{amostr} = [0 \quad t_1 \quad t_2 \quad \dots \quad t_N]. \quad (4.42)$$

Dessa forma, as médias que determinam os tempos de simulação, fornecidas pela Equação 4.42, podem ser rescritas em termos vetoriais como:

$$\underline{t}_{simul}(\mathbf{n}) = \frac{\int_{t_{amostr}^{(n)}}^{t_{amostr}^{(n+1)}} tE(t)dt}{\int_{t_{amostr}^{(n)}}^{t_{amostr}^{(n+1)}} E(t)dt}. \quad (4.43)$$

De posse dos N tempos de simulação, as bateladas são realizadas de forma independente pelo algoritmo de Gillespie e as informações sobre as quantidades de cada uma das espécies e as estruturas de cada uma das cadeias poliméricas, ao final de cada simulação, são armazenadas em um repositório comum.

O procedimento sugerido possui uma série de vantagens importantes. A porção matemática da modelagem é bastante elegante por fazer uso de um pressuposto puramente teórico, que é o da convolução de bateladas. Outra vantagem é a utilização das funções de distribuição de tempo de residência, que são de fácil obtenção experimental e levam em conta qualquer geometria de reator (efeito de macromistura), além de também englobar as não idealidades que se apresentam de modo frequente em problemas de engenharia de reatores, como a formação de caminhos preferenciais e volumes mortos. Uma terceira vantagem é a possibilidade da utilização de arquiteturas de processamento em paralelo, já que são feitas várias simulações de bateladas independentes. Por fim, a consideração de sistema de micromistura completamente segregado é, para o caso de copolimerizações, comparativamente a outros sistemas químicos, de maior aceitabilidade, já que comumente as viscosidades de sistemas poliméricos são altas, o que dificulta os processos de difusão.

Ressalta-se que, apesar do volume amostral ter sido fracionado em porções iguais, esta não é uma imposição e resultados melhores, tanto em termos de eficácia do método quanto em termos de eficiência computacional, podem ser obtidos se o volume for particionado de forma não uniforme.

A Figura 4.9 mostra um fluxograma que esboça o procedimento descrito.

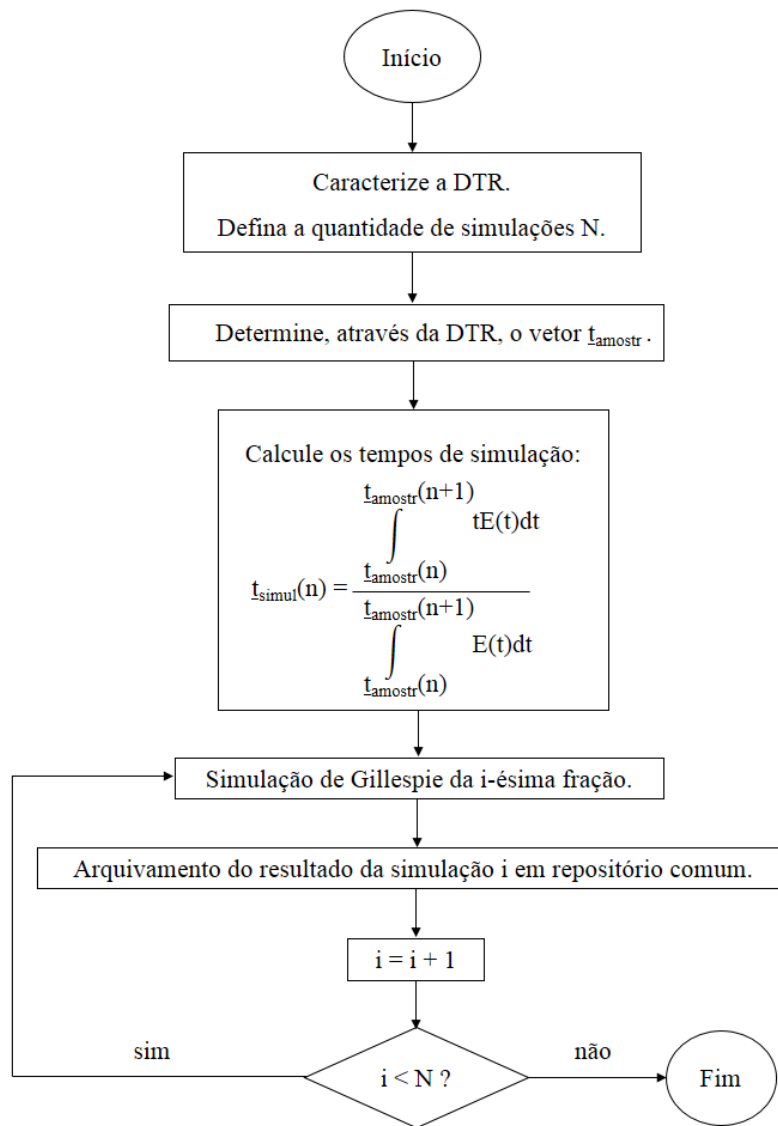


Figura 4.9 Fluxograma do procedimento descrito.

#### 4.5.2.1 Aplicação a um tanque de mistura

O procedimento desenvolvido na seção anterior foi aplicado a um tanque agitado de polimerização.

A função DTR do tanque de mistura é fornecida pela distribuição exponencial

$$E(t; \tau) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.44)$$

sendo  $\tau$  o tempo de residência médio (primeiro momento da distribuição):

$$\int_0^{\infty} tE(t; \tau)dt = \tau = \frac{V}{\nu}, \quad (4.45)$$

onde  $V$  é o volume do reator e  $\nu$  a vazão volumétrica.

A forma acumulada da distribuição é fornecida por

$$F(t; \tau) = \int_0^t E(t; \tau)dt = \int_0^t \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (4.46)$$

A Figura 4.10 mostra a forma das funções DTR e DTR acumulada para os tanques de mistura.

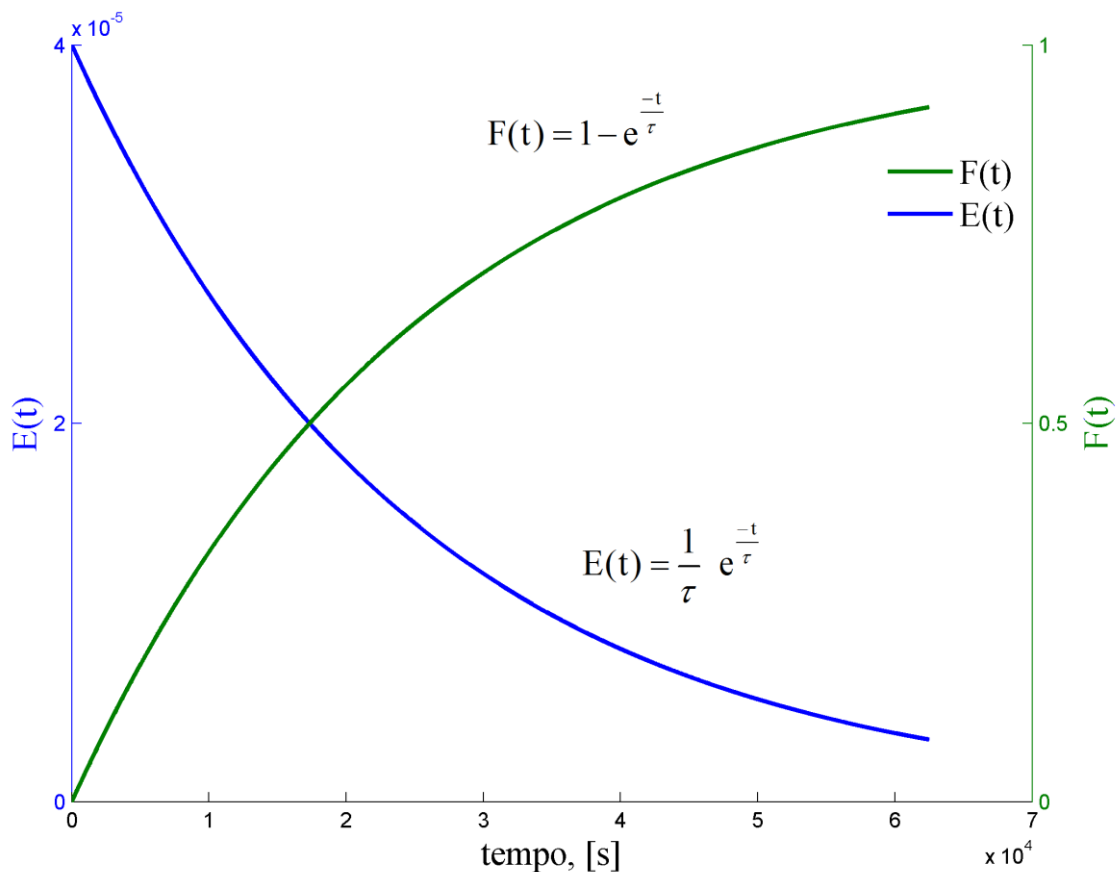


Figura 4.10: Funções DTR e DTR acumulada para os tanques de mistura. Foi utilizado para realização deste gráfico, um valor de tempo médio de residência  $\tau = 2,5 \cdot 10^4$  s.

A determinação dos tempos máximos e mínimos de cada fração de fluido a ser simulada é fornecida pela inversão da DTR acumulada. Dado que:

$$f = F(t_{\max}; \tau) - F(t_{\min}; \tau), \quad (4.47)$$

substituindo as funções acumuladas, tem-se:

$$f = 1 - \exp\left(-\frac{t_{\max}}{\tau}\right) - \left(1 - \exp\left(-\frac{t_{\min}}{\tau}\right)\right), \quad (4.48)$$

que resolvida para  $t_{\max}$ , gera:

$$t_{\max} = -\tau \ln\left(\exp\left(-\frac{t_{\min}}{\tau}\right) - f\right). \quad (4.49)$$

Para a fração de fluido  $f$  que fica menos tempo no reator,  $t_{\min} = 0$  e  $t_{\max} = t_1$ :

$$t_1 = -\tau \ln(1 - f). \quad (4.50)$$

Os outros  $t_n$  são encontrados de forma recursiva pela Equação 4.49. Assim, determina-se todo o vetor  $\underline{t}_{\text{amostr}}$  e, de posse dele, calculam-se os  $N$  tempos de simulação pela média:

$$\underline{t}_{\text{simul}}(\mathbf{n}) = \frac{\int_{\underline{t}_{\text{amostr}}^{(n)}}^{\underline{t}_{\text{amostr}}^{(n+1)}} tE(t; \mu) dt}{\int_{\underline{t}_{\text{amostr}}^{(n)}}^{\underline{t}_{\text{amostr}}^{(n+1)}} E(t; \mu) dt}, \quad (4.51)$$

que resolvida para a DTR exponencial do reator, fornece, de modo analítico, a Equação 4.52, que permite a determinação do vetor  $\underline{t}_{\text{simul}}$  completo:



$$\underline{t}_{\text{simul}}(n) = \frac{\tau \left( \exp\left(-\frac{\underline{t}_{\text{amostr}}(n+1)}{\tau}\right) \left(-\frac{\underline{t}_{\text{amostr}}(n+1)}{\tau} - 1\right) - \exp\left(-\frac{\underline{t}_{\text{amostr}}(n)}{\tau}\right) \left(-\frac{\underline{t}_{\text{amostr}}(n)}{\tau} - 1\right) \right)}{\exp\left(-\frac{\underline{t}_{\text{amostr}}(n)}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{\underline{t}_{\text{amostr}}(n+1)}{\tau}\right)}.$$

(4.52)

#### 4.5.2.2 Aplicação a um reator tubular

O mesmo procedimento foi aplicado a um reator tubular. O reator ideal empistonado possui a DTR representada por um pico

$$E(t) = \delta(t - \tau),$$

(4.53)

onde  $\delta(x)$  é a função delta de Dirac, que pode assumir dois valores:

$$\delta(x) = \begin{cases} 0, & \forall x \neq 0 \\ \infty, & \text{para } x = 0 \end{cases}.$$

(4.54)

Neste trabalho, no entanto, procurou-se simular um reator tubular não empistonado, mais próximo do real, em que a DTR acumulada geralmente tem a forma de uma sigmóide. Para isso, foi utilizada a função de distribuição log-normal, por possuir a forma de sigmóide desejada para a distribuição acumulada, ser definida somente para o domínio positivo da variável independente e possuir forma integral (distribuição acumulada) analítica (BUSSAB & MORETTIN, 2003).

A função de distribuição log-normal é representada por:

$$E(t; \mu, \sigma) = \begin{cases} \frac{1}{t\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln t - \mu}{\sigma}\right)^2\right), & t > 0 \\ 0, & t \leq 0 \end{cases},$$

(4.55)

sendo  $\mu$  e  $\sigma$ , parâmetros da distribuição a serem obtidos pelos momentos  $\tau$  (média) e Var (variância) da distribuição:

$$\mu = \ln \left( \frac{\tau^2}{\sqrt{\text{Var} + \tau^2}} \right), \quad (4.56)$$

$$\sigma = \sqrt{\ln \left( 1 + \frac{\text{Var}}{\tau^2} \right)}. \quad (4.57)$$

O inverso, determinação de  $\tau$  e  $\text{Var}$  a partir de  $\mu$  e  $\sigma$ , é fornecido por:

$$\tau = \exp \left( \mu + \frac{\sigma^2}{2} \right), \quad (4.58)$$

$$\text{Var} = \tau^2 (\exp \sigma^2 - 1) = \exp(2\mu + \sigma^2) (\exp \sigma^2 - 1). \quad (4.59)$$

A função de distribuição acumulada é fornecida por:

$$F(t; \mu, \sigma) = \begin{cases} \int_0^t E(t; \mu, \sigma) dt = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{\ln t - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right), & t > 0 \\ 0, & t \leq 0 \end{cases}, \quad (4.60)$$

onde  $\operatorname{erf}(z)$  é a conhecida função erro:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt. \quad (4.61)$$

A Figura 4.11 mostra a forma das funções DTR e DTR acumulada para reatores tubulares simulados.

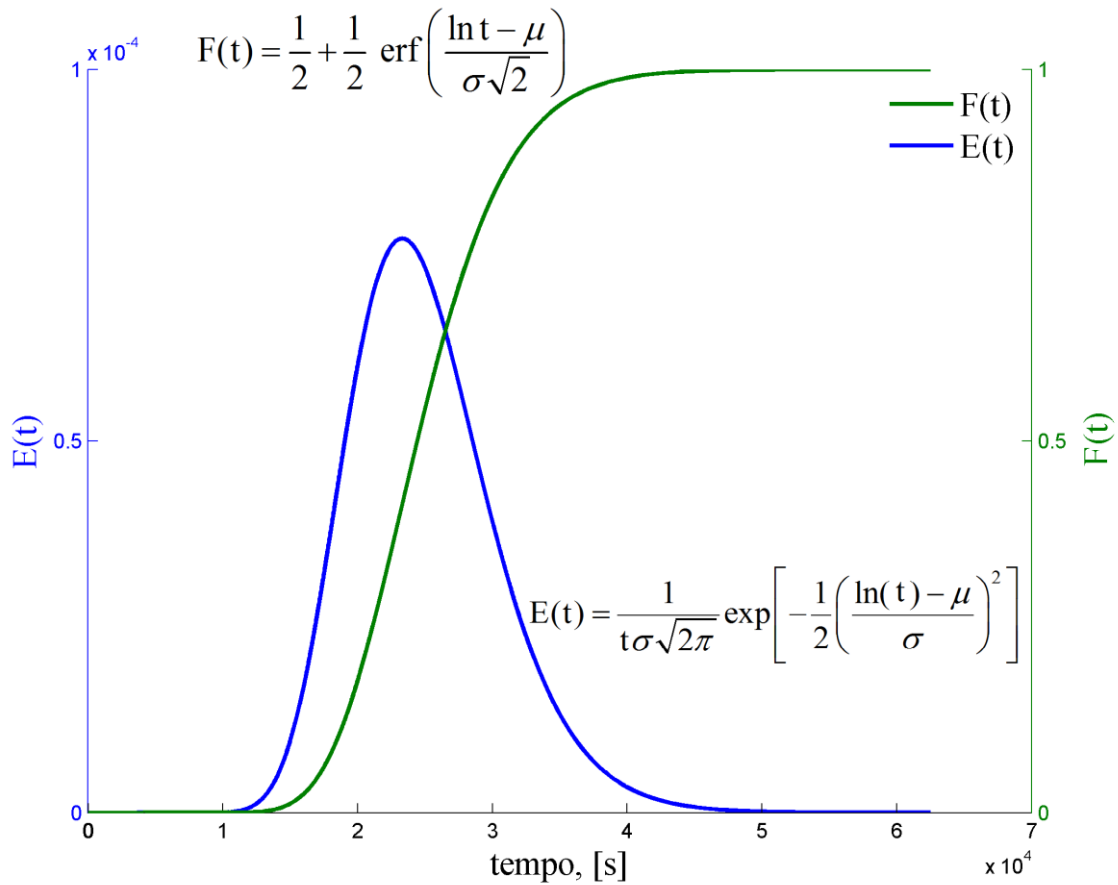


Figura 4.11: Funções DTR e DTR acumulada para os reatores tubulares simulados. Os parâmetros da DTR utilizados foram  $\tau = 2,5 \cdot 10^4$  s e  $\text{Var} = 3 \cdot 10^7$  s<sup>2</sup>, que são transformados em  $\mu$  e  $\sigma$  pelas Equações 4.56 e 4.57.

Seguindo a mesma notação das seções anteriores, de divisão de um volume amostral  $\Omega$  em  $N$  frações iguais, com  $f = 1/N$ , a primeira etapa é a determinação dos  $N$  tempos de amostragem, máximos e mínimos, de residência, para posterior cálculo, através da média dos tempos de simulação:

$$f = F(t_{\max}; \mu, \sigma) - F(t_{\min}; \mu, \sigma), \quad (4.62)$$

$$f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{\ln t_{\max} - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) - \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{\ln t_{\min} - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) \right), \quad (4.63)$$

que resulta na seguinte equação não linear:

$$\frac{1}{2} \left( \operatorname{erf} \left( \frac{\ln t_{\max} - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{\ln t_{\min} - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) \right) - f = 0. \quad (4.64)$$

No entanto, para a simulação da fração que sai primeiro do reator,  $t_{\min} = 0$  e  $t_{\max} = t_1$ . Segundo a Equação 4.60, para  $t = 0$ ,  $F(t = 0; \mu, \sigma) = 0$ , e, exclusivamente para a fração de menor tempo de residência, a Equação 4.64 culmina em

$$\frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{\ln t_1 - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) - f = 0. \quad (4.65)$$

Diferentemente do caso da DTR exponencial (tanque de mistura), a Equação 4.65, acima, por ser não linear na incógnita  $t_1$ , é não invertível analiticamente. Assim, para a determinação de  $t_1$ , faz-se necessária a utilização de alguma técnica numérica de resolução de equações não lineares (STARK, 1979), como, por exemplo, o Método de Monte Carlo, da Bisseção ou o *Regula Falsi*, sendo o último utilizado nas determinações do presente trabalho. Após a resolução da Equação 4.65, determinam-se, de forma recursiva, todos os outros (N-1) tempos de amostragem pela Equação 4.64.

De posse dos tempos de amostragem, é possível o cálculo dos tempos de simulação através da aplicação da seguinte média:

$$\underline{t}_{\text{simul}}(n) = \frac{\int_{t_{\text{amostr}}^{(n)}}^{t_{\text{amostr}}^{(n+1)}} tE(t; \mu, \sigma) dt}{\int_{t_{\text{amostr}}^{(n)}}^{t_{\text{amostr}}^{(n+1)}} E(t; \mu, \sigma) dt}. \quad (4.66)$$

Entretanto, novamente de forma diferente ao caso do tanque de mistura em que a determinação dos tempos de simulação é feita de forma analítica, por conta da integral do termo do numerador, a Equação 4.66 não possui resolução analítica ordinária. Por essa razão, foi utilizada uma combinação dos métodos de Monte Carlo de obtenção de números aleatórios (FLUENDY, 1970) e *Regula Falsi*, para determinação dos tempos de simulação para aproximação dessas médias que constituem o tempo de simulação.

O procedimento utilizado consistiu em gerar M números aleatórios distribuídos tal como  $F(t; \mu, \sigma)$  entre  $t_{\min}$  e  $t_{\max}$ , e utilizá-los para o cálculo da média. Para geração de

M números aleatórios contidos no intervalo  $[t_{\min}, t_{\max}]$ , distribuídos de acordo com  $F(t; \mu, \sigma)$ , são calculadas, primeiramente,  $F(t_{\min}; \mu, \sigma)$  e  $F(t_{\max}; \mu, \sigma)$ . Posteriormente foram gerados M números aleatórios uniformemente distribuídos entre  $F(t_{\min}; \mu, \sigma)$  e  $F(t_{\max}; \mu, \sigma)$ , através da seguinte relação:

$$\text{rnd}_F = F(t_{\min}; \mu, \sigma) + (F(t_{\max}; \mu, \sigma) - F(t_{\min}; \mu, \sigma))\text{rand}, \quad (4.67)$$

onde rand é um número aleatório uniformemente distribuído contido no intervalo  $[0, 1]$ .

De posse desses números, determinam-se, pela inversão dos números  $\text{rnd}_F$ , os M valores de tempos amostrados,  $t_{\text{rand}}$ , tal que:

$$F(t_{\text{rand}}; \mu, \sigma) = \text{rnd}_F, \quad (4.68)$$

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{erf} \left( \frac{\ln t_{\text{rand}} - \mu}{\sqrt{2\sigma^2}} \right) = \text{rnd}_F. \quad (4.69)$$

Como já visto, a Equação 4.69 é não invertível para  $t_{\text{rand}}$ , e, por isso, as variáveis aleatórias  $t_{\text{rand}}$  foram encontradas pela aplicação do método *Regula Falsi*.

De posse dos M números aleatórios amostrados no intervalo  $[t_{\min}, t_{\max}]$ , a média do tempo de residência no intervalo pode ser aproximada:

$$\underline{t}_{\text{simul}}(n) = \frac{\int_{t_{\text{amostr}}^{(n)}}^{t_{\text{amostr}}^{(n+1)}} tE(t; \mu, \sigma) dt}{\int_{t_{\text{amostr}}^{(n)}}^{t_{\text{amostr}}^{(n+1)}} E(t; \mu, \sigma) dt} \approx \frac{\sum_{i=1}^M t_{\text{rand},i}}{M}. \quad (4.70)$$

O procedimento é repetido para determinação dos N tempos de batelada e é seguido pelas N simulações do algoritmo de Gillespie propriamente ditas, com os resultados agrupados em um conjunto comum.

O Anexo 4 desta dissertação mostra uma porção de um algoritmo, em linguagem FORTRAN90, em que são exibidos os procedimentos para cálculos de tempos de simulação para as duas DTRs mostradas: a exponencial, para o reator tanque, e a log-normal, para o reator tubular.

#### 4.6 Medidas representativas da distribuição de sequências méricas

Com o objetivo de analisar e caracterizar a microestrutura dos sistemas poliméricos no que concerne ao arranjo das sequências méricas, foram propostas e calculadas algumas propriedades para os produtos copoliméricos obtidos nas simulações dos modelos estocásticos apresentados. Estas foram comparadas à propriedade proposta por WANG & BROADBELT (2009a), denominada tamanho médio de segmento.

O tamanho médio de segmento de Wang e Broadbelt consiste na média dos tamanhos de segmento de todas as cadeias que ocupam uma mesma posição normalizada. Segmento é a denominação de uma sequência de meros do mesmo tipo. A posição normalizada de cadeia consiste em um número compreendido entre 0 e 1, fornecido pela razão entre a posição ordinal do último mero do segmento e o tamanho da cadeia. Para que a posição normalizada fique compreendida entre 0 e 1, atribui-se forçosamente a posição normalizada, 0 para os primeiros segmentos, e 1 para os últimos. Posteriormente ao cálculo das posições de todos os segmentos para todo o sistema polimérico, é feita uma média dos tamanhos de segmento para cada posição normalizada da cadeia, obtendo-se o tamanho médio de segmento por posição normalizada. A Figura 4.12 exemplifica o cálculo da propriedade para uma cadeia particular.

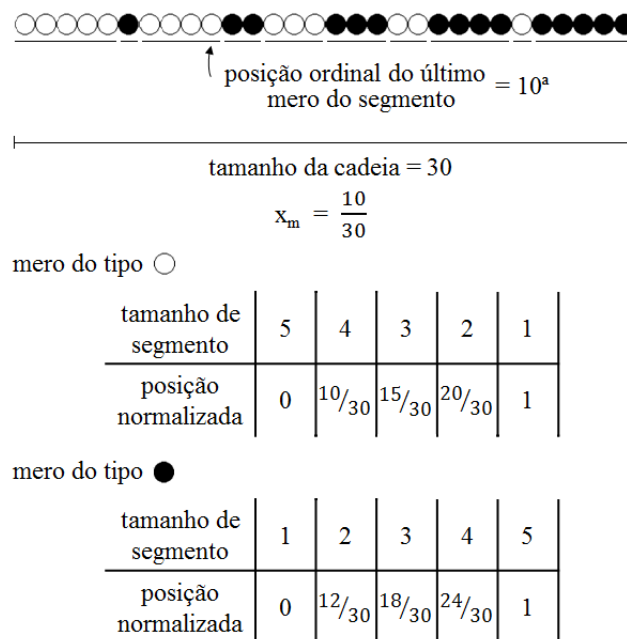


Figura 4.12: O tamanho médio de segmento de Wang e Broadbelt.

Apresentam-se neste trabalho mais duas propriedades para caracterização do arranjo dos meros, a saber: o tamanho médio de segmento por posição ordinal do segmento e o tamanho médio de segmento por posição normalizada de segmento.

O tamanho médio de segmento por posição ordinal consiste na média dos tamanhos de segmento que ocupam a mesma posição em um ordenamento por segmento na cadeia. A Figura 4.13 ilustra o cálculo dessa propriedade para uma específica cadeia.

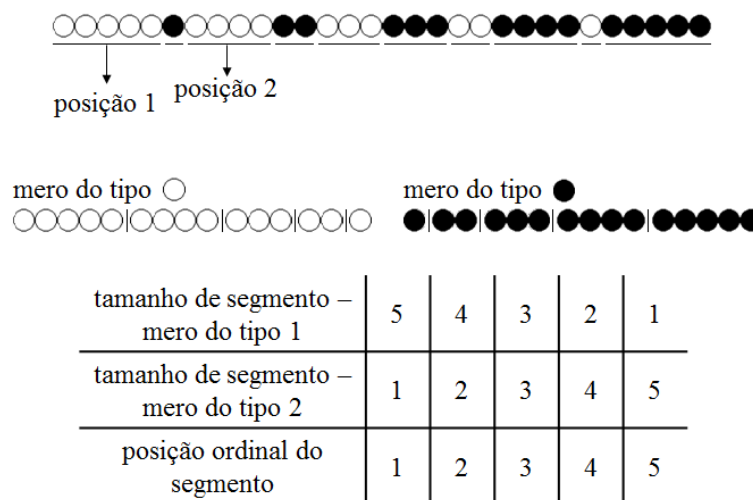


Figura 4.13: O tamanho médio de segmento por posição ordinal do segmento.

O tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmento difere da propriedade apresentada por WANG & BROADBELT somente na normalização da posição dos segmentos. Enquanto as autoras praticam a normalização por meros na cadeia (razão da posição do último mero por tamanho de cadeia), propõe-se aqui a normalização por segmento (posição do segmento por quantidade de segmentos na cadeia).

É fácil mostrar que, para que a posição do primeiro segmento seja 0 e do último segmento seja 1, a posição ordinal normalizada por segmento,  $x_s$ , do segmento que ocupa a P-ésima posição, deve ser calculada por:

$$x_s = \frac{P-1}{N-1}, \quad (4.71)$$

em que  $N$  é a quantidade total de segmentos da cadeia.

A Figura 4.14 ilustra o cálculo dessa medida de representação proposta para uma cadeia exemplo.

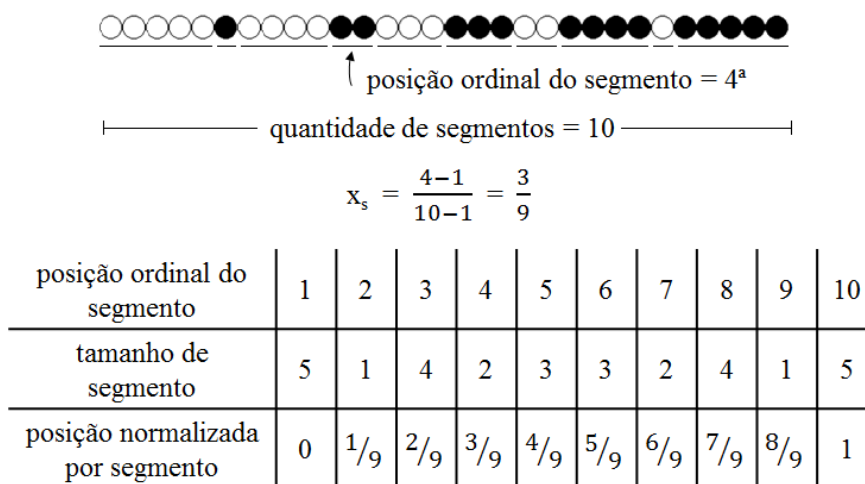


Figura 4.14: O tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmentos.

Uma discussão mais abrangente sobre essas medidas representativas de arranjo métrico para copolímeros é praticada mais adiante, na discussão dos resultados das simulações e dos cálculos de cada uma dessas propriedades.



# Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados das simulações de todos os modelos propostos. São mostradas as evoluções temporais das espécies químicas presentes no meio, da conversão, das distribuições de tamanhos de cadeia, de composições, da estrutura das cadeias formadas, além da análise da sequência mérica para os produtos poliméricos obtidos em copolimerizações. Para alguns sistemas, os resultados são discutidos com base em outras resoluções e no que é previsto teoricamente.

## 5.1 Implementação do algoritmo de Gillespie - OREGONATOR

O algoritmo de Gillespie foi inicialmente implementado com o modelo cinético OREGONATOR. As condições iniciais e os valores de constantes estocásticas utilizadas na simulação foram idênticas às utilizadas em GILLESPIE (1977) para fins de comparação e validação do algoritmo.

Para definição dos valores das constantes cinéticas  $c_{\mu}$ , presentes nas Equações 4.1 a 4.5, GILLESPIE (1977) reparametrizou o sistema de forma a se ter somente dois parâmetros:  $\rho_1$  e  $\rho_2$ .

Admitidas as quantidades de  $X_1$ ,  $X_2$  e  $X_3$  como constantes, pode-se escrever a equação de taxa para as quantidades de moléculas de  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  no estado estacionário para obter:

$$\frac{dY_1}{dt} = c_1 X_1 Y_2 - c_2 Y_1 Y_2 + c_3 X_2 Y_1 - c_4 Y_1^2 = 0, \quad (5.1)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = -c_1 X_1 Y_2 - c_2 Y_1 Y_2 + c_5 X_3 Y_3 = 0 \text{ e} \quad (5.2)$$

$$\frac{dY_3}{dt} = c_3 X_2 Y_1 - c_5 X_3 Y_3 = 0, \quad (5.3)$$

sendo as quantidades das espécies mostradas nas equações acima fornecidas em quantidades de moléculas.

Fazendo-se:

$$\rho_1 = c_1 X_1 Y_2 \text{ e} \quad (5.4)$$

$$\rho_2 = c_2 Y_1 Y_2, \quad (5.5)$$

pode-se facilmente chegar, através das Equações 5.1 a 5.5, acima, a:

$$c_1 = \frac{\rho_1}{X_1 Y_2}, \quad (5.6)$$

$$c_2 = \frac{\rho_2}{Y_1 Y_2}, \quad (5.7)$$

$$c_3 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{X_2 Y_1}, \quad (5.8)$$

$$c_4 = \frac{2\rho_1}{Y_1^2}, \quad (5.9)$$

$$c_5 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{X_3 Y_3}. \quad (5.10)$$

Assim, foram utilizadas as seguintes condições iniciais:

$$\rho_1 = 2.000, \rho_2 = 50.000; \quad (5.11)$$

$$Y_{1,0} = 500, Y_{2,0} = 1.000, Y_{3,0} = 2.000; \quad (5.12)$$

Para que as oscilações do sistema apresentem comportamento autossustentado, GILLESPIE (1977) fixou as quantidades das espécies X:

$$X_1 = Y_{1,0} = \text{constante}, X_2 = Y_{2,0} = \text{constante}, X_3 = Y_{3,0} = \text{constante}; \quad (5.13)$$

$$Z_{1,0} = Z_{2,0} = 0. \quad (5.14)$$

A evolução temporal da população das espécies  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  obtida pela simulação de 500.000 reações por meio do algoritmo de Gillespie, é mostrada nas Figuras 5.1 a 5.3.

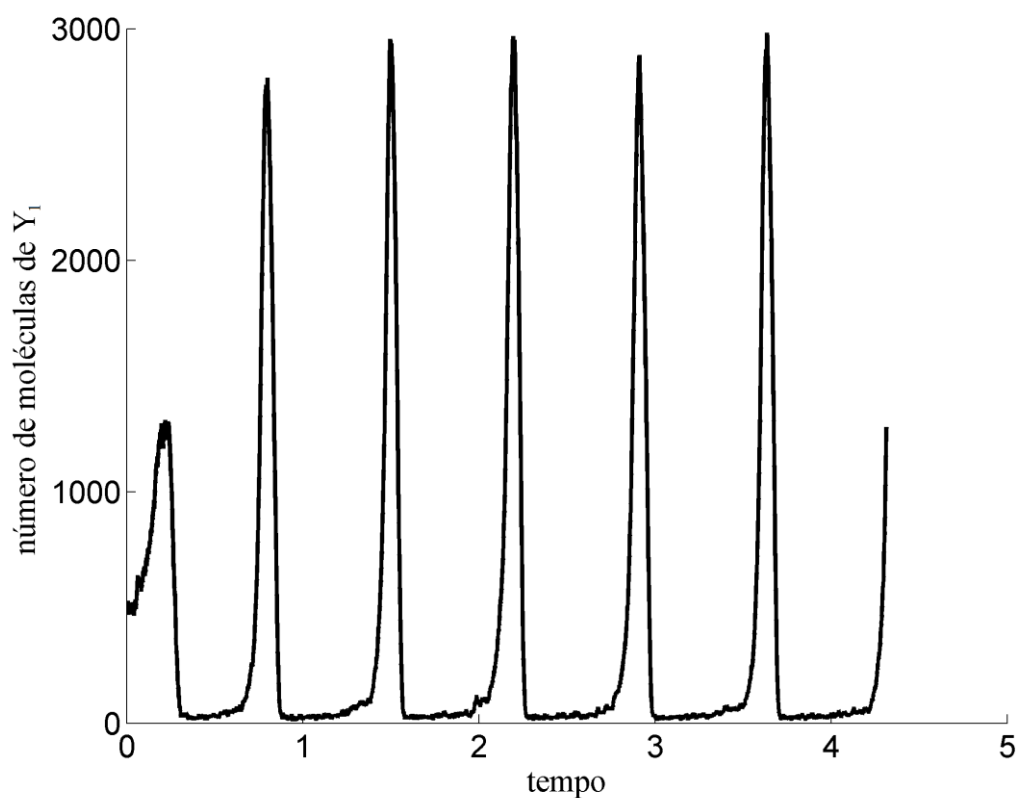


Figura 5.1: Variação temporal da população de moléculas da espécie  $Y_1$ .

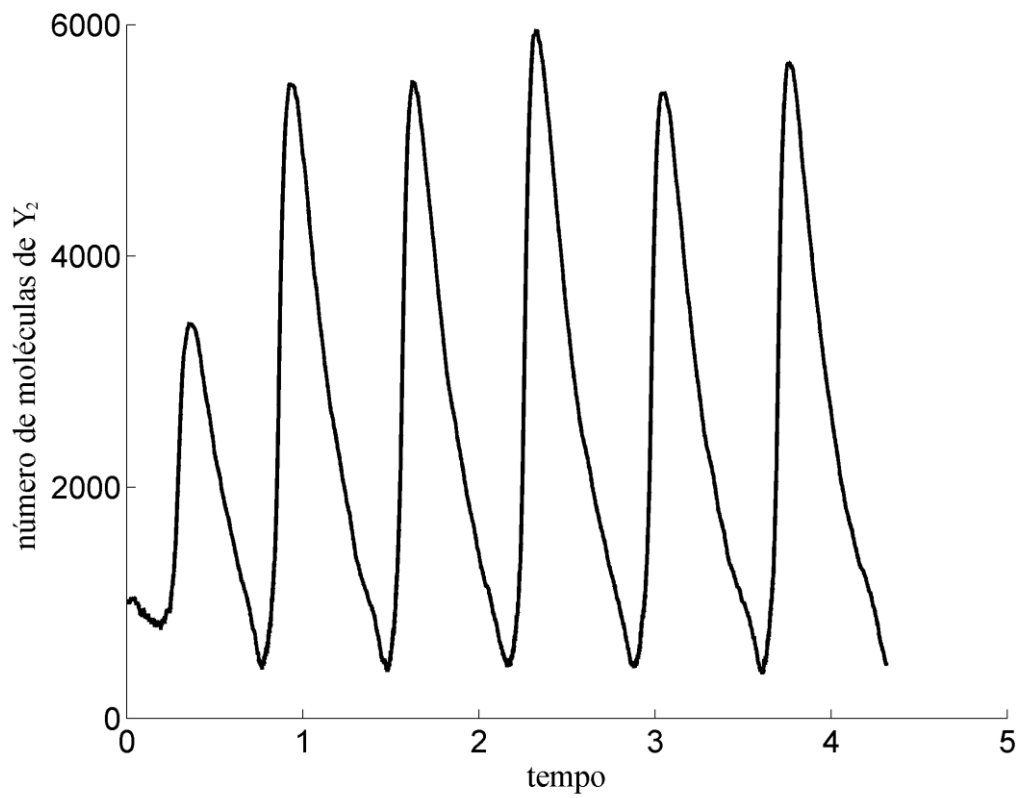


Figura 5.2: Variação temporal da população de moléculas da espécie  $Y_2$ .

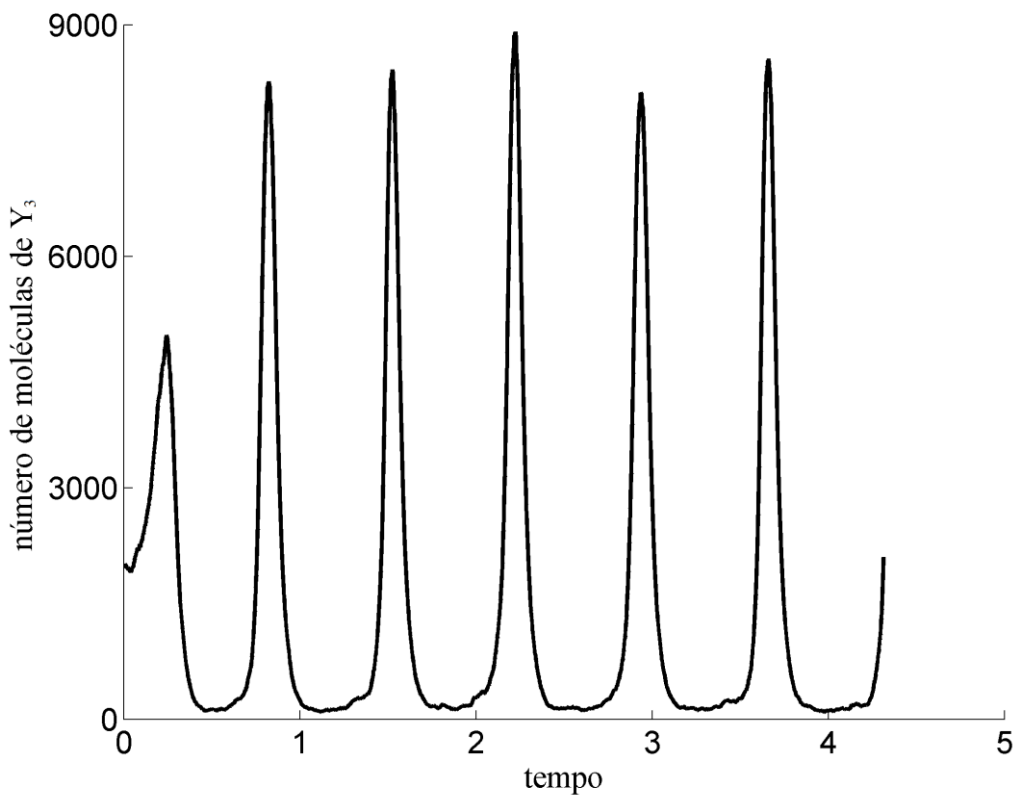


Figura 5.3: Variação temporal da população de moléculas da espécie  $Y_3$ .

Os planos de fase entre as populações das espécies  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  mostram o ciclo limite resultante da dinâmica oscilatória do sistema OREGONATOR e estão mostrados nas Figuras 5.4 a 5.6.

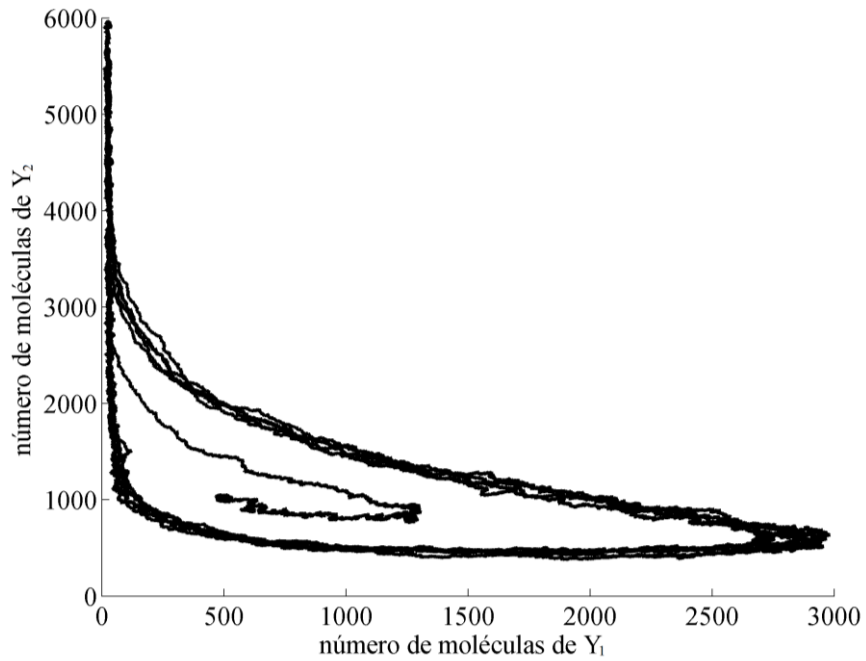


Figura 5.4: Plano de fases entre as populações das espécies  $Y_1$  e  $Y_2$ .

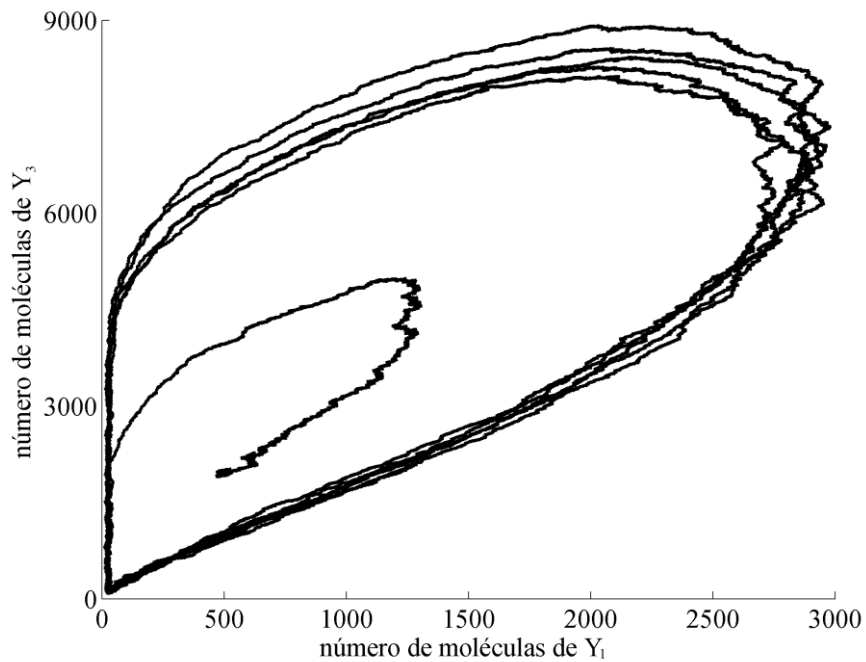


Figura 5.5: Plano de fases entre as populações das espécies  $Y_1$  e  $Y_3$ .

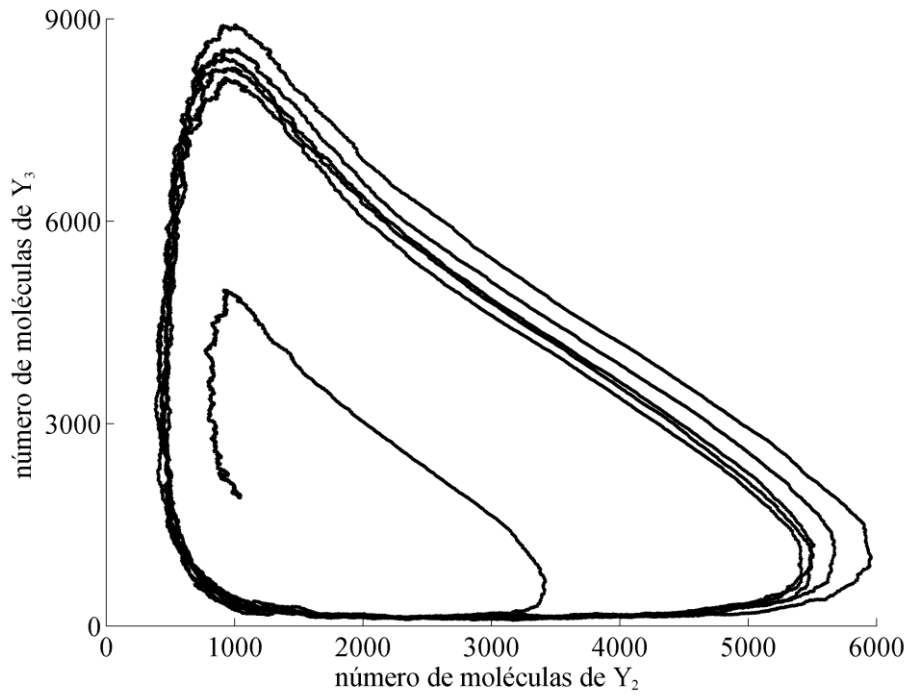


Figura 5.6: Plano de fases entre as populações das espécies  $Y_2$  e  $Y_3$ .

O espaço de fases que representa a dinâmica das populações  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$  é mostrado na Figura 5.7.

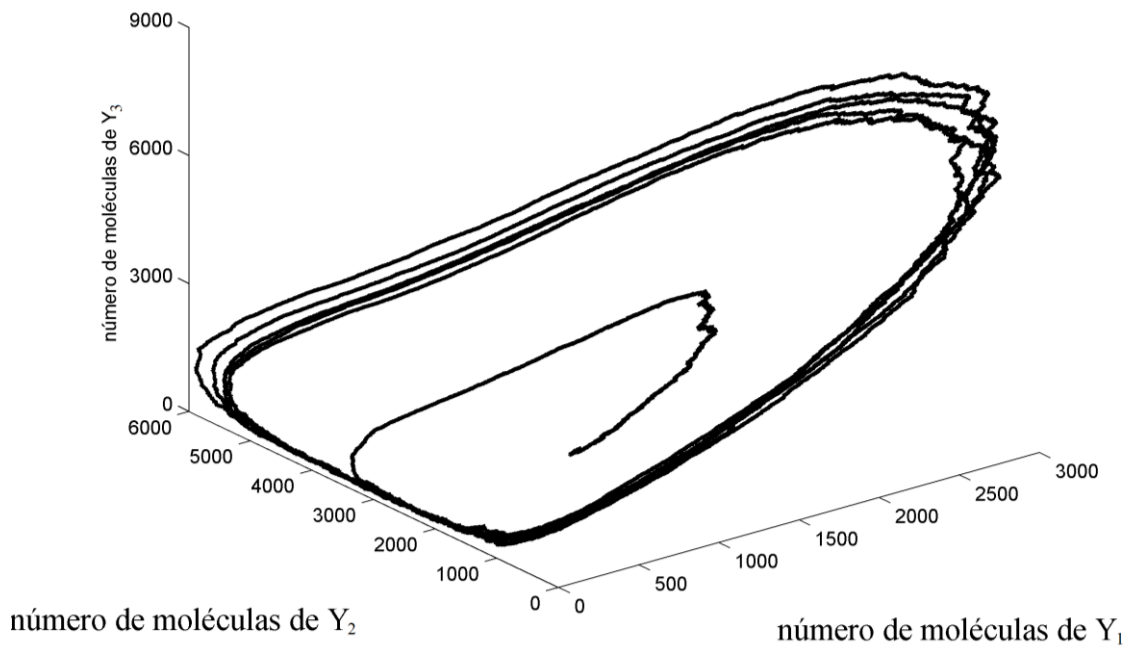


Figura 5.7: Espaço de fases da evolução dinâmica das populações das espécies  $Y_1$ ,  $Y_2$  e  $Y_3$ .

Os resultados da simulação do OREGONATOR, mostrados acima, são idênticos aos apresentados por GILLESPIE (1977), que podem ser encontrados na Figura 24 do referido trabalho. Portanto, a proposta de implementação apresentada neste trabalho é compatível com formulações propostas na literatura, o que valida os procedimentos e o código numérico implementado.

## 5.2 Implementação para sistemas poliméricos – homopolimerização radicalar livre

Escolheu-se para uma primeira implementação, um sistema de polimerização com cinética bastante simples (Tabela 4.1). A solução determinística foi desenvolvida para comparações com o resultado da simulação estocástica.

O conjunto de valores das constantes cinéticas das reações,  $k_d$ ,  $k_i$ ,  $k_p$  e  $k_{td}$ , utilizado para o sistema foi extraído da literatura. HUTCHINSON e PENLIDIS (2007) listam valores típicos de constantes e condições iniciais para homopolimerizações radicalares livres a baixas conversões. Assim, as constantes cinéticas utilizadas foram:

$$k_d = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad (5.15)$$

$$k_p = 1,0 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad (5.16)$$

$$k_i = k_p \text{ e} \quad (5.17)$$

$$k_{td} = 1,0 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (5.18)$$

O único valor de parâmetro referente ao mecanismo cinético discrepante ao elencado por HUTCHINSON e PENLIDIS (2007) foi o fator de eficiência do iniciador. Nesta simulação, bem como em todas as outras simulações realizadas no presente trabalho, foi admitida eficiência máxima:

$$f = 1,0. \quad (5.19)$$

Esse procedimento em nada afeta a generalidade do procedimento e das simulações apresentadas, como será explicado mais adiante.

O estado inicial do sistema também foi adotado conforme valores padrões para baixas conversões e são mostrados nas Equações 5.20 a 5.24:

$$T = 383 \text{ K}, \quad (5.20)$$

$$V = 1,0 \cdot 10^{-16} \text{ L}, \quad (5.21)$$

$$PM_{\text{mon}} = 1, \quad (5.22)$$

$$[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.23)$$

$$[M]_0 = 10,0 \text{ mol L}^{-1}. \quad (5.24)$$

Pelo fato do mecanismo cinético ser válido para sistemas a baixas conversões, a simulação foi realizada até a conversão de 5%. A evolução temporal, obtida pela simulação estocástica e também de modo determinístico, pela resolução das equações de balanços de massa para as espécies químicas presentes no meio reacional é mostrada nas Figuras 5.8 a 5.11.

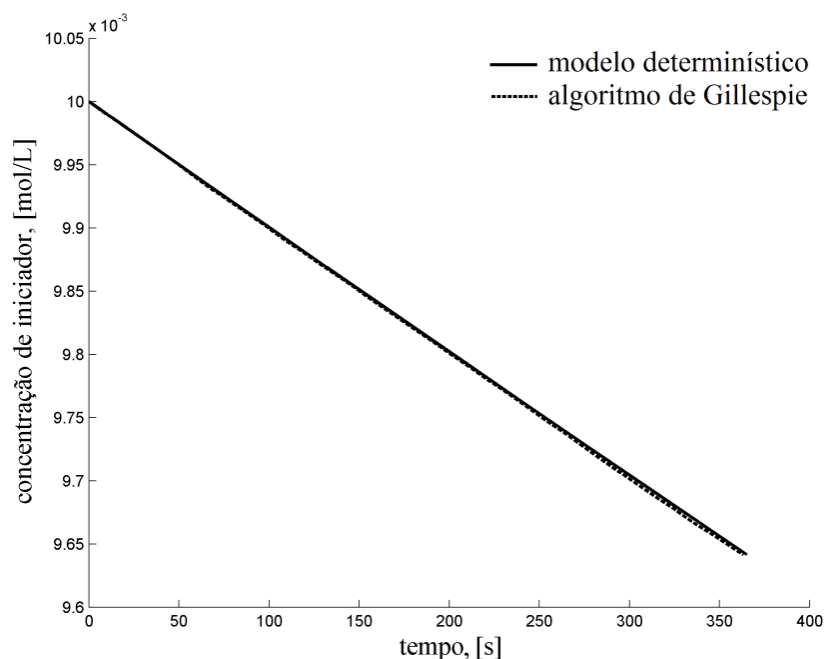


Figura 5.8: Variação temporal da concentração de iniciador.



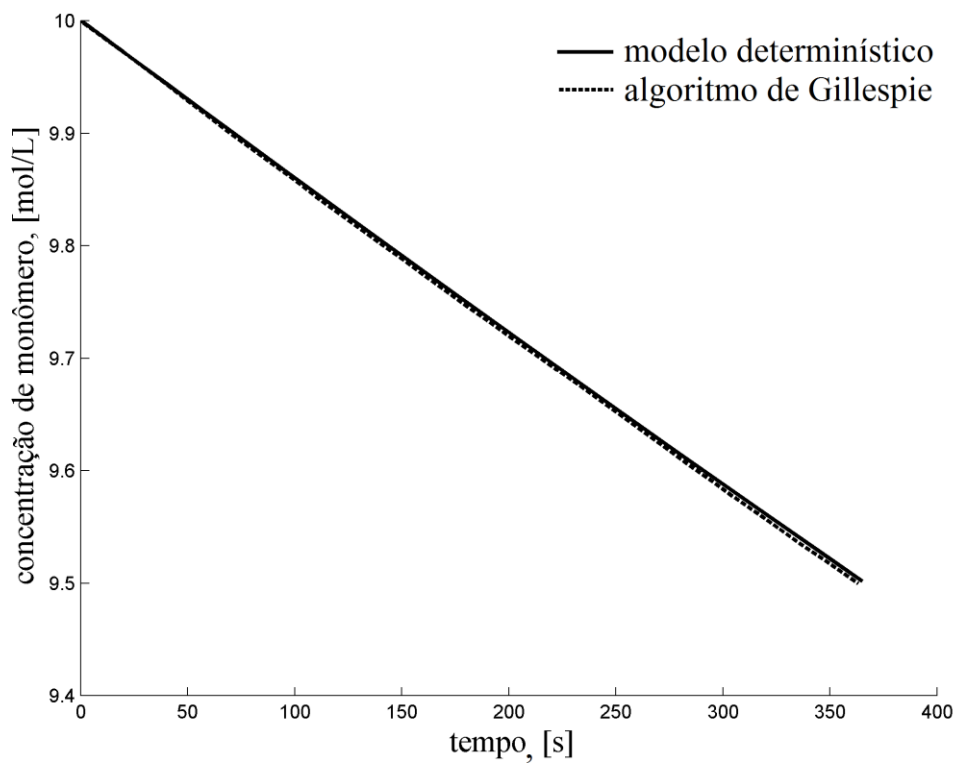


Figura 5.9: Variação temporal da concentração de monômero .

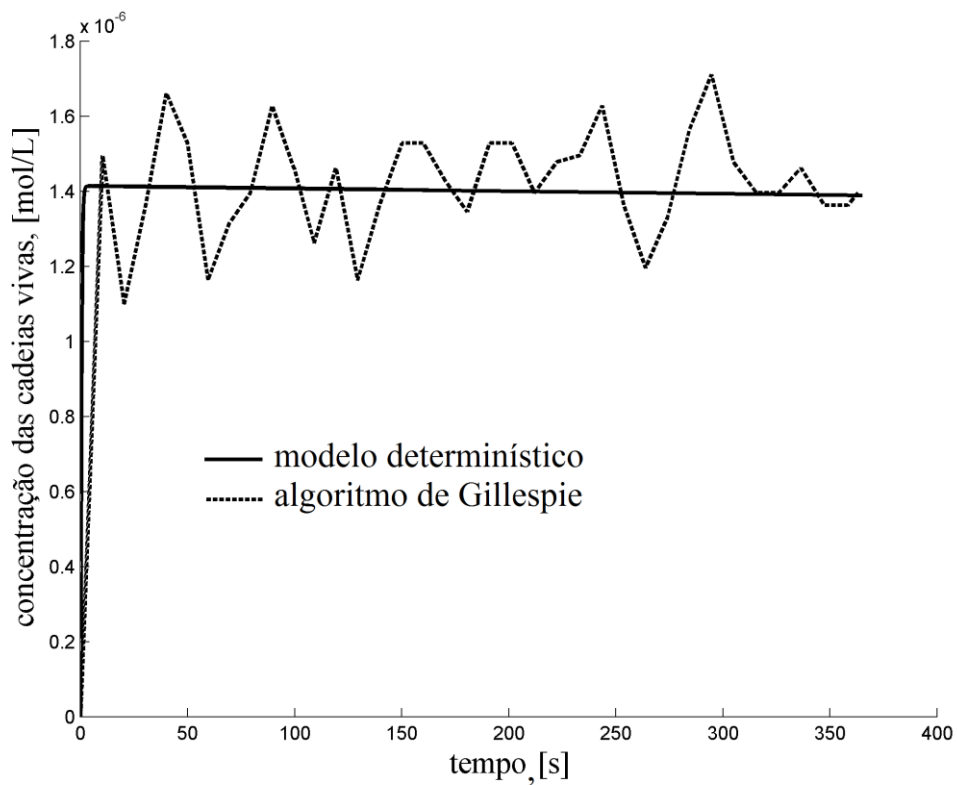


Figura 5.10: Variação temporal da concentração das cadeias vivas.

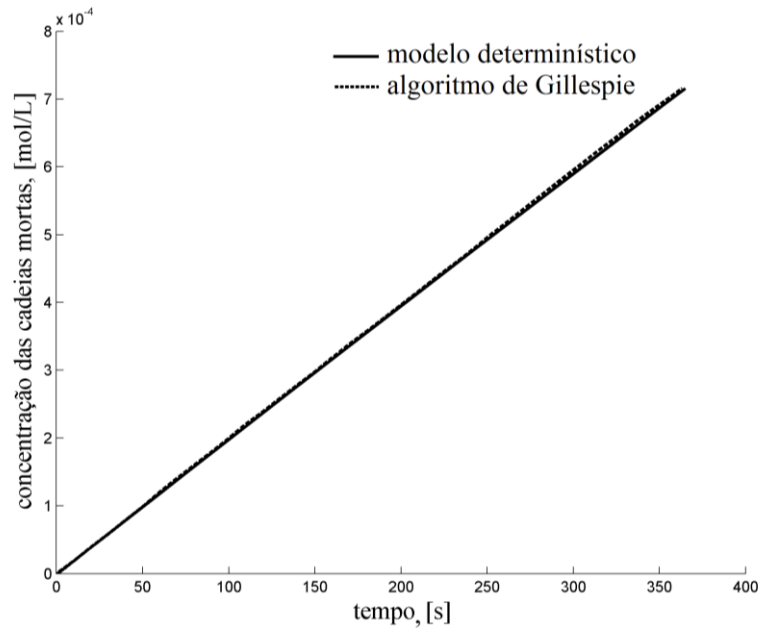


Figura 5.11: Variação temporal da concentração das cadeias mortas.

Como visto, as evoluções temporais das concentrações, estocástica e determinística, comparam-se bastante bem. Na Figura 5.10, pode-se apreciar a diminuta e oscilante concentração de cadeias vivas, o que resulta da rigidez do sistema e faz a hipótese do estado *quasi-estacionário* ser importante para a simulação determinística dos sistemas de polimerização. Outro gráfico familiar para este sistema é mostrado na Figuras 5.12.

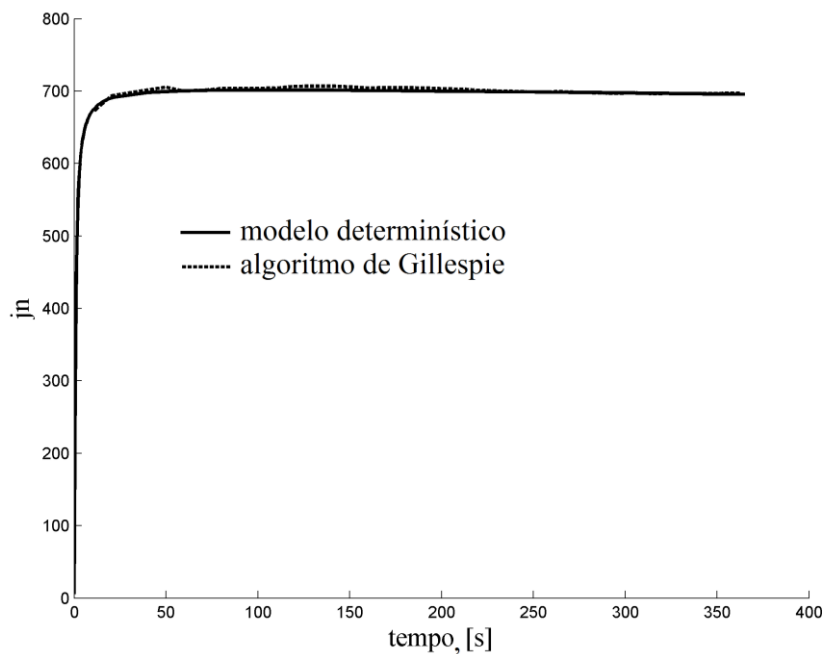


Figura 5.12: Evolução temporal do tamanho médio de cadeia em base numérica.

As distribuições de tamanho de cadeia, em base mássica, acumulada e não acumulada, obtidas pela simulação estocástica para o sistema na conversão de 5% são mostradas nas Figuras 5.13 e 5.14.

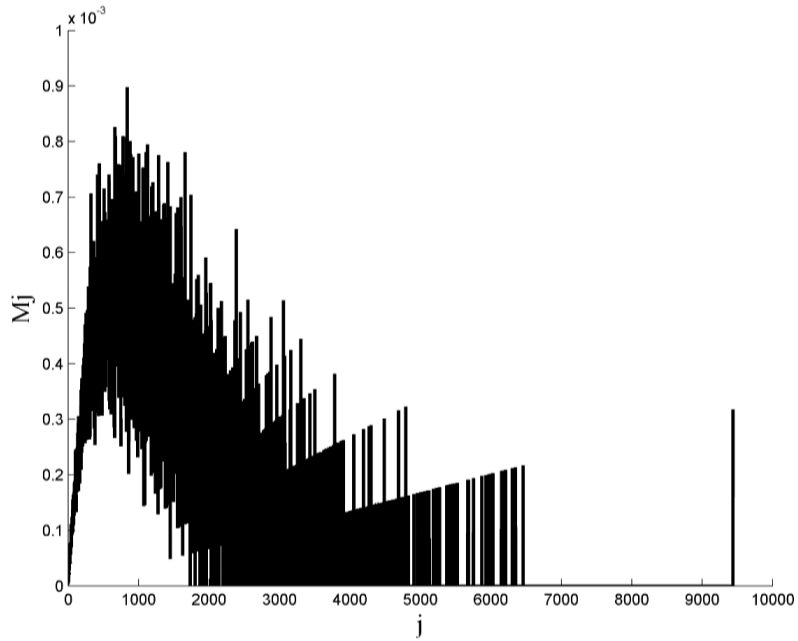


Figura 5.13: Distribuição de tamanhos de cadeia em base mássica para o sistema simulado no momento em que a conversão alcançou 5%.

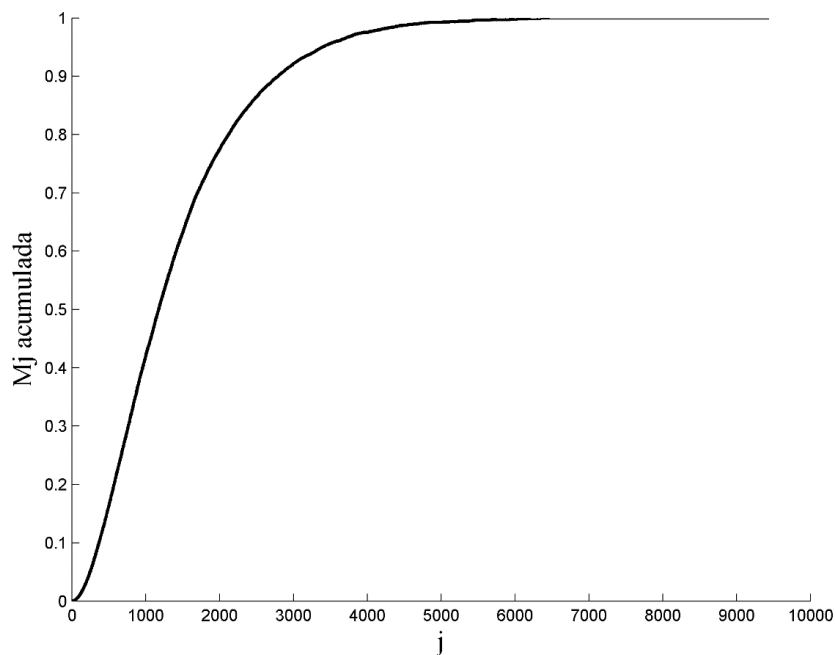


Figura 5.14: Distribuição de tamanhos de cadeia acumulada em base mássica para o sistema simulado no momento em que a conversão alcançou 5%.

Os gráficos 5.13 e 5.14 evidenciam a maior adequação da representação das distribuições de tamanhos de cadeia em base acumulada, por ser necessária menor quantidade de cadeias poliméricas para melhor visualização da distribuição. Isto se dá de modo mais pronunciado no caso das polimerizações livres do que em polimerizações de caráter vivo, pois as distribuições de tamanhos de cadeia são consideravelmente mais amplas para estes sistemas. Este resultado justifica a representação das distribuições em sua forma acumulada no restante do trabalho, exceto para casos pontuais, em que a distribuição não acumulada seja relevante para a discussão.

Os resultados apresentados nessa seção mostram que os procedimentos propostos para a simulação estocástica do sistema são compatíveis com os resultados obtidos por via determinística clássica para sistemas simples de polimerização. Esses resultados validam os procedimentos e o código numérico implementado no presente trabalho.

### 5.3 Homopolimerização radicalar controlada

O mecanismo utilizado para simulação de polimerizações de caráter vivo foi obtido pela adição da etapa de equilíbrio de radicais poliméricos ao sistema de polimerização livre. Foi utilizado um modelo cinético de polimerização de estireno mediada por nitróxido TEMPO, apresentado por ZHANG e RAY (2002) (Tabela 4.2). Diferentemente do sistema desenvolvido para polimerizações livres, em que o modo de terminação ocorria somente por desproporcionamento, as terminações, ainda que raras, ocorrem unicamente por combinação. Assim, foram adicionadas à modelagem anterior as etapas de equilíbrio de cadeias com o nitróxido e de terminação por combinação.

As constantes cinéticas (ZHANG & RAY, 2002) utilizadas na simulação são mostradas a seguir:

$$k_d = 1,7 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{-30000}{RT}\right), \quad (5.25)$$

$$k_p = 4,266 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-7769,17}{RT}\right), \quad (5.26)$$

$$k_1 = k_p, \quad (5.27)$$

$$k_{\text{cap}} = 5,03 \cdot 10^9 \exp\left(\frac{-3722}{RT}\right), \quad (5.28)$$

$$k_{\text{uncap}} = 2 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-29683}{RT}\right) e \quad (5.29)$$

$$k_{\text{tc}} = k_p^2 3,05 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{12452,2}{RT}\right), \quad (5.30)$$

onde R é a constante universal dos gases a ser expressa em [cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>].

As condições da polimerização simuladas foram obtidas a partir das condições utilizadas em experimento de copolimerização de estireno e alfa-metil-estireno (AMS) iniciada por BPO e mediada por TEMPO (DE ARAÚJO, 2013), desprezando o AMS. Estas condições são mostradas abaixo:

$$[I]_0 = 0,0017 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.31)$$

$$[X]_0 = 0,0035 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.32)$$

$$[M]_0 = 7,12 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.33)$$

A quantidade de nitróxido utilizada diferiu da utilizada por DE ARAÚJO (2013) em virtude da eficiência do iniciador. É sabido que, para bom desempenho do caráter vivo das polimerizações controladas, a quantidade de controlador tem que ser pouco maior que o dobro da quantidade de iniciador (no caso em que o último é monofuncional), de modo que exista o mesmo número de moléculas de controlador que o número de cadeias a serem estabilizadas, mais um pequeno excesso (NICOLAS *et al.*, 2013). A concentração de cadeias vivas/dormentes no sistema de DE ARAÚJO (2013) é de:

$$\begin{aligned} \text{concentração de} \\ \text{cadeias} \end{aligned} = 2[I]_0 \cdot f = 2 \cdot 0,0017 \cdot 0,62 = 0,002108 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.34)$$

onde  $f$  é o fator de eficiência do iniciador, o que faz a autora utilizar uma concentração do controlador TEMPO de  $0,0022 \text{ mol L}^{-1}$ . Conforme já dito, foi feita a consideração de eficiência máxima em todas as simulações do presente trabalho. Portanto, o número de cadeias a serem controladas na simulação é de:

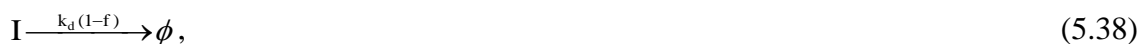
$$\begin{aligned} \text{concentração de} \\ \text{cadeias} \end{aligned} = 2[I]_0 \cdot f = 2 \cdot 0,0017 \cdot 1 = 0,0034 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.35)$$

e, por isso, foi utilizada na simulação a concentração de TEMPO de  $0,0035 \text{ mol L}^{-1}$ .

Ressalta-se que a admissão de eficiência máxima se deu não porque exista alguma dificuldade em tratar a iniciação, pois isso seria contornado pela inclusão de mais um evento estocástico ao sistema. Ao invés da implementação de:



implementar-se-ia:



onde  $\phi$  é uma espécie química desinteressante para a modelagem da microestrutura do sistema. A modificação do fator de eficiência  $f$  apenas afeta a escala de concentração do iniciador  $[I]$  em nada muda os resultados obtidos, já que é bem conhecido que:

$$[P] = \sqrt{\frac{2fk_d I_0 \exp(-k_d t)}{k_t}}, \quad (5.39)$$

de maneira que a redução de  $f$  e o aumento proporcional da concentração inicial de iniciador  $[I]_0$  garantem a obtenção dos mesmo resultados de simulação.

A temperatura de reação e o volume simulado foram de:

$$T = 383 \text{ K e} \quad (5.40)$$

$$V = 1,0 \cdot 10^{-17} \text{ L.} \quad (5.41)$$

A simulação foi realizada até a conversão de 80% de monômero e seu resultado é mostrado a seguir. A Figura 5.15 mostra o caráter vivo obtido na polimerização, pois concentração do agente controlador diminui bastante, indicando que os radicais poliméricos estão sendo capturados de modo eficiente, passando as cadeias ao estado dormente. Dessa forma, a terminação é um evento improvável no sistema, o que condiz com o resultado, obtido, onde nenhuma cadeia polimérica sofreu terminação.

Os resultados obtidos nas simulações para esse sistema são corroborados pela comparação com resultados teóricos clássicos para este tipo de sistema, como a tendência à dispersão nula (índice de polidispersão unitário) e a elevada interdependência linear entre o tamanho médio de cadeia em base numérica e a conversão. Ambos os resultados ilustram o crescimento simultâneo de todas as cadeias e podem ser observados nas Figuras 5.16 e 5.17.

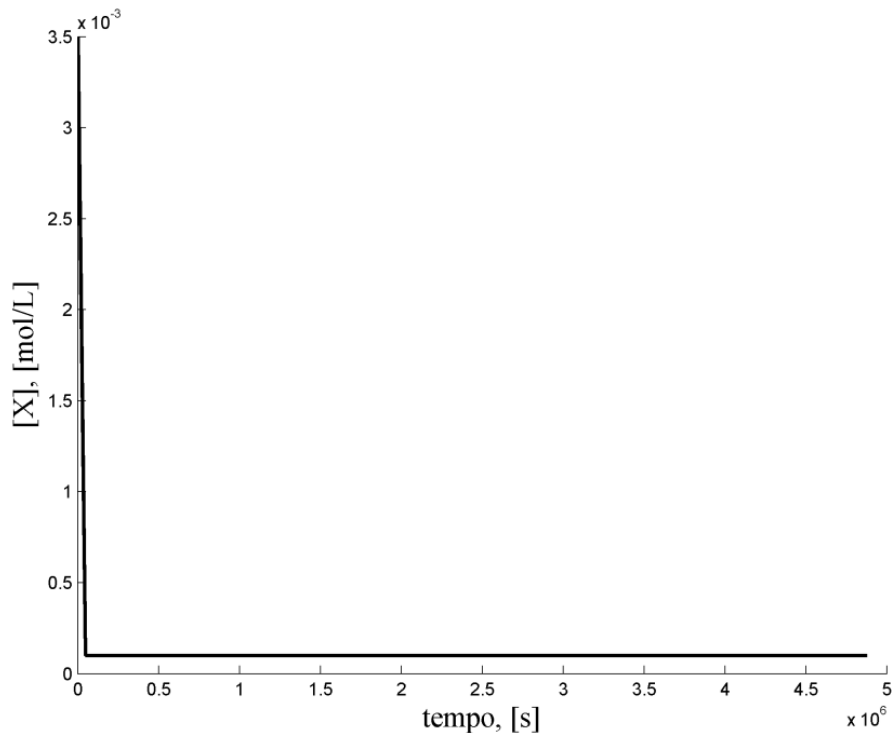


Figura 5.15: Variação temporal da concentração de agente controlador TEMPO.

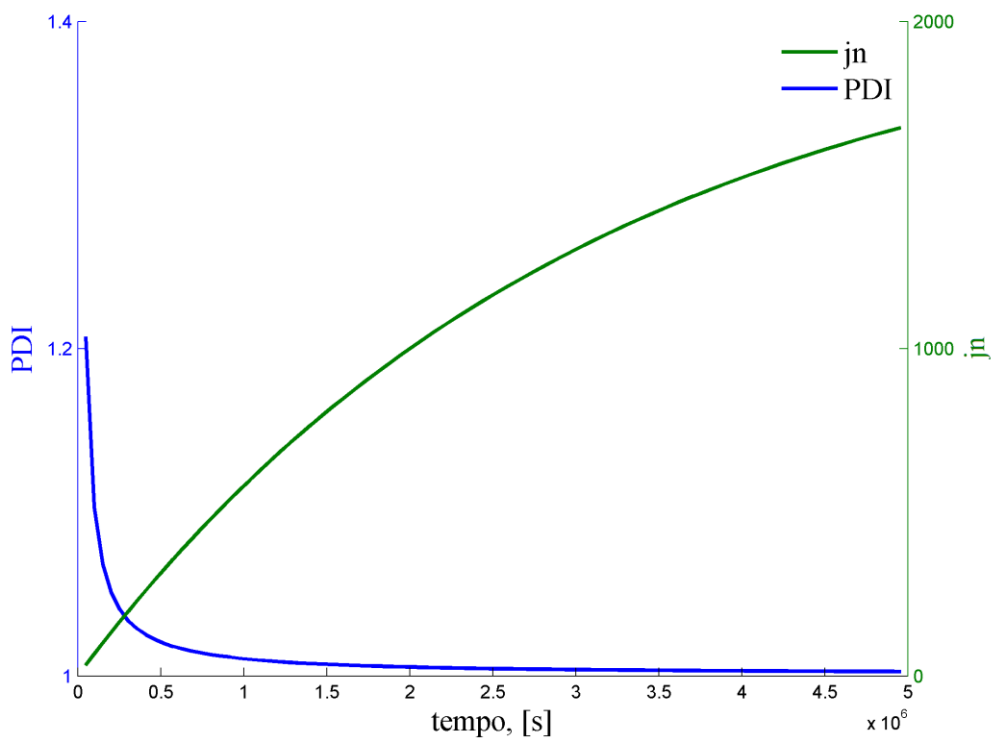


Figura 5.16: Variação temporal do índice de polidispersão e do tamanho médio de cadeia em base numérica.

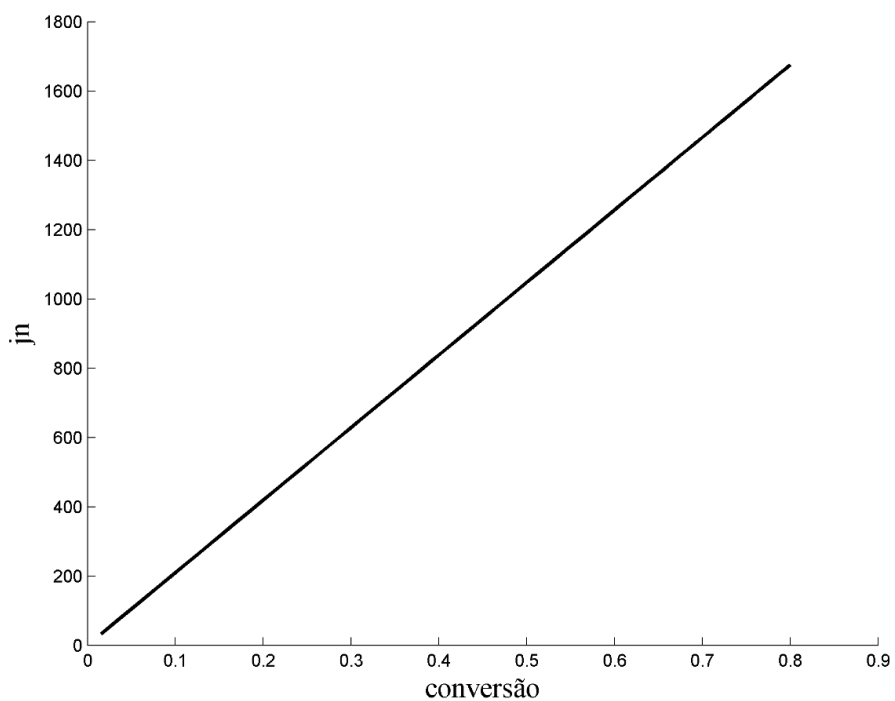


Figura 5.17: Evolução temporal do tamanho médio de cadeia em função da conversão.



As distribuições de tamanho de cadeia em base mássica, acumulada e não acumulada, mostradas nas Figuras 5.18 e 5.19, completam a ilustração dos resultados da simulação. Pode-se contemplar a evolução temporal da distribuição de tamanhos de cadeia para o sistema, sendo mostradas as distribuições para três instantes distintos da polimerização.

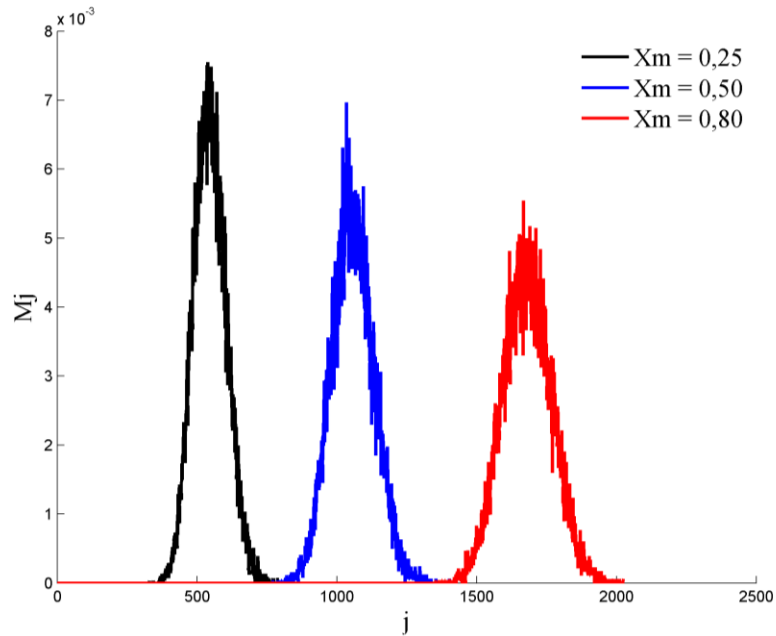


Figura 5.18: Distribuição de tamanhos de cadeia em base mássica para os valores de conversão de 25%, 50% e 80%.

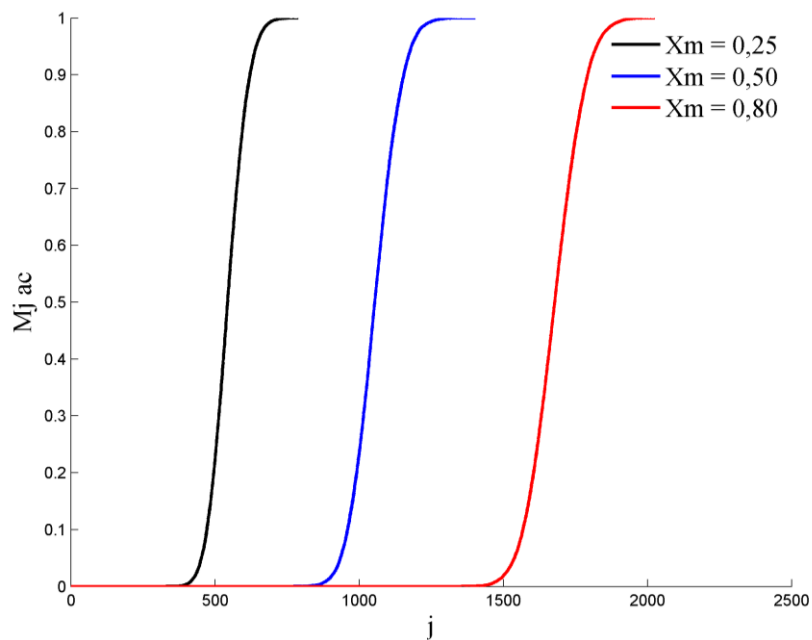


Figura 5.19: Distribuição acumulada de tamanhos de cadeia em base mássica para os valores de conversão de 25%, 50% e 80%.

A Figura 5.18 também mostra, conforme já comentado, uma definição maior da distribuição de tamanhos de cadeia em base não acumulada para as polimerizações de caráter vivo em comparação com as polimerizações livres, mesmo simulando um número menor de cadeias poliméricas, já que o volume simulado para o sistema controlado foi 10 vezes menor e concentração de iniciador também menor do que para o sistema de polimerização livre mostrado anteriormente. Este resultado se deve ao fato de que as DTCs são mais estreitas para os sistemas controlados e isso resulta na necessidade de menores volumes de simulação para determinação das propriedades estruturais de sistemas de polimerização com caráter vivo em comparação aos sistemas de polimerização livres.

Os resultados apresentados nessa seção mostram que os procedimentos propostos para a simulação estocástica do sistema são compatíveis com os resultados experimentais obtidos para sistemas radicalares de polimerização controlada. Esses resultados validam os procedimentos e o código numérico implementados no presente trabalho.

### 5.3.1 O caso do iniciador insuficiente

Foi simulada estocasticamente outra homopolimerização radicalar controlada de mecanismo cinético igual e condições de polimerização quase idênticas à utilizada na simulação anteriormente apresentada. As diferenças entre as simulações foram o volume simulado, menor para o caso presente, e a concentração de controlador utilizada, insuficiente para estabilizar todas as cadeias presentes:

$$V = 1,0 \cdot 10^{-18} \text{ L e} \quad (5.42)$$

$$[X]_0 = 0,0033 \text{ mol L}^{-1}. \quad (5.43)$$

As Figuras 5.20 a 5.23 mostram alguns resultados para essa simulação. Pode-se perceber que, no começo da polimerização, enquanto há controlador suficiente para estabilizar as cadeias, a polimerização possui o caráter vivo. Quando, por volta de  $t =$

260 s, o controlador se esgota, o sistema sofre mudança de dinâmica. As cadeias vivas formadas passam a polimerizar em caráter livre e a ser susceptíveis às reações de terminação.

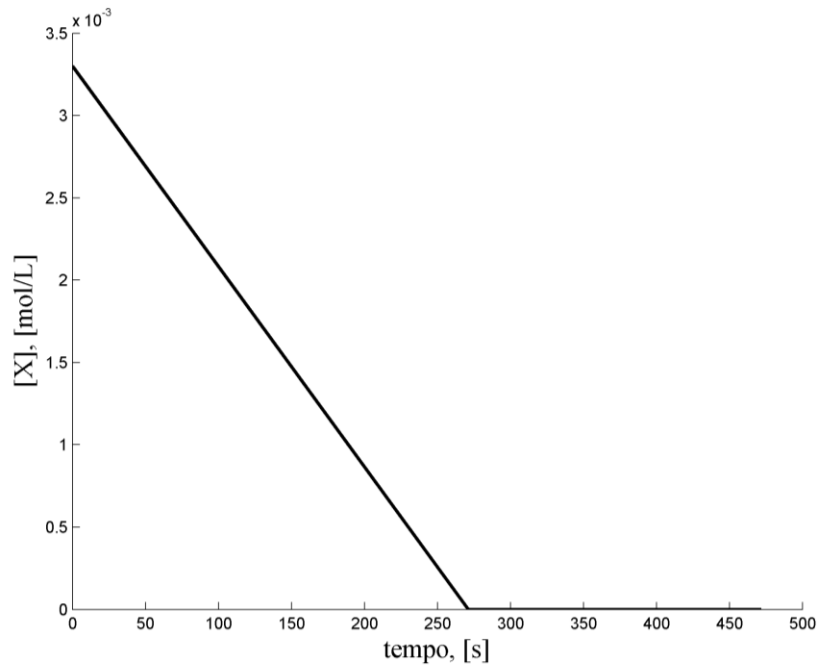


Figura 5.20: Variação temporal da concentração de agente controlador.

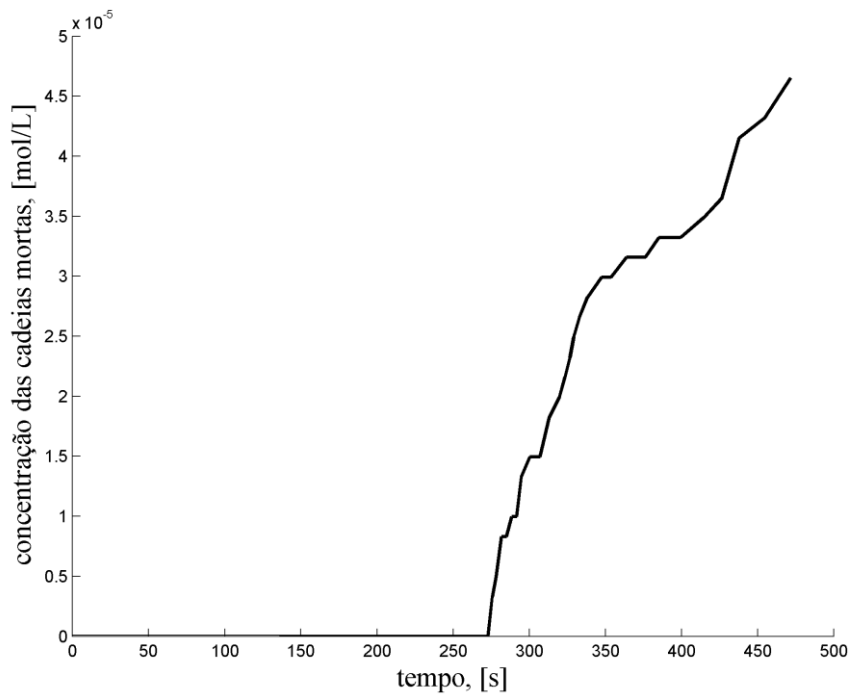


Figura 5.21: Variação temporal da concentração molar das cadeias mortas.

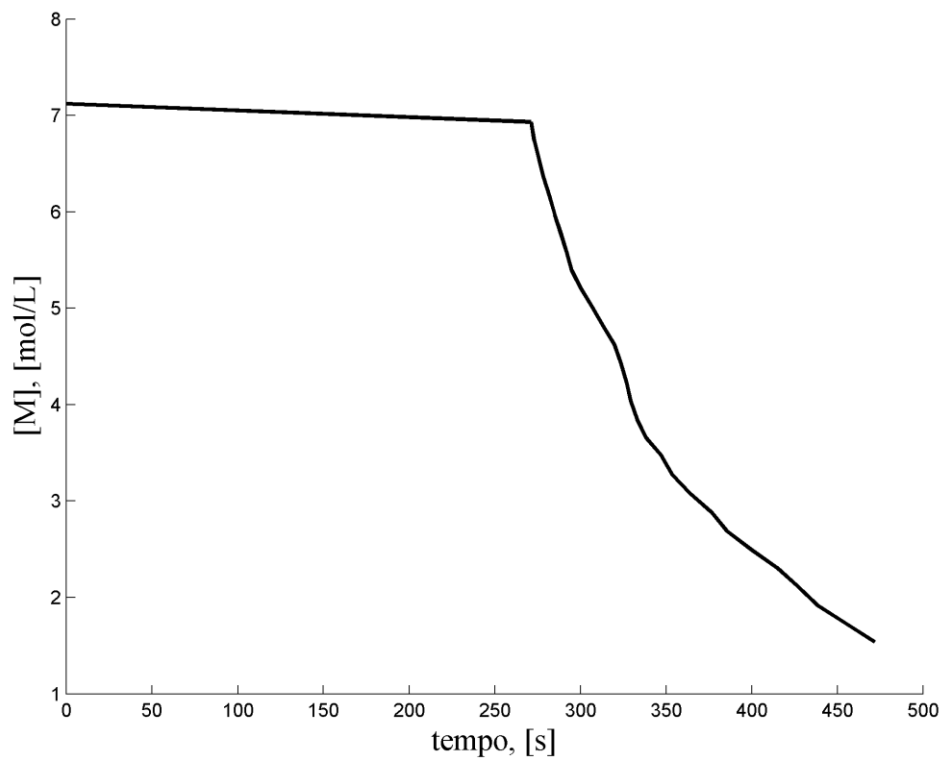


Figura 5.22: Variação temporal da concentração monomérica.

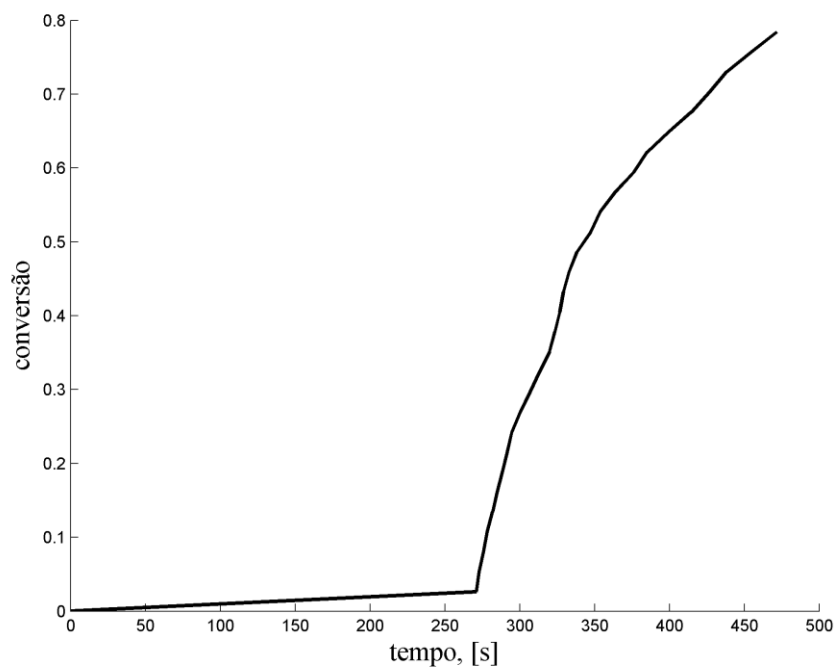


Figura 5.23: Evolução temporal da conversão.

Altos índices de polidispersão e distribuições largas de tamanho de cadeia são obtidas para este sistema sujeito a complicações, como mostram as Figuras 5.24 e 5.25.

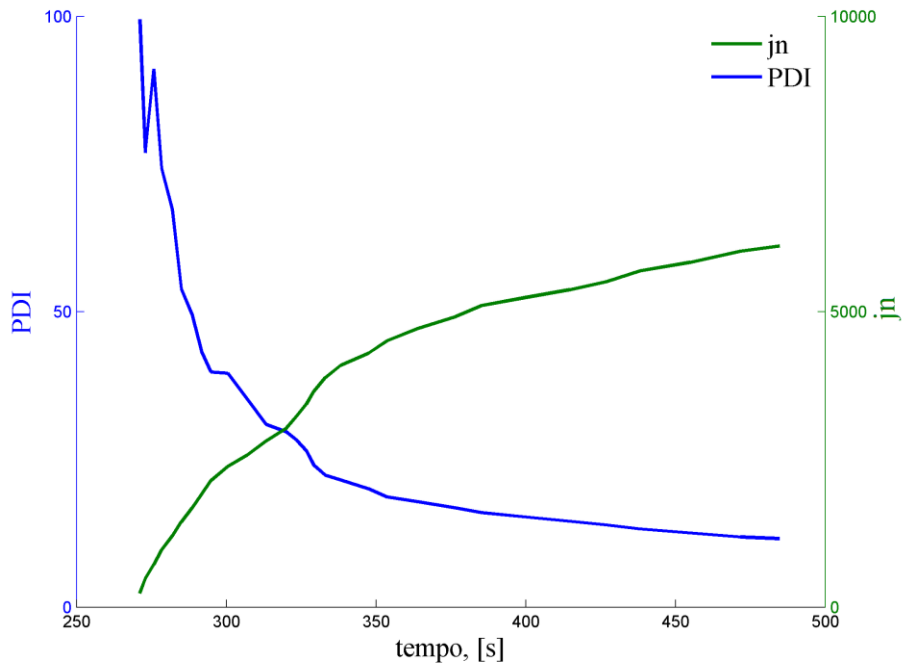


Figura 5.24: Variação temporal do índice de polidispersão (PDI) e do tamanho médio de cadeia em base numérica ( $j_n$ ).

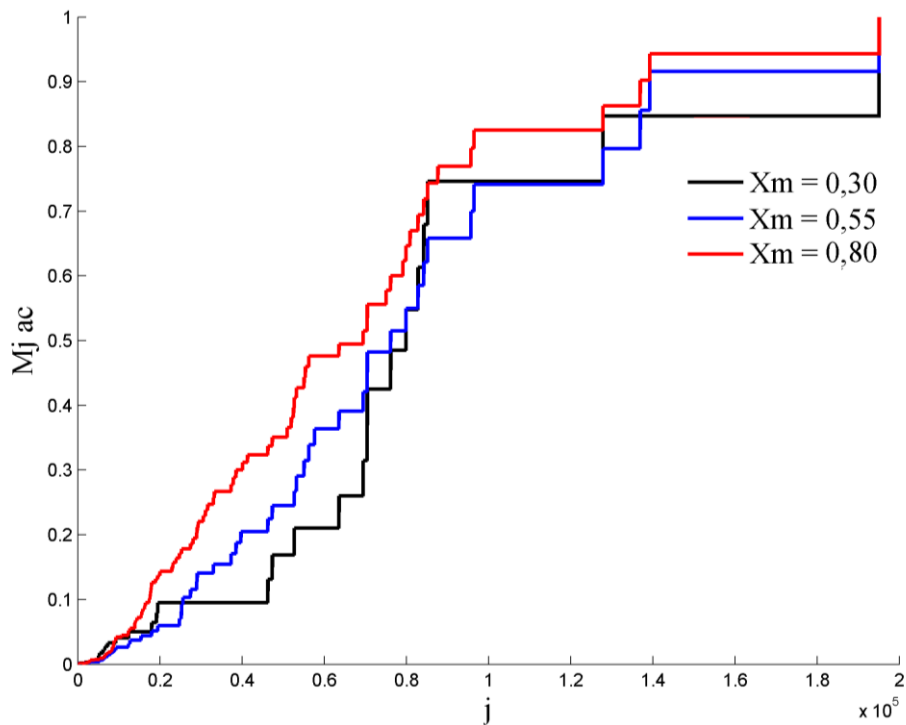


Figura 5.25: Evolução temporal da DTC.

Os resultados mostram que o sistema computacional proposto é capaz de identificar e simular os diferentes aspectos mecanísticos do problema de polimerização, estimulando a implementação de processos mais complexos.

#### 5.4 Extensão para as copolimerizações

O modelo foi estendido para atender o caso das copolimerizações pela inclusão do comonômero e de todas as etapas mecanísticas adicionais. Para a simulação, utilizou-se um modelo cinético construído para a copolimerização de estireno e alfa-metil-estireno mediada por nitróxido. Adotaram-se as constantes cinéticas estimadas por DE ARAÚJO (2010) para a polimerização isotérmica iniciada por BPO e mediada por TEMPO. O mecanismo e as constantes cinéticas são mostrados na Tabela 5.1.

A temperatura da reação foi de 408 K e o volume simulado de  $1,0 \cdot 10^{-19}$  L. As condições iniciais da batelada foram consideradas iguais àquelas utilizadas no experimento em reator tubular por DE ARAÚJO(2013) e são mostradas abaixo:

$$[I]_0 = 0,0017 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.44)$$

$$[X]_0 = 0,0035 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.45)$$

$$[\text{Estireno}]_0 = 7,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ e} \quad (5.46)$$

$$[\text{AMS}]_0 = 1,54 \text{ mol L}^{-1}. \quad (5.47)$$

Tabela 5.1: Mecanismo e constantes cinéticas para reação isotérmica da polimerização de estireno e alfa-metil-estireno iniciada por BPO e mediada por nitróxido TEMPO. (DE ARAÚJO, 2010)

Reação	Expressão para a constante
$I \xrightarrow{k_D} 2R$	$k_d = 1,7 \cdot 10^{15} \exp\left(\frac{-30000}{1,987T}\right)$
$P_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p11}} P_{i+1,j}$	$k_{p11} = 10^{-4,89} \cdot 4,89 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-7769,17}{1,987T}\right)$
$P_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p12}} Q_{i,j+1}$	$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} = 10^{-0,74} \cdot 1,4377$
$Q_{i,j} + M_2 \xrightarrow{k_{p22}} Q_{i,j+1}$	$k_{p22} = 10^{6,17} \exp\left(\frac{36700}{8,2T}\right)$
$Q_{i,j} + M_1 \xrightarrow{k_{p21}} P_{i+1,j}$	$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} = 0,203$
$R + M_1 \xrightarrow{k_1} P_{1,0}$	$k_1 = k_{p11}$
$R + M_2 \xrightarrow{k_2} Q_{0,1}$	$k_2 = k_{p22}$
$P_{i,j} + X \xrightleftharpoons[k_{descap1}]{k_{cap1}} Z_{i,j}$	$k_{uncap1} = 2 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-29683}{1,987T}\right)$ $k_{cap1} = 10^{4,18} k_{uncap1}$
$Q_{i,j} + X \xrightleftharpoons[k_{descap2}]{k_{cap2}} W_{i,j}$	$k_{uncap2} = k_{uncap1}$ $k_{cap2} = 10^{-3,04} k_{uncap2}$
$P_{i,j} + P_{m,n} \xrightarrow{k_{tc11}} L_{i+m,j+n}$	$k_{tc11} = 10^{4,18} (k_{p11})^2 \cdot 3,05 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{12452,2}{1,987T}\right)$
$Q_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc22}} L_{i+m,j+n}$	$k_{tc22} = 10^{-3,04} \cdot 0,01422$
$P_{i,j} + Q_{m,n} \xrightarrow{k_{tc12}} L_{i+m,j+n}$	$k_{tc12} = \sqrt{k_{tc11} k_{tc22}}$

A simulação foi realizada até a conversão de 90% dos monômeros e o resultado é mostrado em seqüência. A Figura 5.26 mostra a variação temporal dos monômeros no meio reacional.

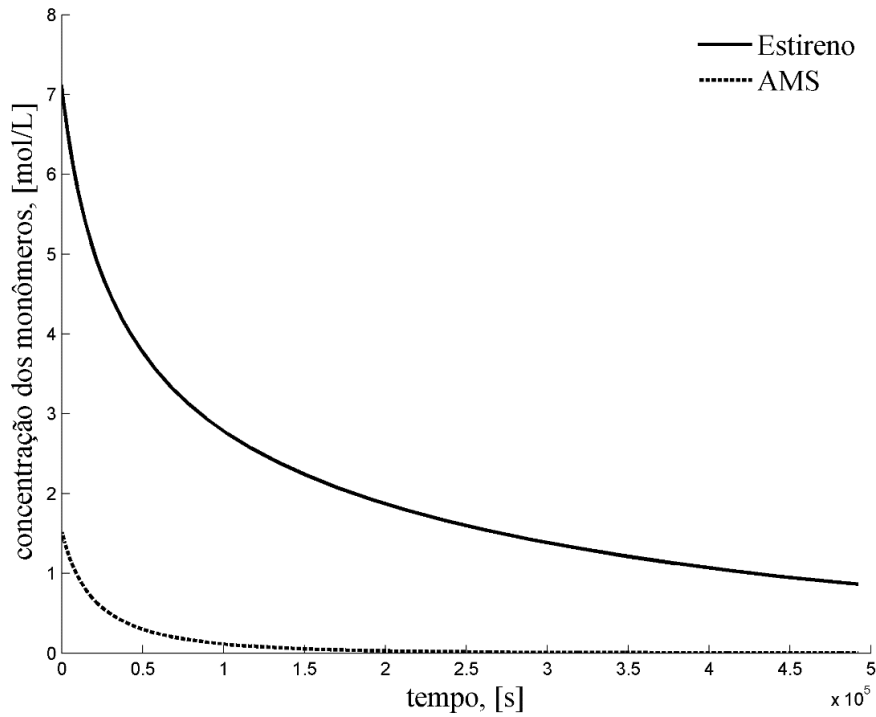


Figura 5.26: Variação temporal das espécies monoméricas.

A Figura 5.27 mostra que a terminação está presente no sistema desde o começo da polimerização, mesmo com a presença em quantidade suficiente do agente controlador. Isto pode ser explicado pela grande tendência à terminação das cadeias com estireno terminal, denotada pelo valor alto da constante de terminação dessa espécie.

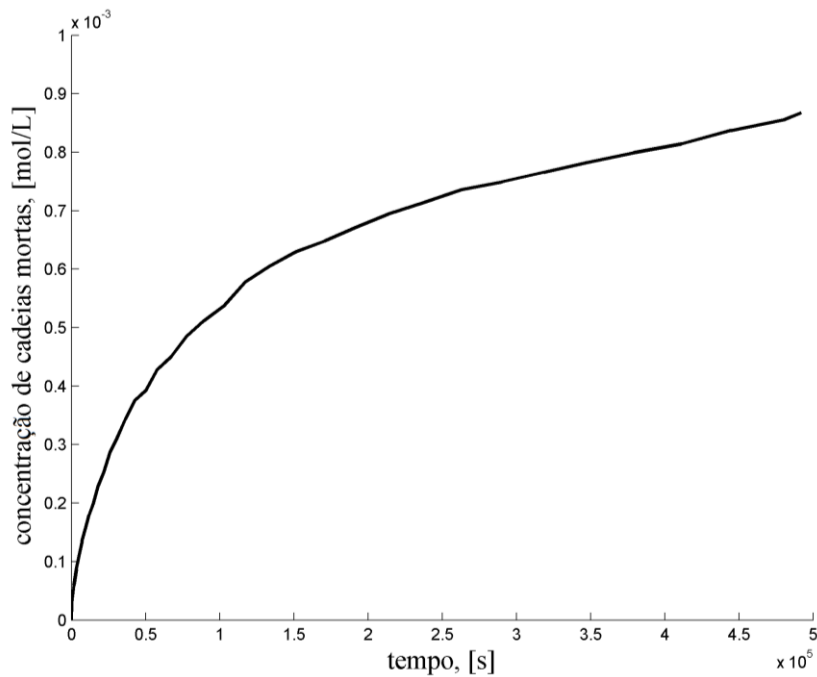


Figura 5.27: Variação temporal da concentração das cadeias mortas.



O efeito da terminação também pode ser observado pela variação na concentração do agente de captura, que cresce pela diminuição no número de cadeias vivas a serem capturadas, como exibido na Figura 5.28.

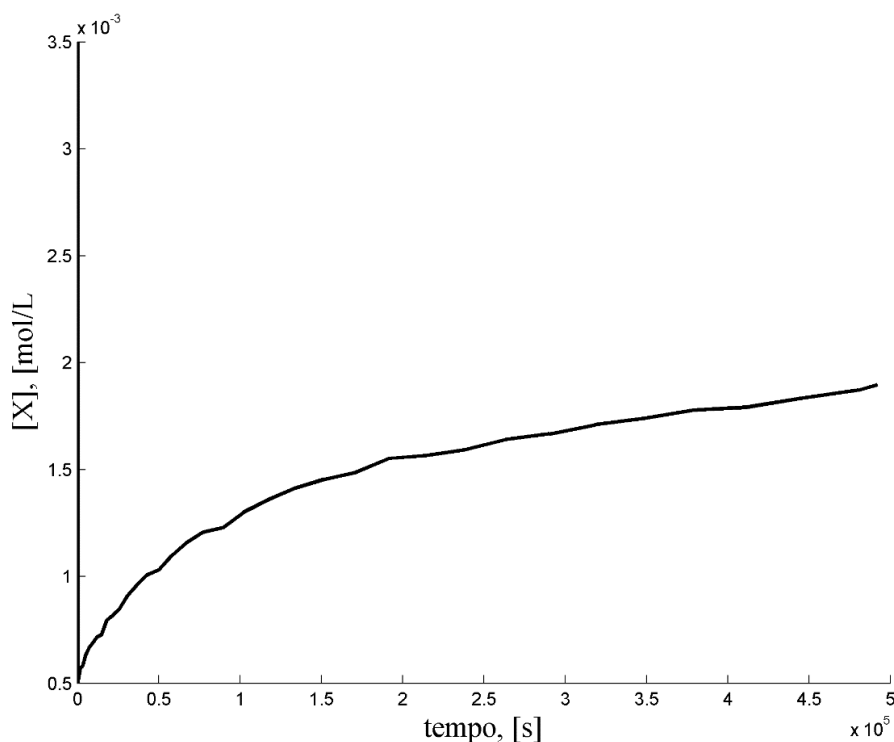


Figura 5.28: Variação temporal da concentração do agente de captura.

A grande reatividade das cadeias poliméricas com AMS terminal em presença de TEMPO, denotada pelas altas constantes de propagação  $k_{p22}$  e  $k_{p21}$ , faz com que a concentração dessas espécies no sistema reacional seja nula ou muito baixa, o que tem como consequência o fato das cadeias vivas com AMS terminal não serem estabilizadas pelo agente controlador nem sofrerem terminação, como pode ser visto na Figura 5.29. Em sequência, na Figura 5.30 a evolução temporal do índice de polidispersão e do tamanho médio de cadeia para o sistema simulado é mostrada. É possível notar que o índice de polidispersão aumenta gradativamente, o que reflete a quantidade de cadeias que sofrem terminação por combinação para gerar tamanhos outros de cadeia.

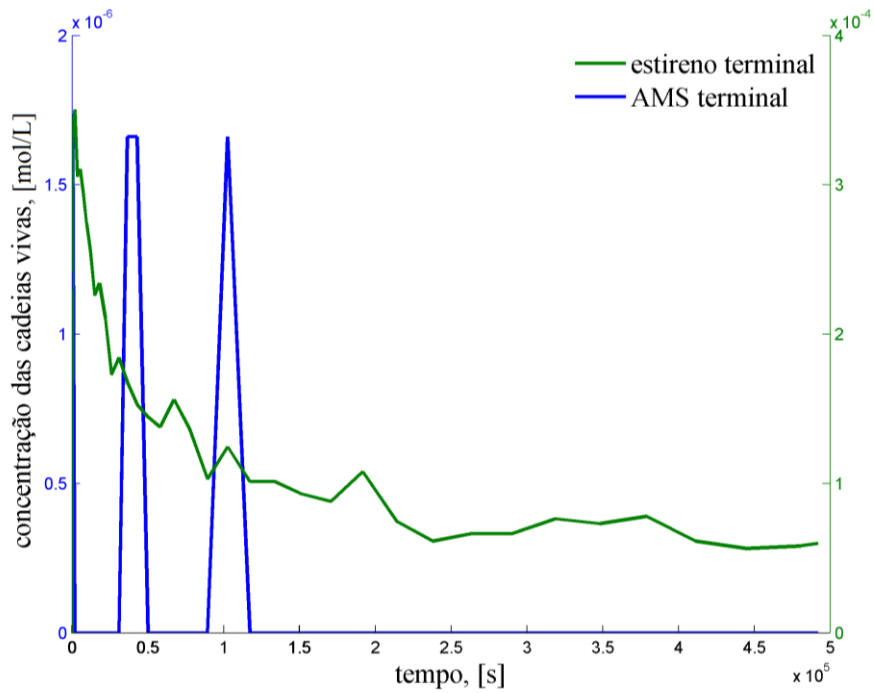


Figura 5.29: Variação temporal das concentrações das cadeias vivas com estireno terminal e com AMS terminal.

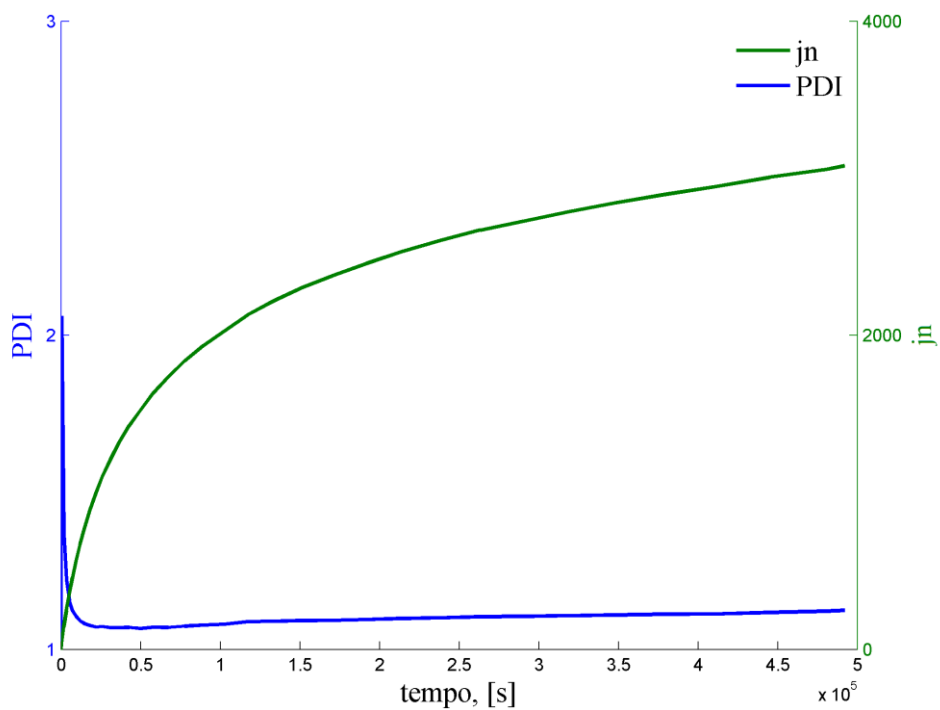


Figura 5.30: Evolução temporal do índice de polidispersão para o sistema (PDI) e do tamanho médio de cadeia em base numérica ( $j_n$ ).

Foi possível perceber na Figura 5.26 o esgotamento mais rápido de AMS, presente em menor quantidade do que o estireno. Esse esgotamento resulta em um aumento da incorporação de estireno conforme a reação se processa, como mostrado na Figura 5.31, que exibe a evolução temporal da fração de estireno nas cadeias poliméricas (média da distribuição de composições químicas).

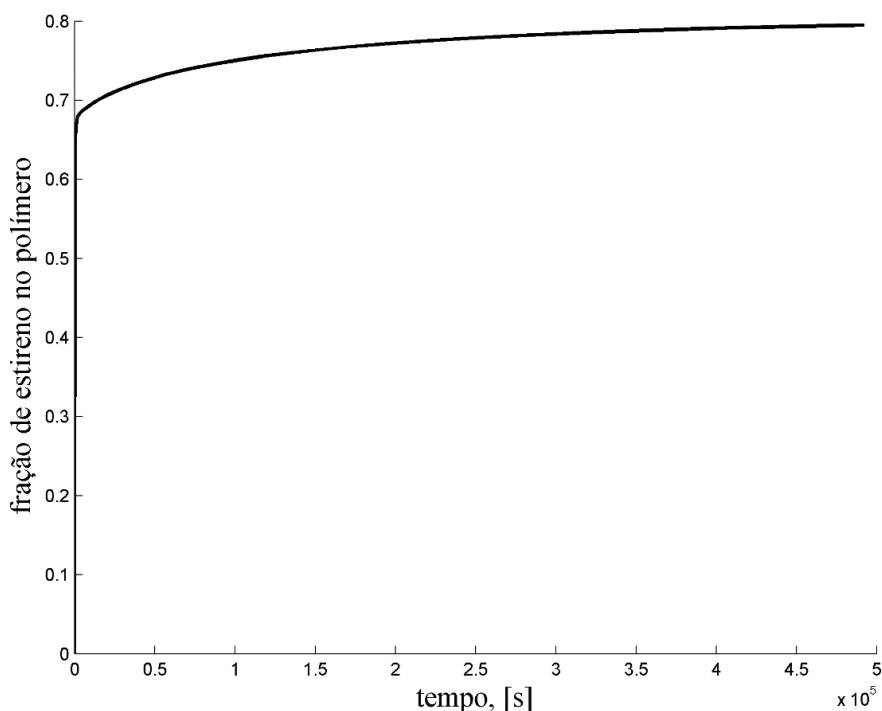


Figura 5.31: Variação temporal da composição química das cadeias.

As distribuições de tamanho de cadeia mostram dois comportamentos: um referente ao tamanho das cadeias vivas e outro referente às cadeias que sofreram terminação. Como a terminação ocorre durante toda a polimerização, é possível perceber população relevante de cadeias mortas ao longo de toda a DTC. Para conversões maiores, a distribuição é ainda mais dispersa, já que a terminação faz a homogeneidade entre as cadeias diminuir. A DTC para quatro valores distintos de conversão é mostrada na Figura 5.32.

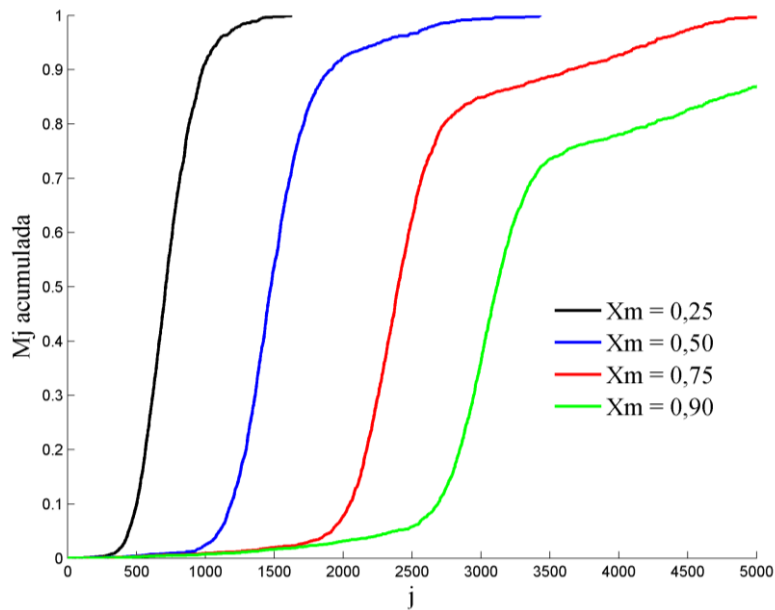


Figura 5.32: Distribuição acumulada de tamanhos de cadeia para o sistema simulado nas conversões de 25%, 50%, 75% e 90%.

A evolução temporal da distribuição de composições químicas para o sistema é mostrada na Figura 5.33. Pode-se observar o enriquecimento do polímero em estireno ao longo do tempo.

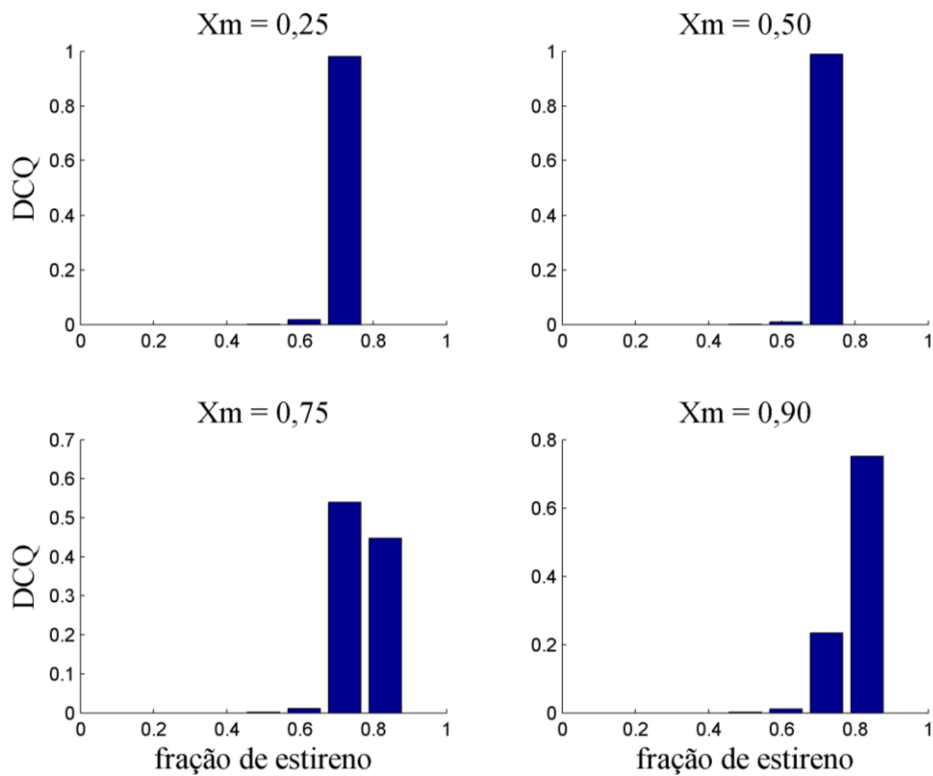


Figura 5.33: Distribuição de composições químicas para o sistema simulado nas conversões de 25%, 50%, 75% e 90%.

Gráficos que permitem visualizar a microestrutura das cadeias poliméricas obtidas na polimerização foram produzidos para a presente simulação. Esses gráficos são obtidos pela criação de uma imagem a partir de uma matriz, onde para cada valor numérico de uma coordenada da matriz se atribui uma cor, como já realizado por VAN STEENBERGE *et al.*(2012). Assim, é vinculada uma cor para cada elemento da matriz de composição copolimérica.

Cada linha na imagem gerada representa uma cadeia polimérica e cada cor, representa um tipo de mero. No presente trabalho foram utilizadas as cores verde, para o mero do tipo 1 (estireno, na simulação em questão), vermelho para o mero do tipo 2 (AMS) e azul para o local que não possui mero. As cadeias mortas, quando existirem, são mostradas na parte de cima da imagem; as vivas e dormentes, embaixo. As estruturas das cadeias em momentos distintos do processo são mostradas nas Figuras 5.34 a 5.37, a seguir.

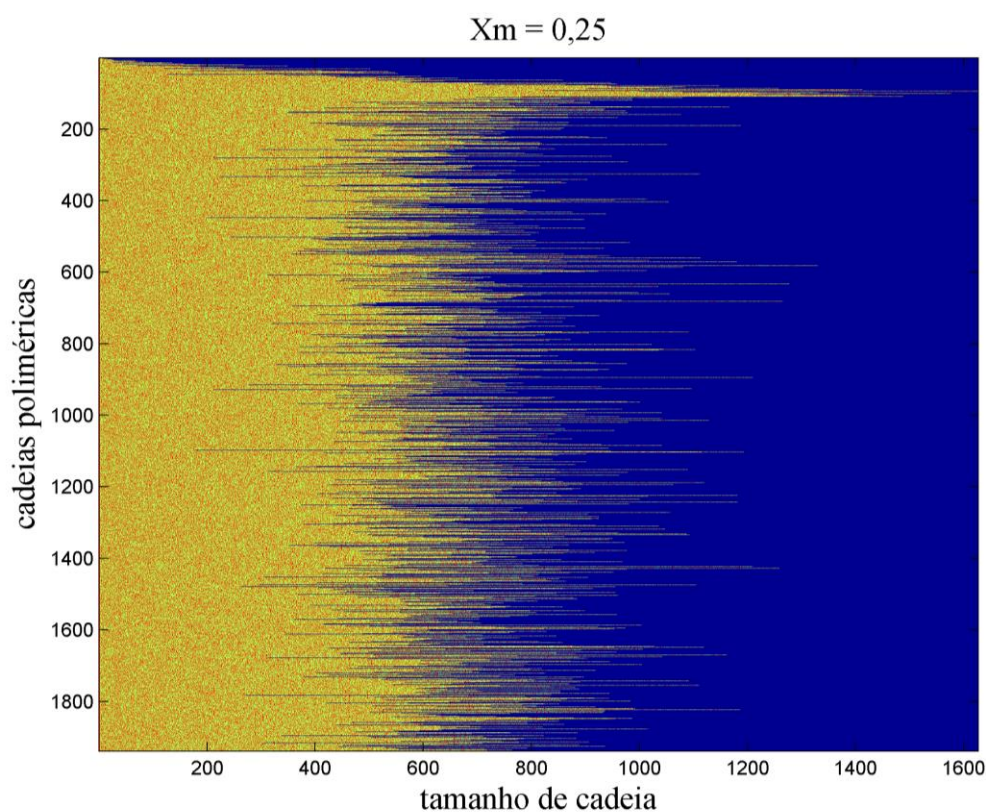


Figura 5.34: Microestrutura das cadeias poliméricas para conversão de 25%.

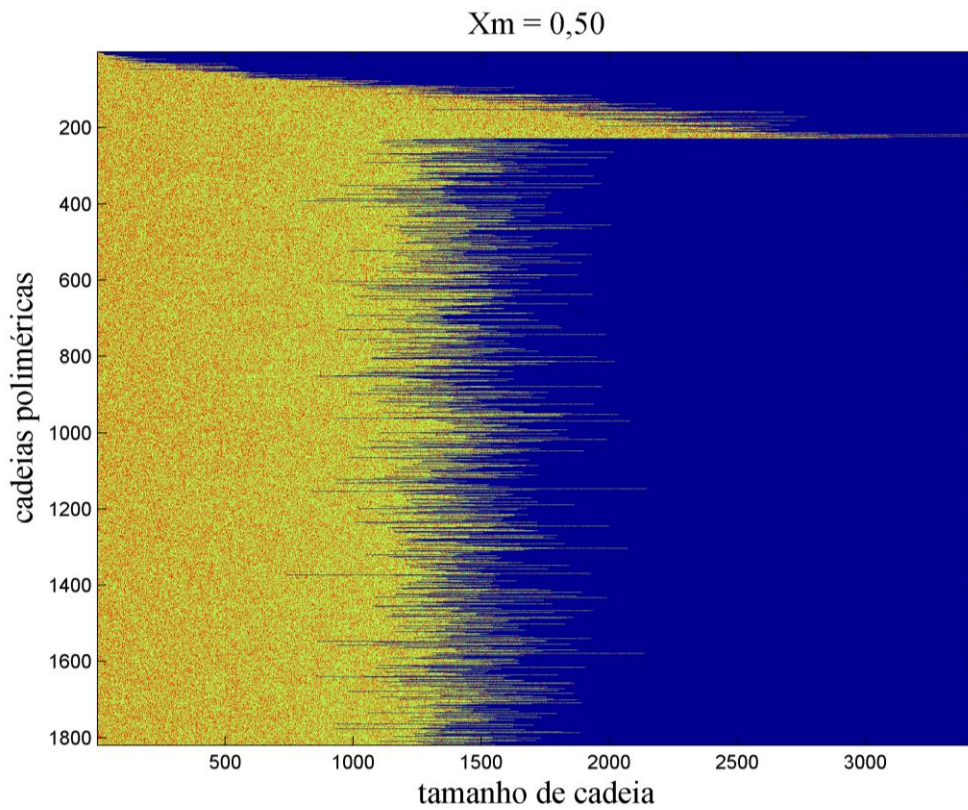


Figura 5.35: Microestrutura das cadeias poliméricas para conversão de 50%.

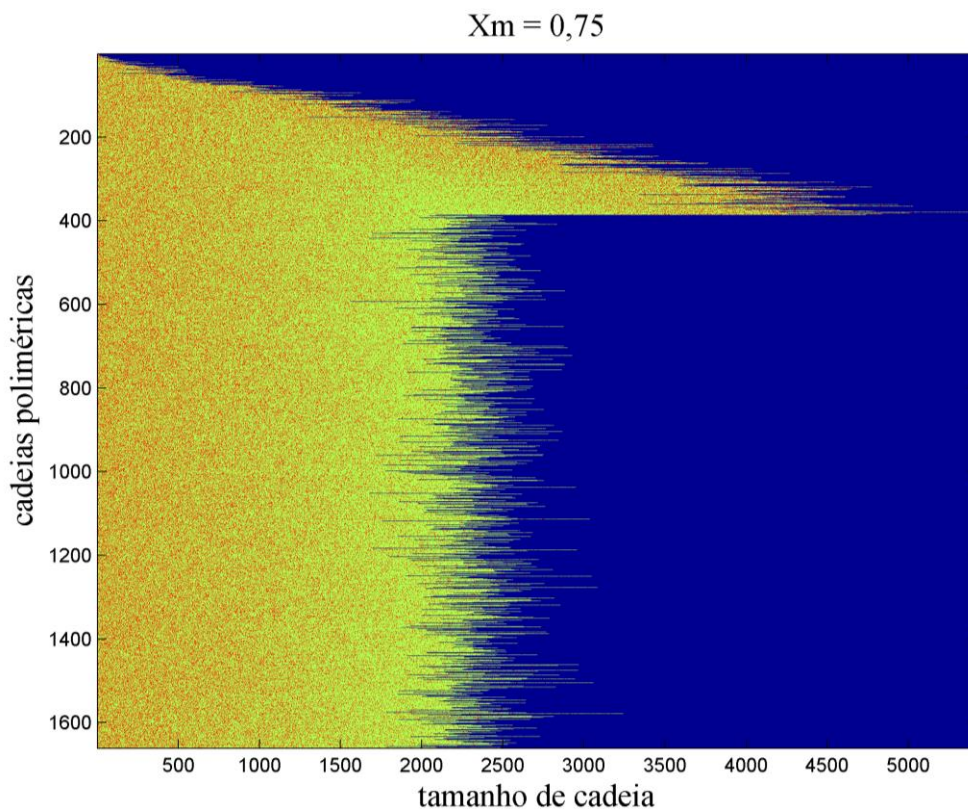


Figura 5.36: Microestrutura das cadeias poliméricas para conversão de 75%.

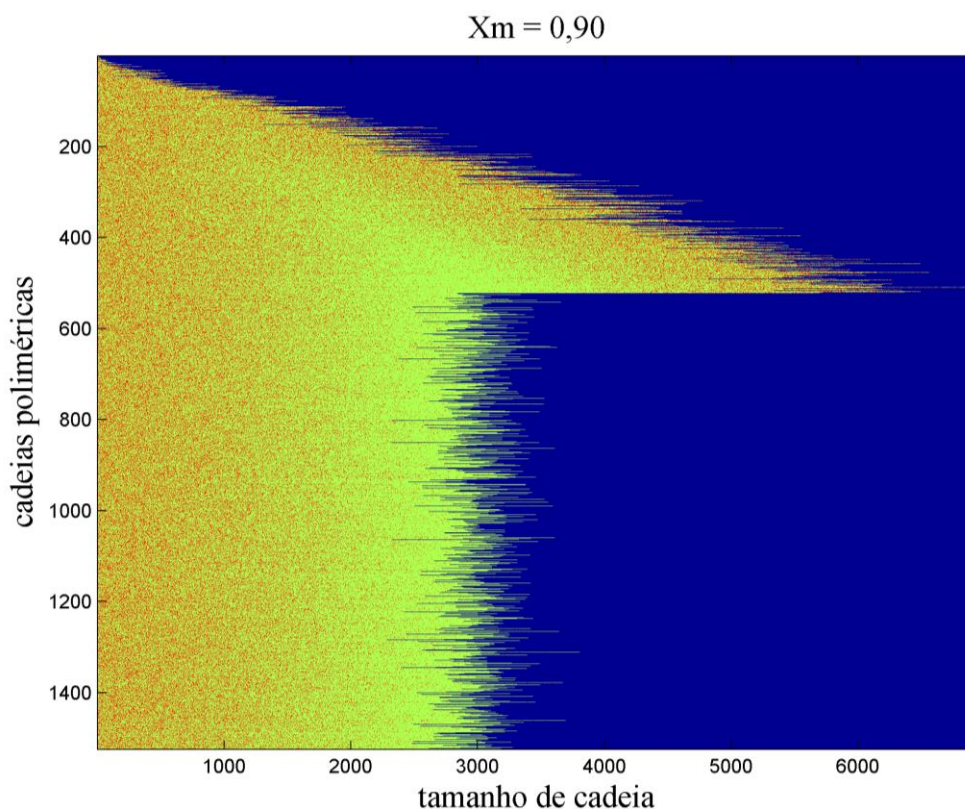


Figura 5.37: Microestrutura das cadeias poliméricas para conversão de 90%.

Pode-se notar, nas Figuras 5.34 a 5.37, o esgotamento do AMS no meio reacional, provocando *composition drift*, que é percebido claramente com a mudança de cor de vermelho para verde. As terminações também são percebidas em todos os gráficos e, como ocorrem por combinação entre cadeias vivas com estireno terminal, formam cadeias onde a composição de estireno cresce até um máximo para depois diminuir. Esses resultados permitem um conhecimento qualitativo aproximado sobre a microestrutura do sistema como um todo, uma vez que podem ser observadas as distribuições de tamanho de cadeia e de composições e também a tendência de sequenciamento mérico do polímero formado. Os resultados de conversão, composição e massa molar média obtidos por simulação são compatíveis com aqueles descritos por DE ARAÚJO(2012), validando os procedimentos utilizados.

#### 5.4.1 Efeito da iniciação lenta

A obtenção de sistemas com microestrutura bem definida por meio das técnicas de polimerização radicalar controlada/viva é permitida, pois, pelo fato das reações de

terminação serem pouco prováveis, as cadeias possuem potencial para sofrer reações de propagação durante tempos elevados, da ordem do tempo de residência do reator. Assim as cadeias crescem juntas, experimentando condições reacionais idênticas ou muito próximas umas das outras. Por isso, a iniciação rápida é requerida para o bom controle da microestrutura do sistema (NICOLAS *et al.*, 2013). Quis-se utilizar a simulação para o modelo proposto para copolimerizações radicalares controladas para ilustrar o efeito da iniciação lenta no sistema.

Com o objetivo de simular um sistema bem controlado (caráter vivo bem estabelecido), o que não ocorreu com a utilização das constantes cinéticas de DE ARAÚJO (2010), os valores das constantes cinéticas foram ajustados para reduzir a taxa de terminação, reduzir a reatividade do radical polimérico com mero do tipo 2 terminal (AMS) e fazer com que este tipo de radical polimérico fosse também capturado pelo nitróxido, tal como o radical com mero terminal do tipo 1.

Assim, foram utilizadas as mesmas constantes de DE ARAÚJO (2010), exceto para as reações de homopropagação das cadeias com mero terminal do tipo 2 ( $k_{p22}$ ), de captura do radical polimérico do tipo 2 ( $k_{cap2}$ ) e da homoterminação de cadeias com mero terminal do tipo 1 ( $k_{tc11}$ ). As constantes utilizadas foram:

$$k_{p22} = \mathbf{10^{-13}} 10^{6,17} \exp\left(\frac{36700}{8,2T}\right), \quad (5.48)$$

$$k_{cap2} = \mathbf{k_{cap1}} = 10^{4,18} k_{uncap1} = 10^{4,18} 2 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-29683}{1,987T}\right), \quad (5.49)$$

$$k_{tc11} = \mathbf{10^{-5}} 10^{4,18} (k_{p11})^2 3,05 \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{12452,2}{1,987T}\right), \quad (5.50)$$

onde as partes em **negrito** representam as alterações nos valores das constantes utilizados na simulação anterior.

A estratégia para analisar o efeito de uma iniciação ineficientemente lenta na microestrutura do polímero consistiu em simular um mesmo sistema para três dinâmicas de decomposição do iniciador. Para isto, as constantes cinéticas da reação de iniciação foram modificadas:



$$k_{d,1} = 0,1443, \quad (5.51)$$

$$k_{d,2} = 0,1443 \cdot 10^{-4} \text{ e} \quad (5.52)$$

$$k_{d,3} = 0,1443 \cdot 10^{-5}. \quad (5.53)$$

A temperatura do sistema e o volume simulado foram, respectivamente, 408 K e  $1,0 \cdot 10^{-18}$  L. As condições iniciais utilizadas na simulação foram:

$$[I]_0 = 0,0017 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.54)$$

$$[X]_0 = 0,0035 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.55)$$

$$[M_1]_0 = 7,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ e} \quad (5.56)$$

$$[M_2]_0 = 1,54 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.57)$$

onde  $M_1$  e  $M_2$  representam, respectivamente, o monômero do tipo 1 e 2. A Figura 5.38 exibe as diferenças na velocidade de decomposição do iniciador para as diferentes velocidades de decomposição do iniciador.

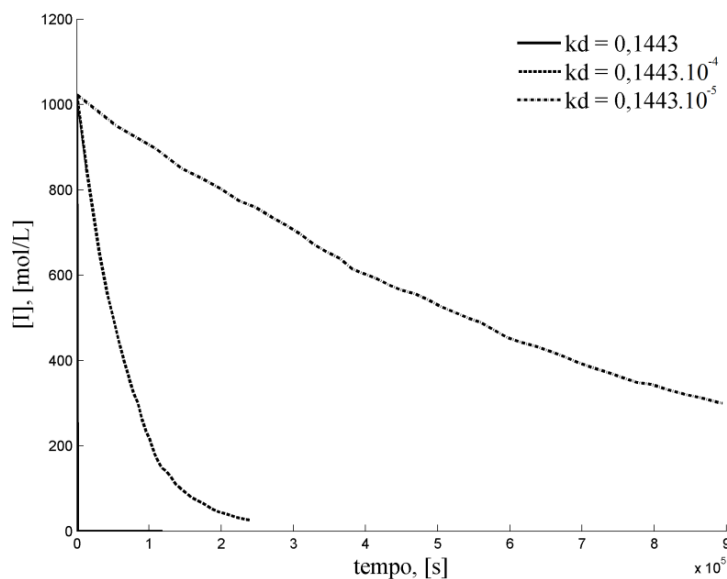


Figura 5.38: Variação temporal da concentração de moléculas do iniciador.

O efeito da iniciação lenta na microestrutura das cadeias pode ser visto na Figura 5.39.

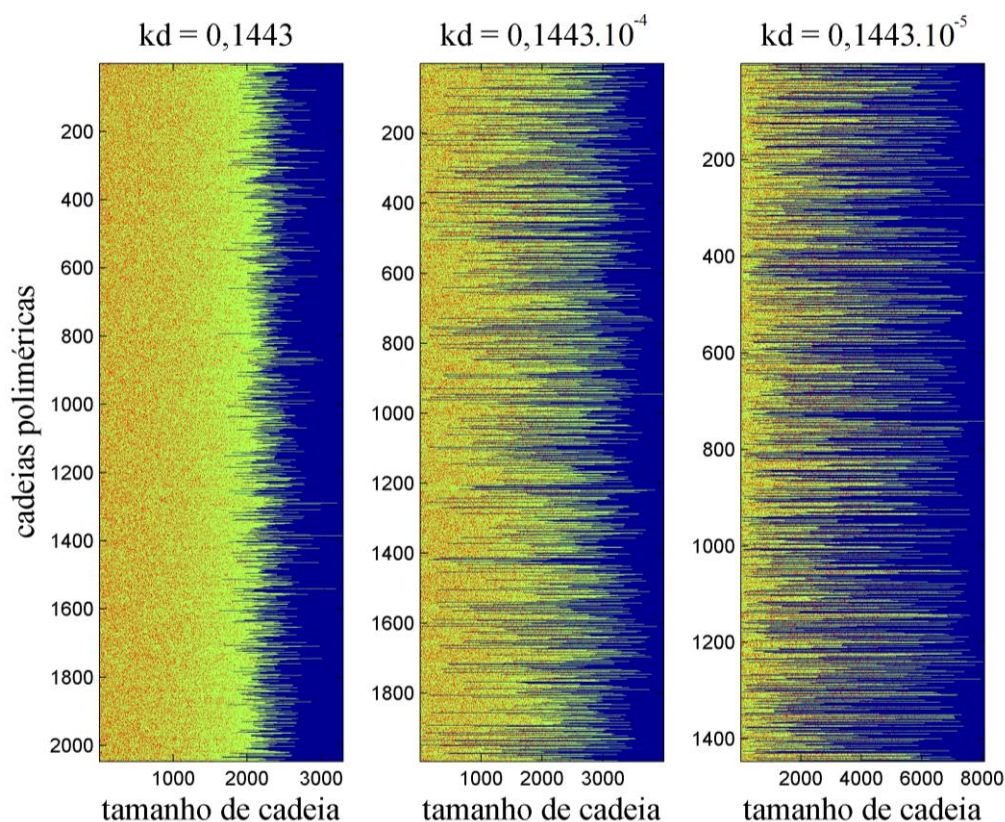


Figura 5.39: Microestrutura das cadeias geradas em sistemas com diferentes velocidades de iniciação.

Nota-se que a distribuição de tamanhos de cadeia é afetada fortemente pela iniciação mais lenta, sendo cada vez mais ampla quanto mais lenta se dá a iniciação. Isso mostra, como bem discutido na literatura (CUNNINGHAM, 2012, NICOLAS *et al.*, 2013, VAN STEENBERGE *et al.*, 2013) que o desempenho do sistema de polimerização radical controlada depende de forma bastante expressiva da estratégia de iniciação das espécies ativas. As distribuições de tamanho de cadeia para os três sistemas, bem como os índices de polidispersão, que reforçam os resultados anteriores, são mostrados na Figura 5.40 e 5.41, a seguir.

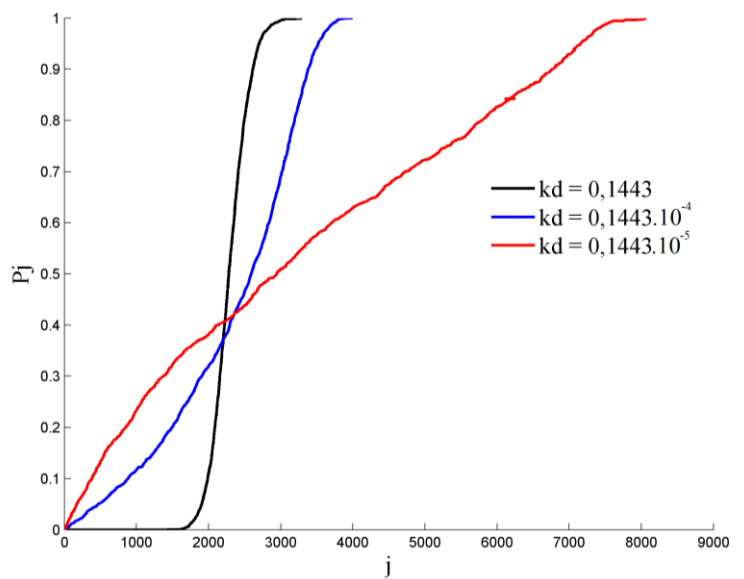


Figura 5.40: Distribuições de tamanho de cadeia para os três sistemas simulados.

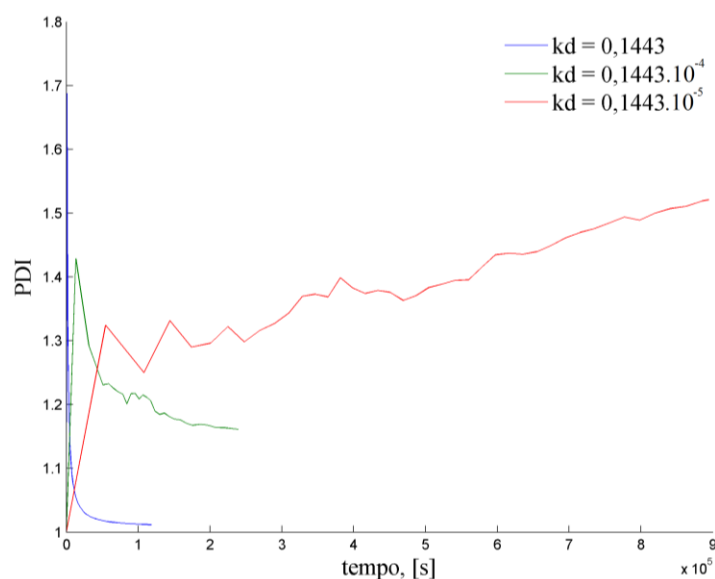


Figura 5.41: Índices de polidispersão para os três sistemas simulados

#### 5.4.2 Reprodução de diferentes tipos de copolímeros

O modelo construído foi também utilizado para reproduzir diferentes tipos de distribuição de sequências méricas. Para isto, foram simuladas outras copolimerizações com mecanismo cinético idêntico ao utilizado nas duas simulações anteriores. O conjunto de constantes cinéticas dessas simulações foi adotado como igual ao da simulação anterior, exceto nas constantes de propagação cruzada  $k_{p12}$  e  $k_{p21}$ . Estas foram

ajustadas manualmente para reprodução dos diferentes tipos de sequência mérica. Para esse ajuste, foram mantidas as constantes de homopropagação,  $k_{p11}$  e  $k_{p22}$ , e variadas as razões de taxas de propagação,  $r_1$  e  $r_2$ :

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}. \quad (5.58)$$

Foram simulados sistemas que formam produtos copoliméricos com distribuição de sequências méricas do tipo aleatório, alternado, gradiente e também um sistema sem potencial para formar produtos copoliméricos (mistura de homopolímeros). Para isto, foram utilizados os valores de razões de taxa de propagação mostrados na Tabela 5.2. As condições iniciais utilizadas são mostradas em sequência.

Tabela 5.2: Valores das razões de taxas de propagação,  $r_1$  e  $r_2$ , utilizados nas simulações.

<b>tipo da sequência mérica</b>	<b><math>r_1, r_2</math></b>
copolímero do tipo aleatório	$r_1 = r_2 = 1,0$
copolímero do tipo alternado	$r_1 = r_2 = 5,26 \cdot 10^{-5} \approx 0$
copolímero do tipo gradiente	$r_1 = 4 ; r_2 = 0,25$
mistura de homopolímeros	$r_1 = r_2 = 5,0 \cdot 10^5 \approx \infty$

$$[I]_0 = 0,0017 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.59)$$

$$[X]_0 = 0,0035 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.60)$$

$$[M_1]_0 = 4,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ e} \quad (5.61)$$

$$[M_2]_0 = 4,00 \text{ mol L}^{-1}. \quad (5.62)$$

O resultado das simulações, realizadas até a conversão de 90% dos monômeros, é mostrado em sequência, a começar pela exibição da microestrutura das cadeias poliméricas obtidas nos quatro sistemas nas Figuras 5.42 a 5.45 a seguir.

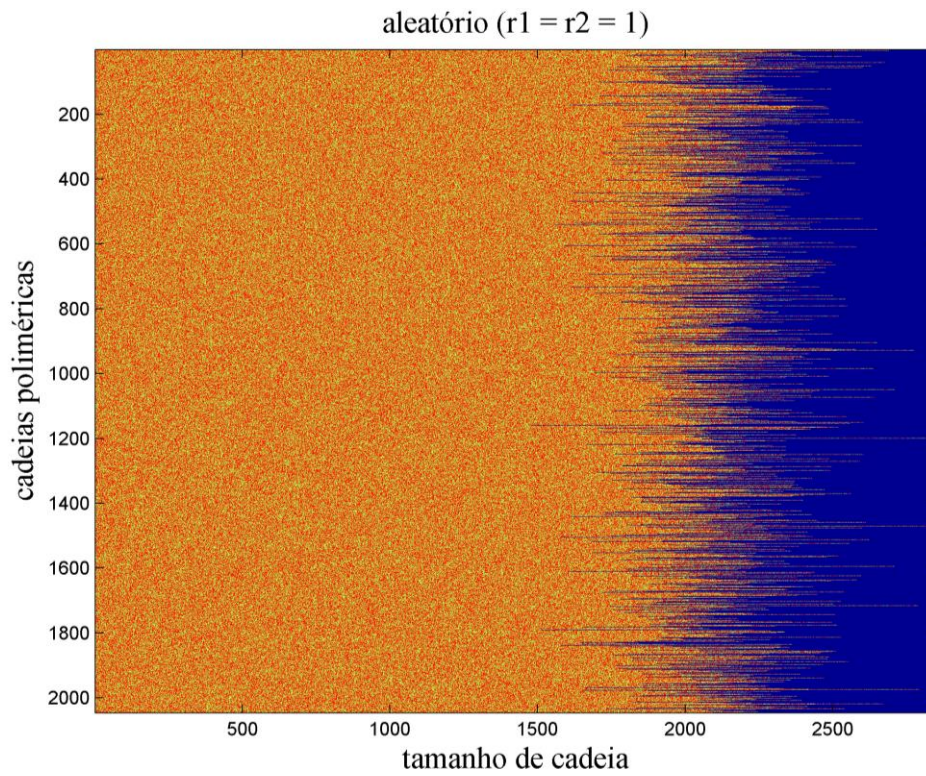


Figura 5.42: Estrutura das cadeias poliméricas simuladas para o sistema que produz copolímeros do tipo aleatório.

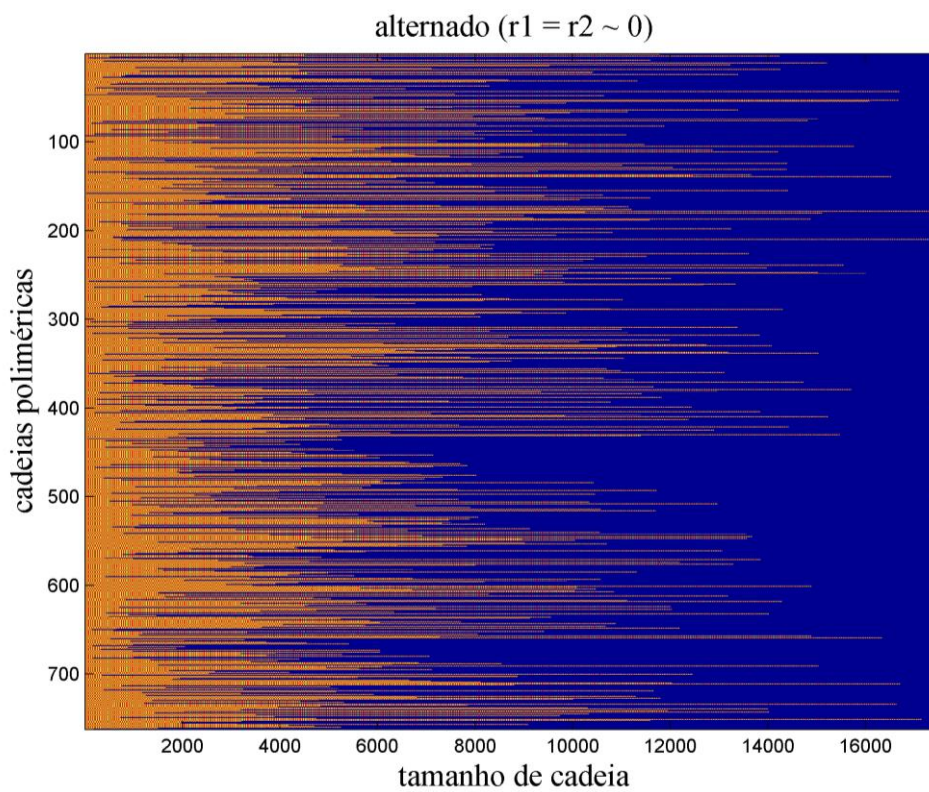


Figura 5.43: Estrutura das cadeias poliméricas simuladas para o sistema que produz copolímeros do tipo alternado.

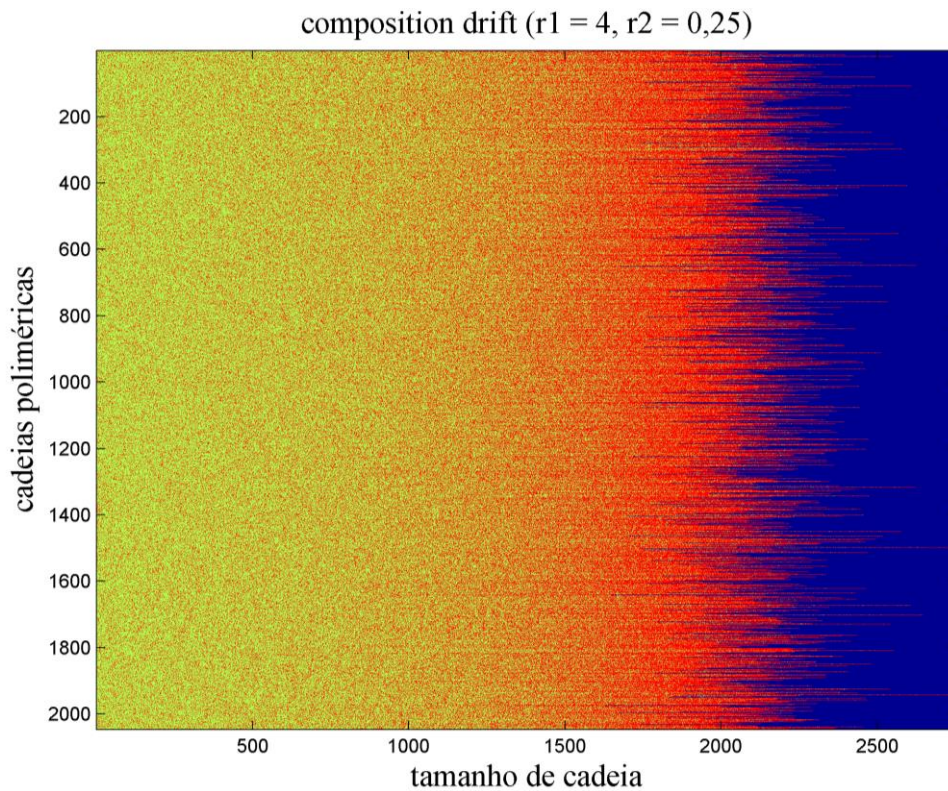


Figura 5.44: Estrutura das cadeias poliméricas simuladas para o sistema sujeito ao composition drift gerando copolímeros do tipo gradiente.

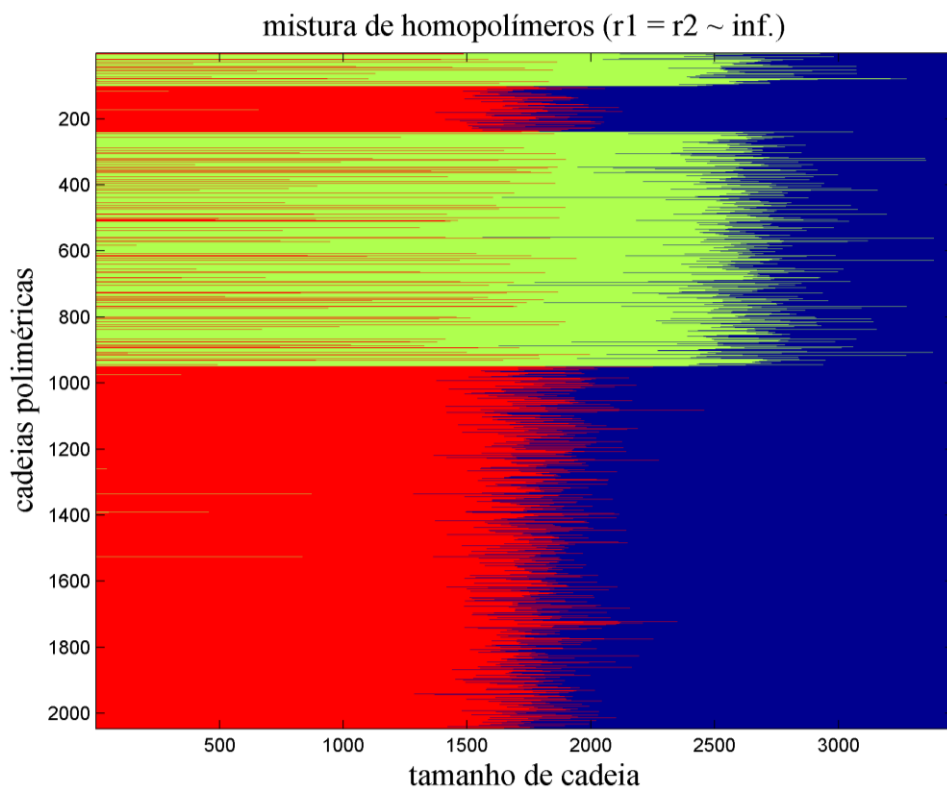


Figura 5.45: Estrutura das cadeias poliméricas simuladas para o sistema que não tem tendência a formar copolímeros e sim uma mistura de homopolímeros.

A distribuição de tamanhos de cadeia bimodal, percebida na microestrutura do sistema constituído pela mistura de homopolímeros, é mostrada na Figura 5.46.

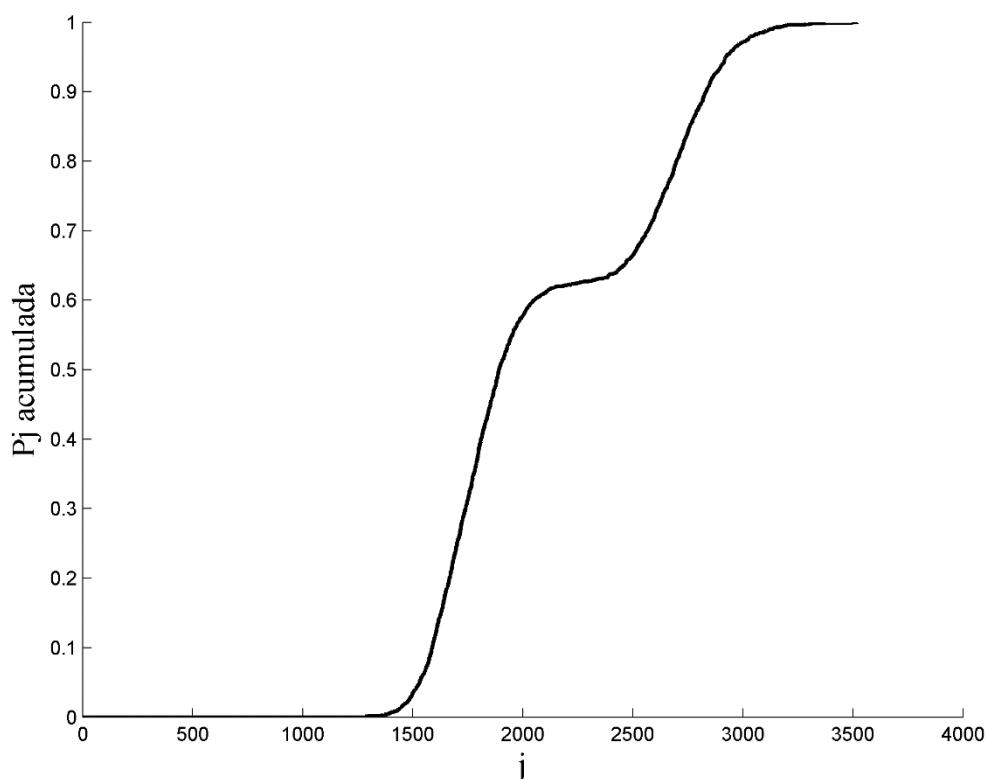


Figura 5.46: Distribuição de tamanhos de cadeia para o sistema que produz uma mistura de homopolímeros.

Os resultados obtidos mostram os diferentes comportamentos esperados, indicando que os procedimentos numéricos e o código computacional implementados são compatíveis. É particularmente interessante observar, principalmente na Figura 5.45, que pode existir forte acoplamento entre as distribuições de composição e massa molar, como amplamente discutido na literatura (ODIAN, 2004, HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007, NICOLAS *et al.*, 2013).

O resultado da reprodução dos diferentes tipos de materiais poliméricos também pode ser percebido pelas distribuições de composições químicas e pela variação temporal da composição química média nos sistemas obtidos. Estes resultados são mostrados nas Figuras 5.47 e 5.48.

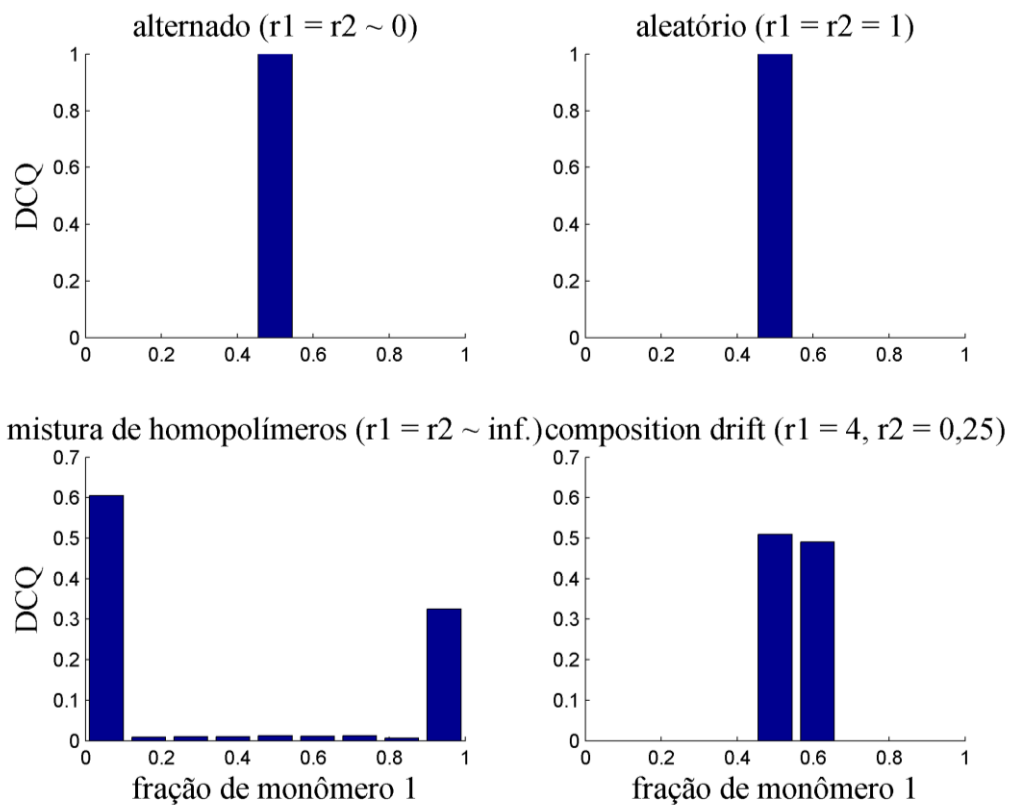


Figura 5.47: Distribuição de composições químicas para os quatro sistemas de polimerização.

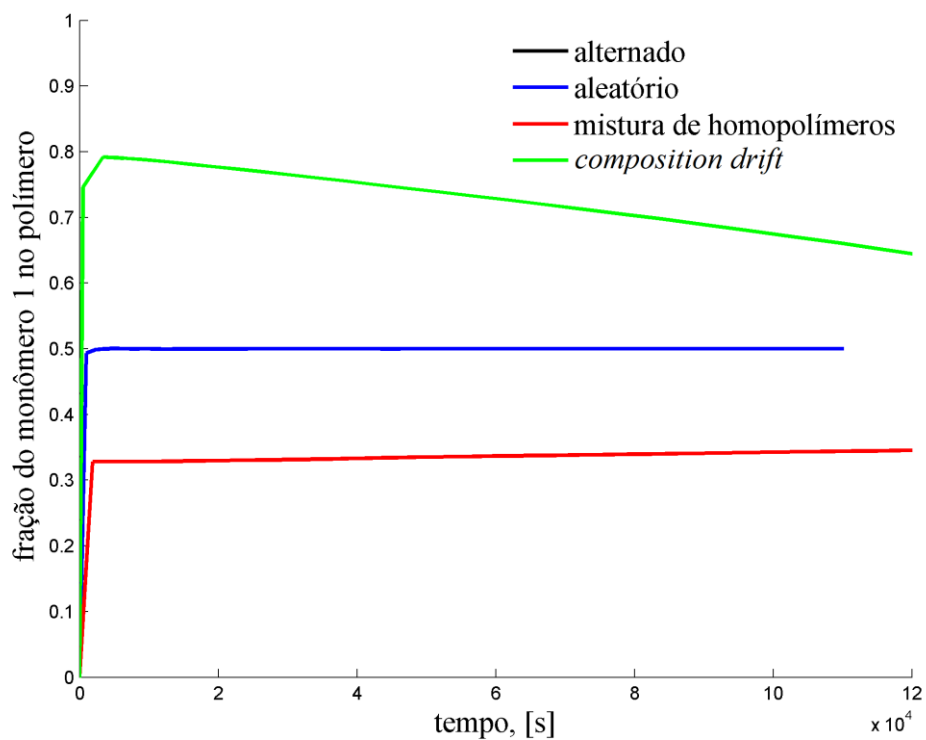


Figura 5.48: Variação temporal da média da composição química no polímero obtido.



As Figura 5.47 e 5.48 mostram o resultado esperado para os sistemas reproduzidos. A composição química de 0,5, para os copolímeros do tipo alternado, é a esperada teoricamente. Os copolímeros aleatórios possuem composição química igual à fração monomérica do meio reacional, que também teve o valor de 0,5 devido à carga equimolar dos monômeros. A fração molar média inicial de monômero na mistura de homopolímeros se manteve próximo a 0,32, valor comparável valor aproximado obtido desprezando-se as raras etapas de propagação cruzada para este sistema:

$$f = \frac{k_{p11}}{k_{p11} + k_{p22}} = \frac{10^{(-4.89)} 4,266.10^7 \exp\left(\frac{-7769.17}{1,987T}\right)}{10^{(-4.89)} 4,266.10^7 \exp\left(\frac{-7769.17}{1,987T}\right) + 10^{-13} 10^{(6.17)} \exp\left(\frac{36700}{8,2T}\right)}, \quad (5.63)$$

que na temperatura da simulação de 408 K, fornece:

$$f = \frac{k_{p11}}{k_{p11} + k_{p22}} = 0,31. \quad (5.64)$$

Por último, a Figura 5.48 exhibe bem a diminuição da taxa de incorporação relativa do monômero 1, que, por ser preferido quimicamente ao comonômero 2, tem consumo maior no início da polimerização e vai, gradativamente, sendo menos preferido, resultando em mudança contínua na composição ao longo das cadeias e formando um copolímero do tipo gradiente.

### 5.5 Simulações de reatores contínuos – CSTR de máxima micromistura

O modelo desenvolvido para CSTR's de máxima micromistura foi implementado ao clássico sistema cinético de reações em série, como apresentado no Capítulo 4. As constantes cinéticas utilizadas na simulação foram:

$$k_1 = 2,74 \text{ s}^{-1} \text{ e} \quad (5.65)$$

$$k_2 = 1,17 \text{ s}^{-1}. \quad (5.66)$$

O estado inicial do sistema consistiu na presença unicamente de moléculas da espécie A no sistema:

$$[A]_0 = 2,5 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.67)$$

$$[B]_0 = [C]_0 = 0. \quad (5.68)$$

O volume simulado foi de  $1,0 \cdot 10^{-18}$  L. Foram consideradas duas correntes convectivas: uma afluente, com composição química idêntica ao estado inicial; e outra efluente, de composição idêntica à composição química no reator. Os valores dessas vazões foram considerados iguais a 20% do volume do reator por segundo, de modo que o tempo de residência médio foi:

$$t_m = \frac{V}{F} = \frac{1}{0,2} = 5,0 \text{ s}. \quad (5.69)$$

Este valor alto de vazões foi escolhido deliberadamente para tornar o teste numérico mais rápido e ilustrativo.

O tempo de amostragem,  $\tau$ , para cálculo das quantidades transportadas para dentro e fora do sistema pelas correntes convectivas foi ajustado nem na primeira simulação como:

$$\tau = 1 \text{ s}. \quad (5.70)$$

A evolução temporal do sistema também foi, para fins de comparação, prevista pela resolução das equações de taxa de reação. O resultado é mostrado na Figura 5.49, abaixo.

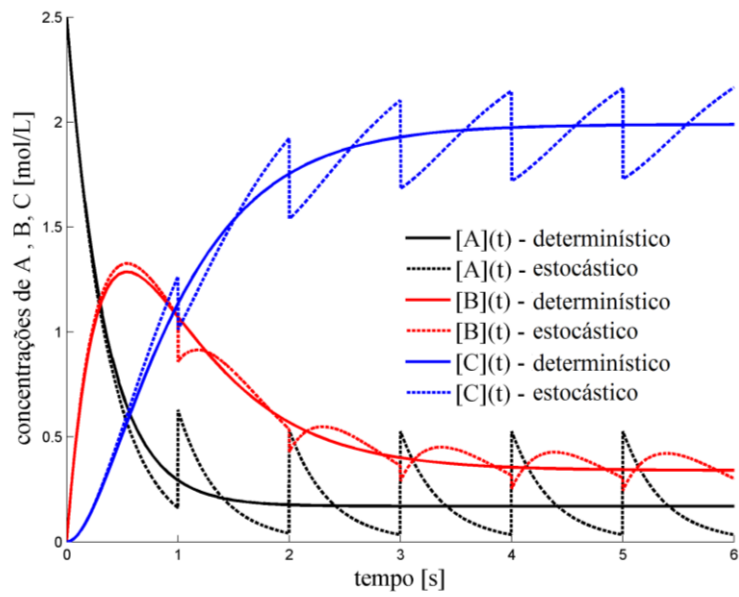


Figura 5.49: Variação temporal da concentração das espécies presentes no sistema, tanto obtida pela resolução das equações de taxa de reação (linhas cheias) quanto pelo modelo de simulação estocástico-determinístico desenvolvido (linhas pontilhadas).

Nota-se que as concentrações obtidas pelo modelo apresentado oscilam em torno da concentração real. A Figura 5.50 mostra a trajetória da concentração de B para o CSTR simulado e aquela que teria sido obtido, caso as correntes convectivas fossem desligadas, simulando um processo em batelada.

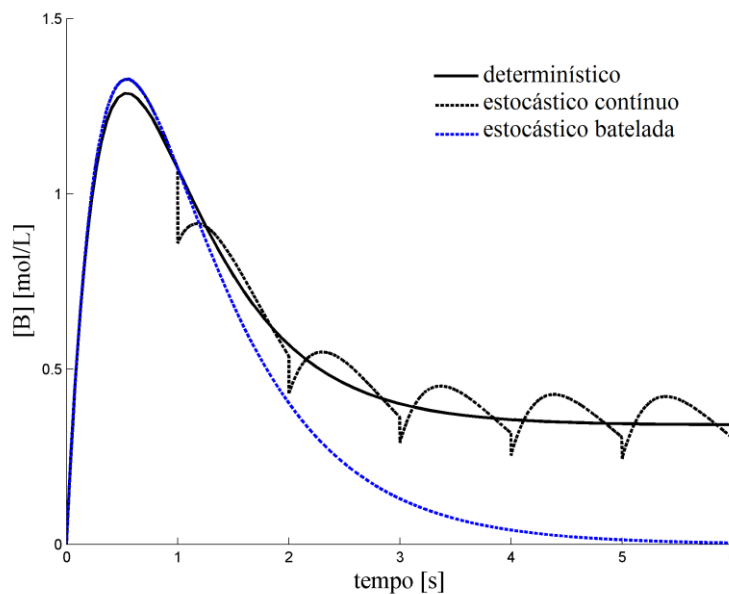


Figura 5.50: Variação temporal da concentração da espécie B para o CSTR e para o sistema em batelada.

É importante ressaltar novamente que o modelo aqui apresentado constitui maneira aproximada de simulação do sistema, já que as correntes convectivas são descritas de modo peristáltico e não, como ocorre no sistema real, de forma contínua. Isto faz com que a simulação estocástica, que ocorre simultaneamente, também seja afetada, já que as probabilidades das diferentes reações são função da quantidade das espécies. Isso faz com que a escolha adequada do tempo de amostragem  $\tau$  seja de importância primordial (condição de salto), como pode ser percebido na Figura 5.51, que mostra a variação temporal das concentrações da espécie B obtidas para simulações com diferentes valores de  $\tau$  e comparadas ao resultado determinístico.

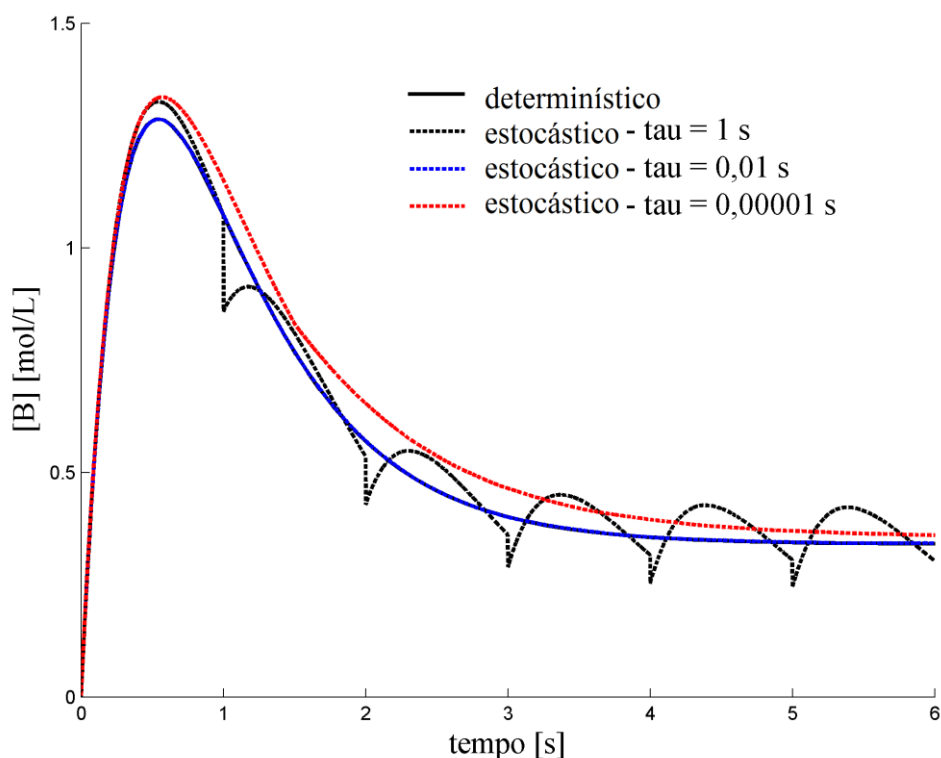


Figura 5.51: Variação temporal da concentração da espécie B obtida em simulações que diferem quanto ao valor do tempo de amostragem  $\tau$  ('tau': na legenda do gráfico).

Assim, mostra-se existir uma escolha ótima do tempo de amostragem,  $\tau$ , que faz com que a simulação produza resultados eficazes. Também é oportuno ressaltar que o modelo aqui apresentado possui o inconveniente de ser pouco útil para o caso dos sistemas poliméricos, por não constituir um modo de tratamento geral, englobando somente uma geometria de reator operando sob modo idealizado de micromistura. Ambas as restrições afetam fortemente a aplicabilidade a sistemas poliméricos pelas

altas viscosidades dos polímeros, o que dificulta o transporte difusivo no sistema, tornando improvável a hipótese de máxima micromistura, além de ocasionar problemas no sistema de agitação do reator.

### 5.6 Sistemas completamente segregados

São mostrados, agora, os resultados do modelo desenvolvido através da discretização da DTR para as simulações de polimerizações em sistemas contínuos sob modo de micromistura completamente segregado.

Foram realizadas simulações para sistemas contínuos de segregação total para dois tipos de geometria de reator, tubular e tanque agitado. Para isto, foram utilizadas as funções distribuição de tempos de residência exponencial, para simulações do tanque de mistura, e log-normal, para as polimerizações em reatores tubulares, como mostrado no Capítulo 4.

O mecanismo cinético utilizado para as simulações foi o mesmo das seções anteriores, descrevendo copolimerizações radicalares controladas. O conjunto de constantes cinéticas também foi o mesmo empregado para a reprodução dos vários tipos de sequenciamento mérico dos copolímeros, exceto pelos valores das constantes  $k_{p12}$  e  $k_{p21}$ . Estas foram definidas, novamente, como função, respectivamente, de  $k_{p11}$  e  $k_{p22}$ , com auxílio das razões de taxas de propagação,  $r_1$  e  $r_2$ , tal como feito nas simulações apresentadas na seção anterior.

Os valores utilizados para as razões de taxas de propagação, com intuito de formar microestruturas poliméricas do tipo gradiente, foram:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} = 6,0 \text{ e} \quad (5.71)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} = 0,2. \quad (5.72)$$

Desta forma, o monômero do tipo 1 é substancialmente preferido quimicamente, em relação ao monômero do tipo 2, por ambos os radicais poliméricos nas reações de

propagação. Caso o caráter vivo da reação seja bem estabelecido, essa escolha resulta em sistemas copoliméricos com microestruturas do tipo gradiente.

A temperatura do sistema reacional foi estabelecida como 408 K. Foi simulado um volume amostral de  $1,0 \cdot 10^{-18}$  L. O conjunto de condições iniciais utilizados foi:

$$[I]_0 = 0,0017 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.73)$$

$$[X]_0 = 0,0035 \text{ mol L}^{-1}, \quad (5.74)$$

$$[M_1]_0 = 4,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ e} \quad (5.75)$$

$$[M_2]_0 = 4,00 \text{ mol L}^{-1}. \quad (5.76)$$

Foi escolhido o tempo médio de residência  $t_m = 1,5 \cdot 10^5$  s e, somente com este tempo e a DTR, foi possível o cálculo dos tempos de simulação para a simulação do reator do tipo tanque agitado. A variância foi estipulada para a DTR log-normal do reator tubular, com o valor de  $4,0 \cdot 10^9 \text{ s}^2$ . As distribuições de tempos de residência utilizadas nas simulações, tanto em base acumulada quanto não acumulada, são mostradas nas Figuras 5.52 e 5.53.

Essas distribuições foram discretizadas pela secção em 20 partes iguais. Assim, o volume amostral foi dividido em 20 frações homogêneas e cada uma destas foi simulada por um tempo calculado pela DTR, cada uma destas frações representando  $1/20 = 0,05 = 5\%$  da amostra simulada.

Os tempos amostrais (obtidos pelo fracionamento da DTR) e os tempos de simulação, obtidos pelas médias dos tempos amostrais, conforme pormenorizado no Capítulo 4, são mostrados na Tabela 5.3, para a simulação do reator tanque de agitação, e na Tabela 5.4, para o reator tubular.

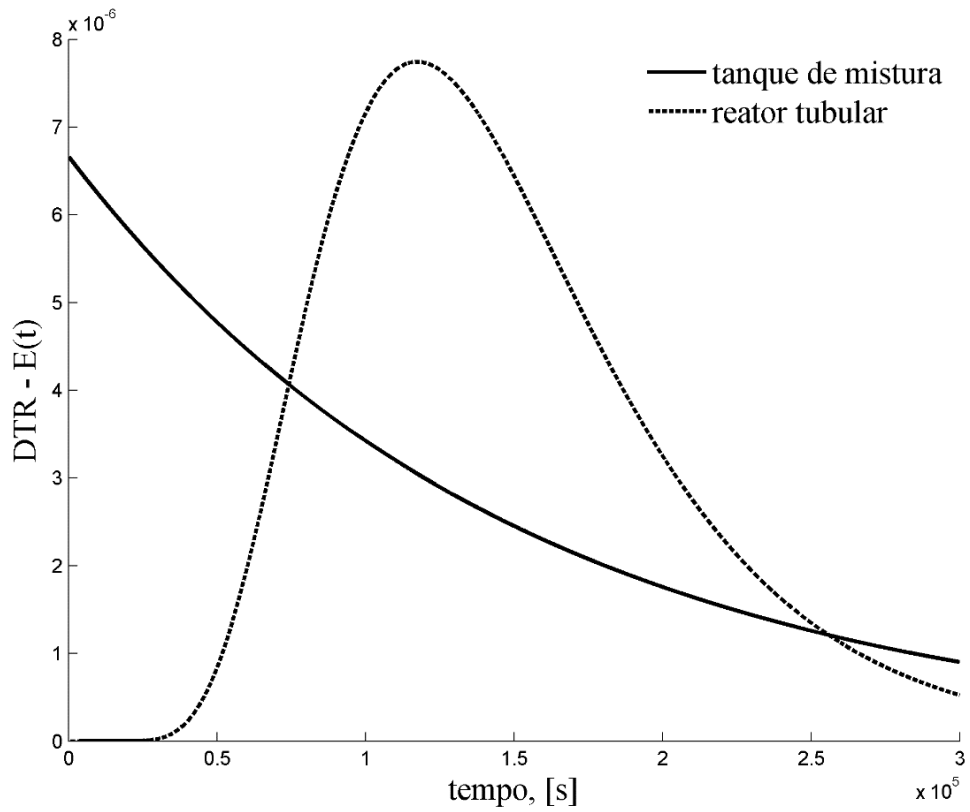


Figura 5.52: Distribuições de tempo de residência dos sistemas simulados.

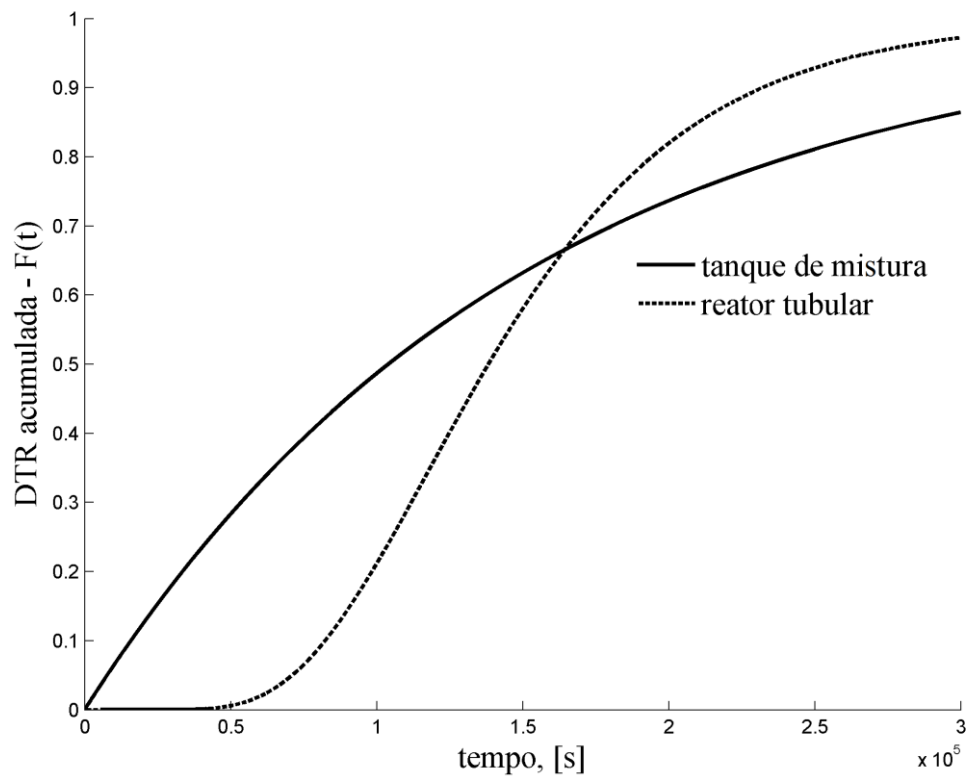


Figura 5.53: Distribuições acumuladas de tempos de residência dos sistemas simulados.

Tabela 5.3: Tempos de amostragem e simulação o reator tanque de mistura

<b>fração do material</b>	<b>tempos de amostragem, [s]</b>	<b>tempos de simulação, [s]</b>
1	7693,99	3814,11
2	15804,08	11712,50
3	24377,84	20050,12
4	33471,53	28878,75
5	43152,31	38259,86
6	53501,24	48267,28
7	64617,44	58990,70
8	76623,85	70540,56
9	89675,55	83055,07
10	103972,08	96710,28
11	119776,16	111735,38
12	137443,61	128436,51
13	157473,32	147235,65
14	180595,93	168737,71
15	207944,16	193854,76
16	241415,70	224058,03
17	284568,01	261958,76
18	345387,78	312928,48
19	449359,88	391415,72
20	1036165,22	587384,42

Tabela 5.4: Tempos de amostragem e simulação para o reator tubular.

<b>fração do material</b>	<b>tempos de amostragem, [s]</b>	<b>tempos de simulação, [s]</b>
1	71052,51	59863,94
2	82303,78	76314,36
3	90882,79	85915,11
4	98334,52	94752,12
5	105212,47	101838,12
6	111798,10	108518,73
7	118268,10	115424,34
8	124753,38	122307,63
9	131366,24	127991,53
10	138216,42	134153,05
11	145423,79	141416,56
12	153132,33	148676,20
13	161529,44	156958,27
14	170877,49	164391,29
15	181573,30	175460,05
16	194273,40	188730,83
17	210202,18	201394,64
18	232112,73	219748,27
19	268858,09	248608,98
20	482441,83	318686,83



Uma terceira simulação em batelada foi desenvolvida, para fins de comparação, para a polimerização simulada, sendo o tempo de batelada tomado como idêntico ao tempo médio de residência dos reatores contínuos simulados. Os resultados das simulações são mostrados na sequência, a começar pelas microestruturas obtidas para as simulações de cada um dos reatores, nas Figuras 5.54 a 5.56, onde é possível observar, de modo bastante claro, a influência da distribuição de tempos de residência na distribuição de tamanhos de cadeia e de composições químicas. Esse aspecto particular do problema tem sido consistentemente negligenciado em estudos de modelagem e simulação estocástica de processos de polimerização.

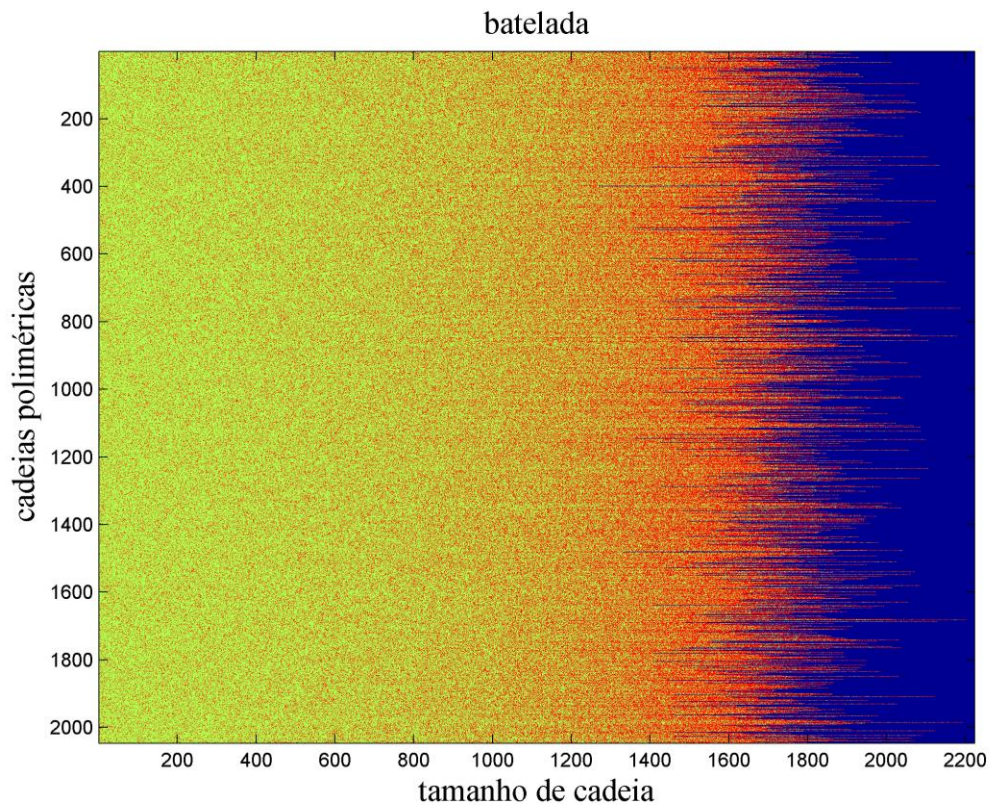


Figura 5.54: Microestrutura do produto polimérico formado no processo em batelada.

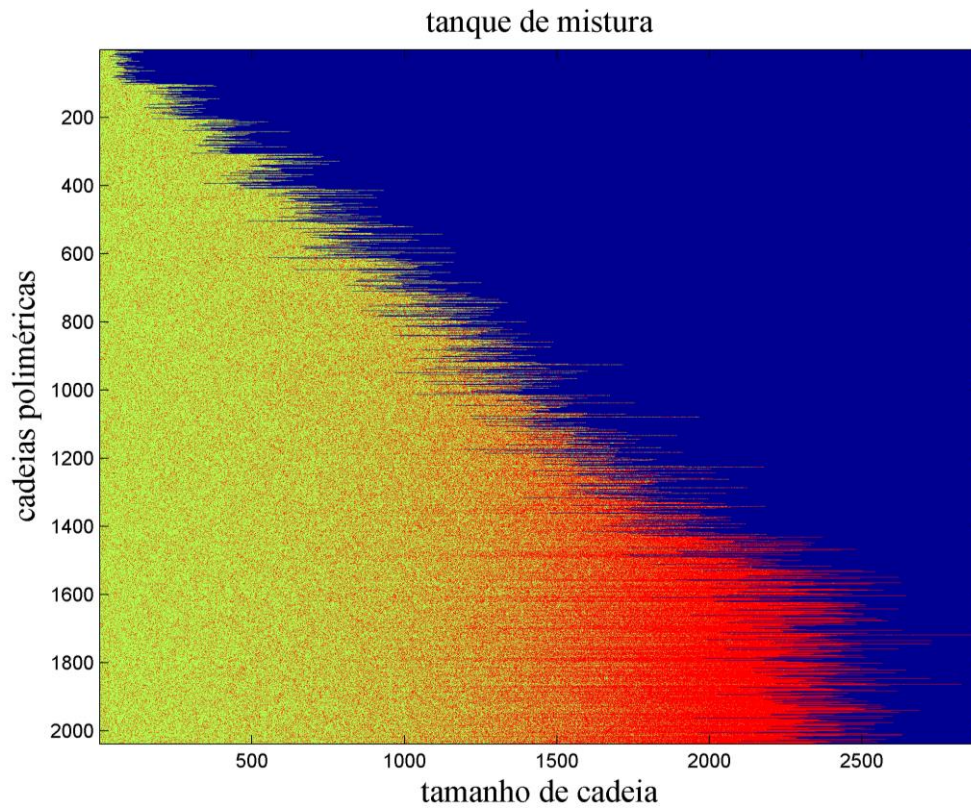


Figura 5.55: Microestrutura do produto polimérico formado no reator tanque de mistura.

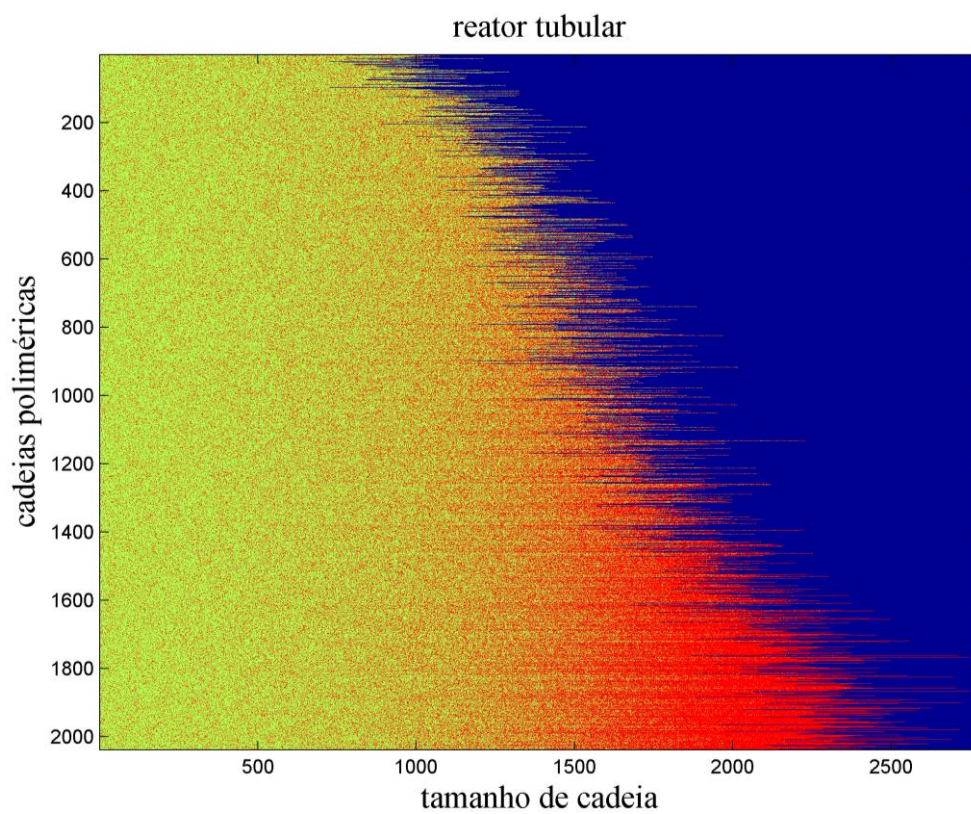


Figura 5.56: Microestrutura do produto polimérico formado no reator tubular.

As distribuições de tamanhos de cadeia e de composições químicas, mostradas nas Figuras 5.57 e 5.58 a seguir, mostram o efeito da macromistura do reator tanque, pela exibição de uma maior dispersão nas distribuições para este sistema, como esperado, ficando o reator tubular numa posição intermediária entre o processo em batelada e o tanque de mistura, o que também é esperado. Portanto, os procedimentos propostos parecem adequados para permitir a descrição de sistemas reais de reação, em que os efeitos da DTR não podem ser desprezados.

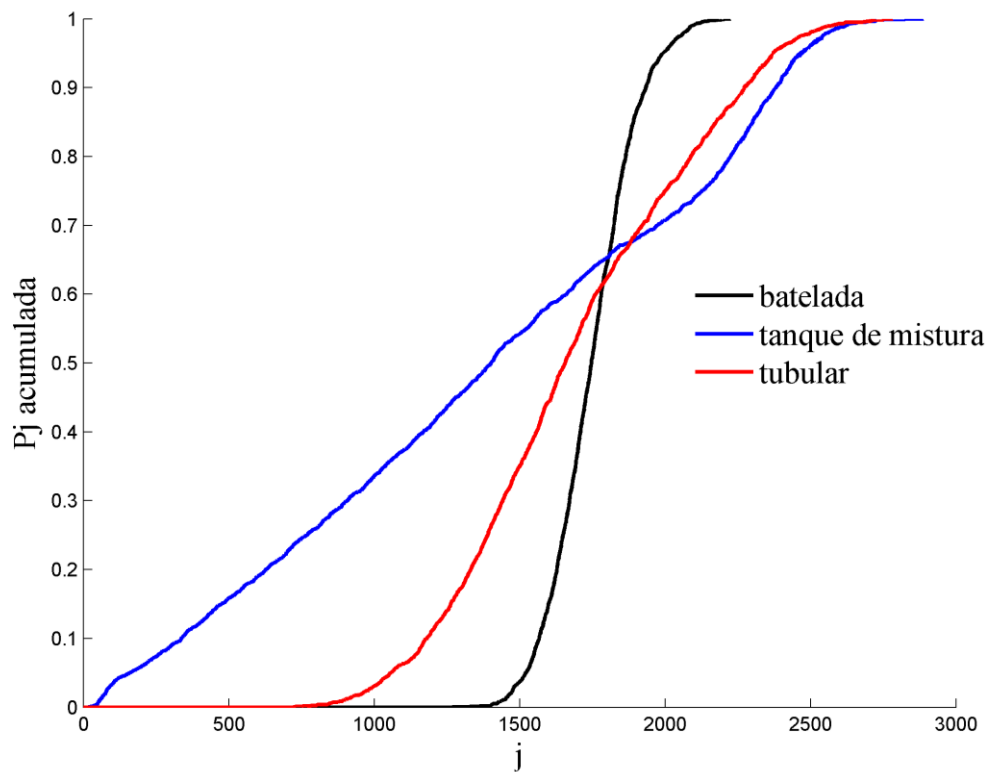


Figura 5.57: Distribuição de tamanhos de cadeia para os produtos poliméricos produzidos nos diferentes reatores.

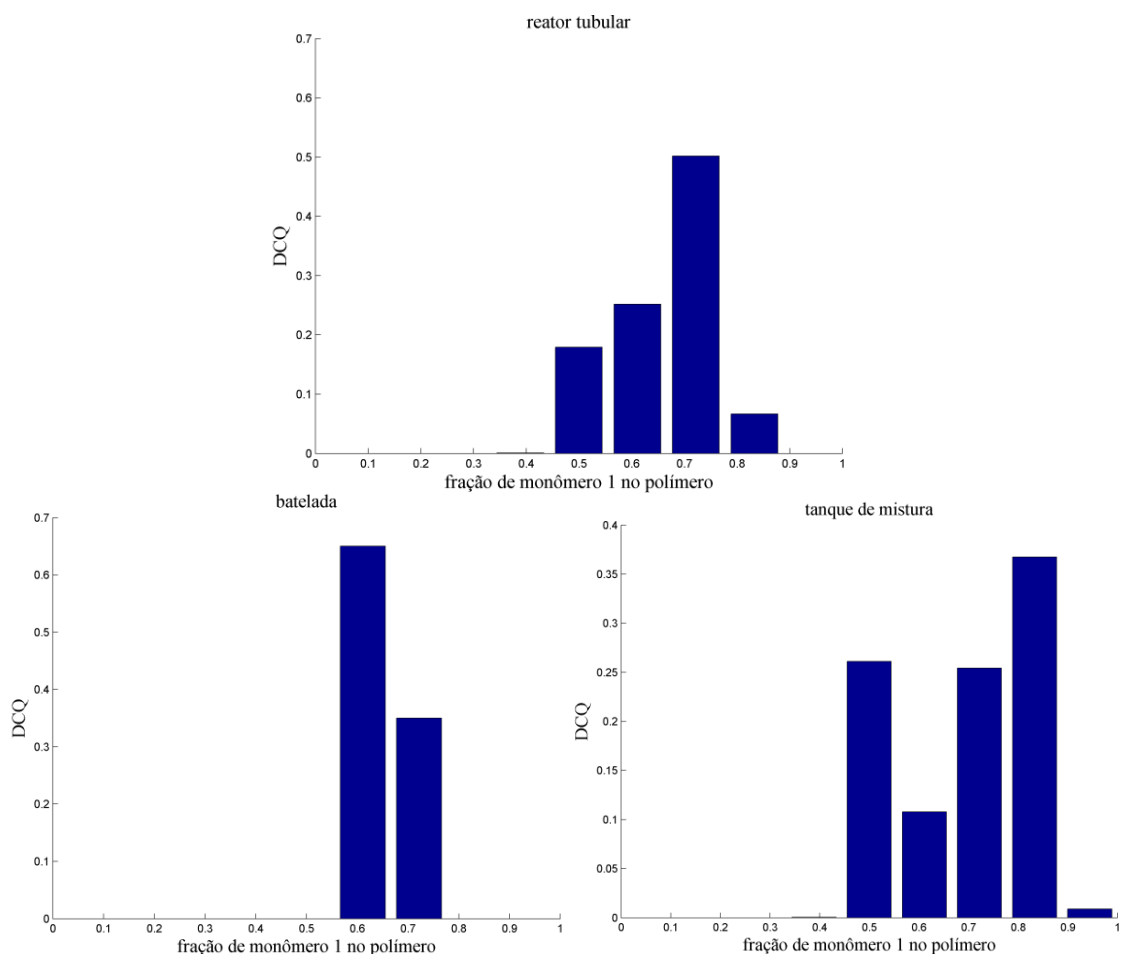


Figura 5.58: Distribuição de composições químicas para os produtos poliméricos produzidos nos diferentes reatores.

### 5.6.1 O efeito da discretização da DTR

O processo de polimerização no tanque de agitação, anteriormente simulado, foi também simulado para outras partições da distribuição de tempos de residência, com o intuito de verificar o efeito da discretização na microestrutura do produto polimérico obtido. O mecanismo cinético e as respectivas constantes cinéticas, as condições iniciais e os parâmetros do meio reacional, tais como tempo de residência médio, volume amostral e temperatura foram os mesmos utilizados na simulação do reator tanque anterior.

Duas simulações adicionais foram realizadas com diferentes graus de partição na discretização da DTR. Inicialmente, a DTR foi discretizada em  $N = 5$  intervalos, resultando em 5 simulações de 20% do material amostral. Uma segunda simulação com

N = 10 intervalos, resultando em 10 simulações de 10% do volume amostral, sendo essas comparadas à já apresentada simulação com fracionamento da DTR em N = 20 intervalos iguais, simulando 20 frações de 5% do material amostral. As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram os tempos amostrais e os tempos de bateladas para as novas simulações realizadas.

Tabela 5.5: Tempos de amostragem e de simulação o tanque de mistura com DTR particionada em 5 intervalos.

<b>fração do material</b>	<b>tempos de amostragem, [s]</b>	<b>tempos de simulação, [s]</b>
1	33471,53	16113,87
2	76623,85	54014,60
3	137443,61	104984,31
4	241415,70	183471,54
5	1036165,22	387422,03

Tabela 5.6: Tempos de amostragem e de simulação o tanque de mistura com DTR particionada em 10 intervalos.

<b>simulação</b>	<b>tempos de amostragem, [s]</b>	<b>tempos de simulação, [s]</b>
1	15804,08	7763,30
2	33471,53	24464,43
3	53501,24	43263,57
4	76623,85	64765,63
5	103972,08	89882,68
6	137443,61	120085,95
7	180595,93	157986,68
8	241415,70	208956,40
9	345387,78	287443,62
10	1036165,22	488410,32

Os resultados das três simulações são mostrados a seguir, a começar pela exibição, nas Figuras 5.59 e 5.60, juntamente com a Figura 5.55, repetida aqui para facilitar a visualização dos resultados, das microestruturas do produto polimérico obtido.

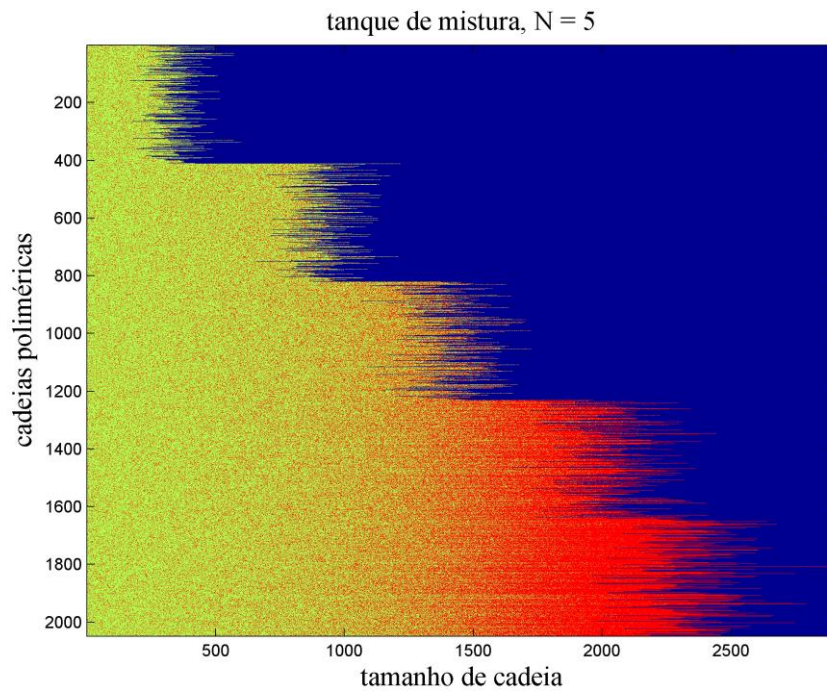


Figura 5.59: Microestrutura das cadeias para o reator tanque de mistura resultado da convolução de 5 bateladas.

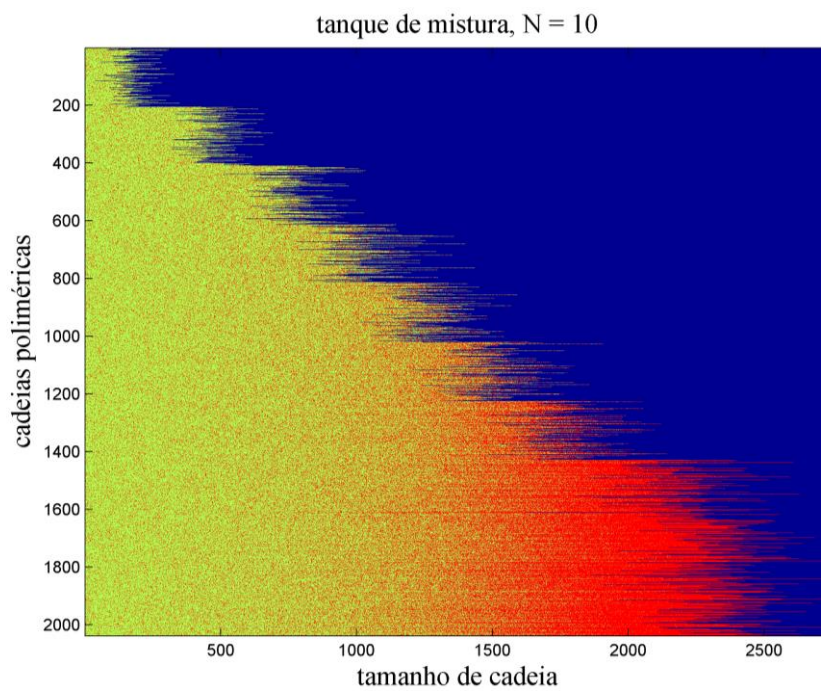


Figura 5.60: Microestrutura das cadeias para o reator tanque de mistura resultado da convolução de 10 bateladas.

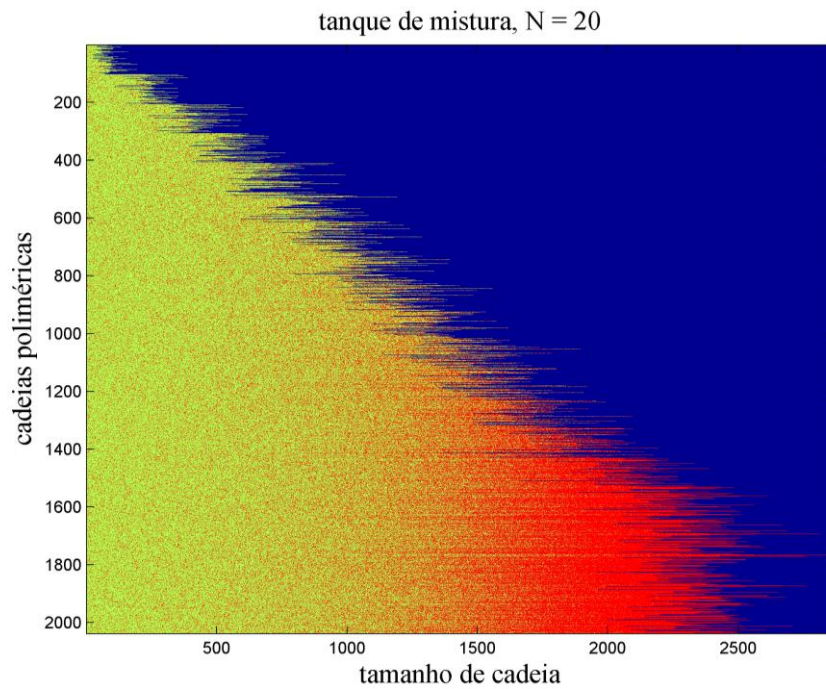


Figura 5.55: Microestrutura das cadeias para o reator tanque de mistura resultado da convolução de 20 bateladas.

Percebe-se o efeito da discretização nas simulações, o que aponta para uma escolha cuidadosa da quantidade de intervalos  $N$  de discretização para obtenção, com acuidade, da microestrutura do sistema. O efeito da discretização também é mostrado, na Figura 5.61, através de gráfico que mostra as DTCs para os três sistemas simulados.

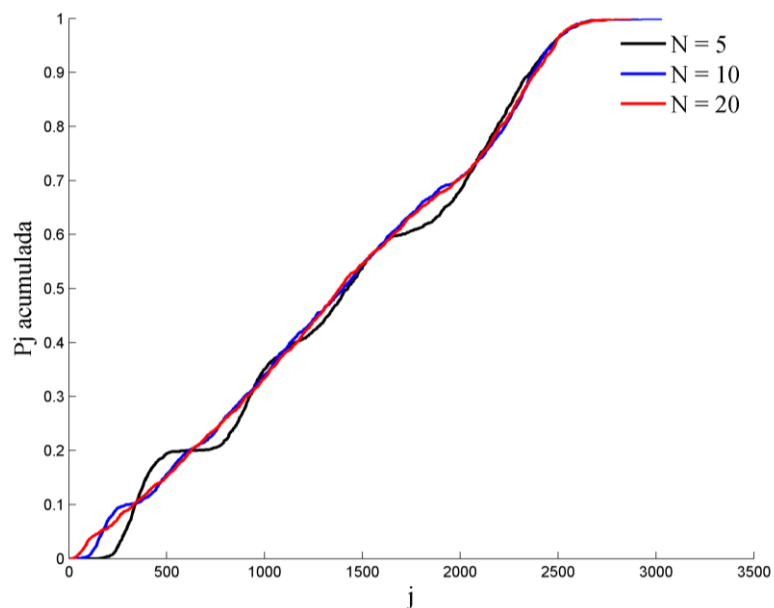


Figura 5.61: Distribuição acumulada de tamanhos de cadeia para o reator tanque simulado através de diferentes partições da DTC.

### 5.6.2 O efeito do volume amostral

Uma análise foi realizada para a percepção do efeito que o volume amostral provoca no sistema. Para isto, o modelo de copolimerização radicalar controlada simulado para o reator tanque de mistura com 20 pontos de discretização, foi simulado a partir de três volumes amostrais diferentes:  $1,0 \cdot 10^{-17}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-18}$  e  $1,0 \cdot 10^{-19}$  L. O efeito do volume amostral nas microestruturas é mostrado nas Figuras 5.62 a 5.65, que exibem a microestrutura e as DTCs para o produto obtido em cada uma das simulações.

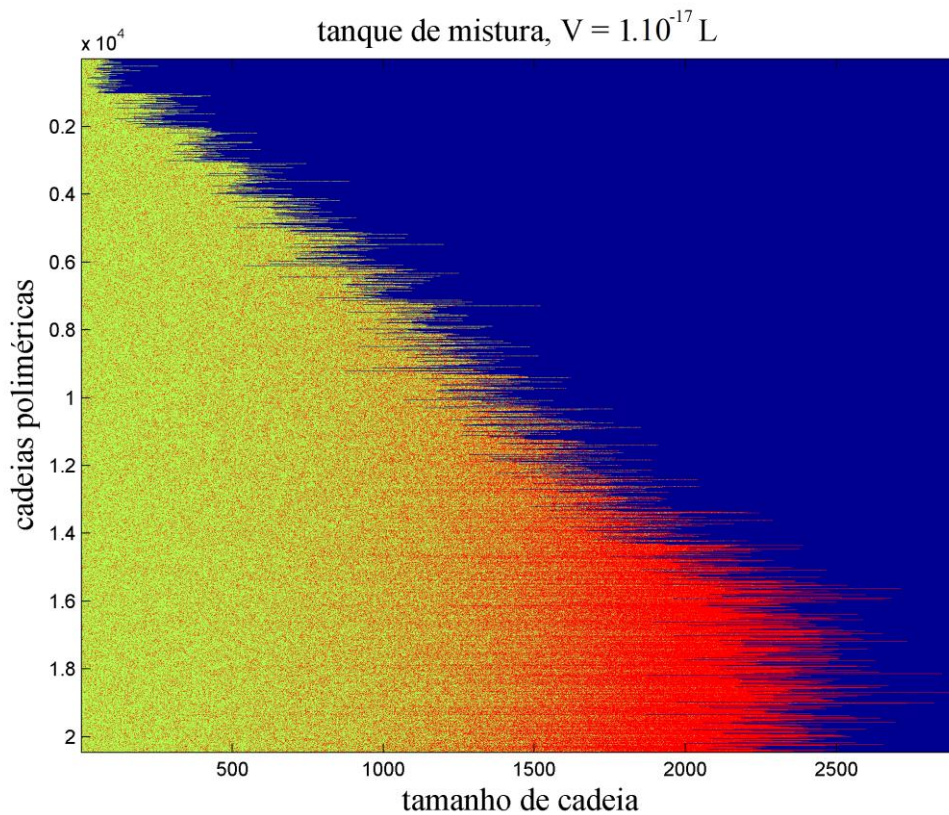


Figura 5.62: Microestrutura do produto obtido pela simulação de  $1,0 \cdot 10^{-17}$  L de material.



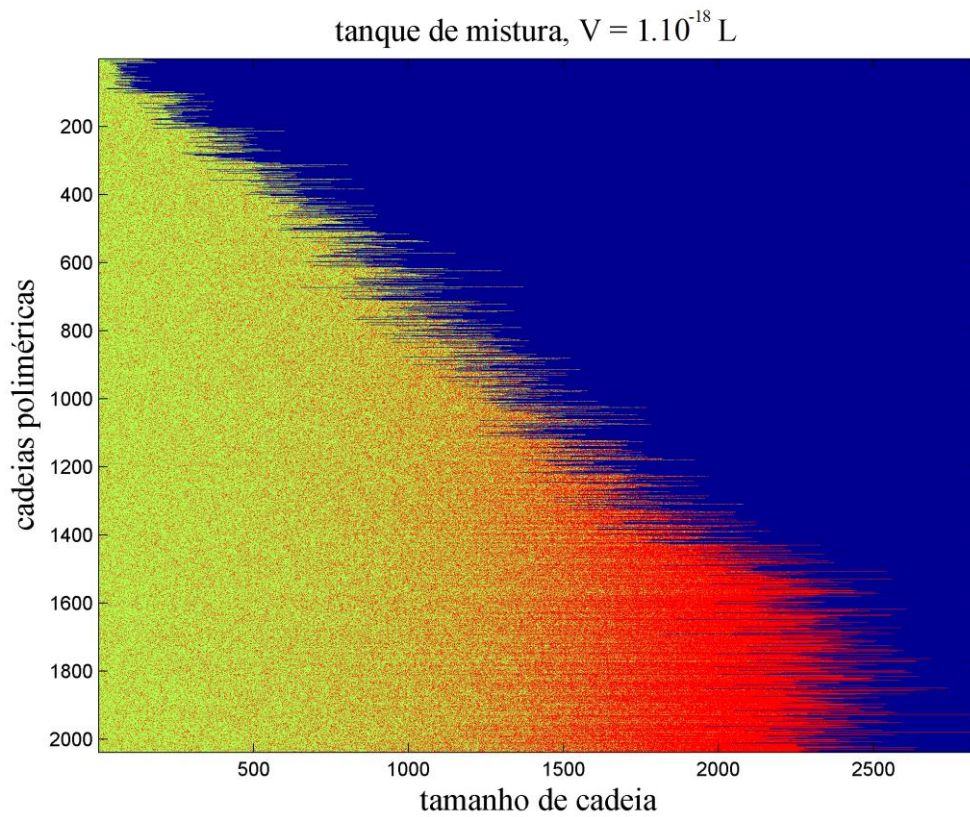


Figura 5.63: Microestrutura do produto obtido pela simulação de  $1,0.10^{-18}$  L de material.

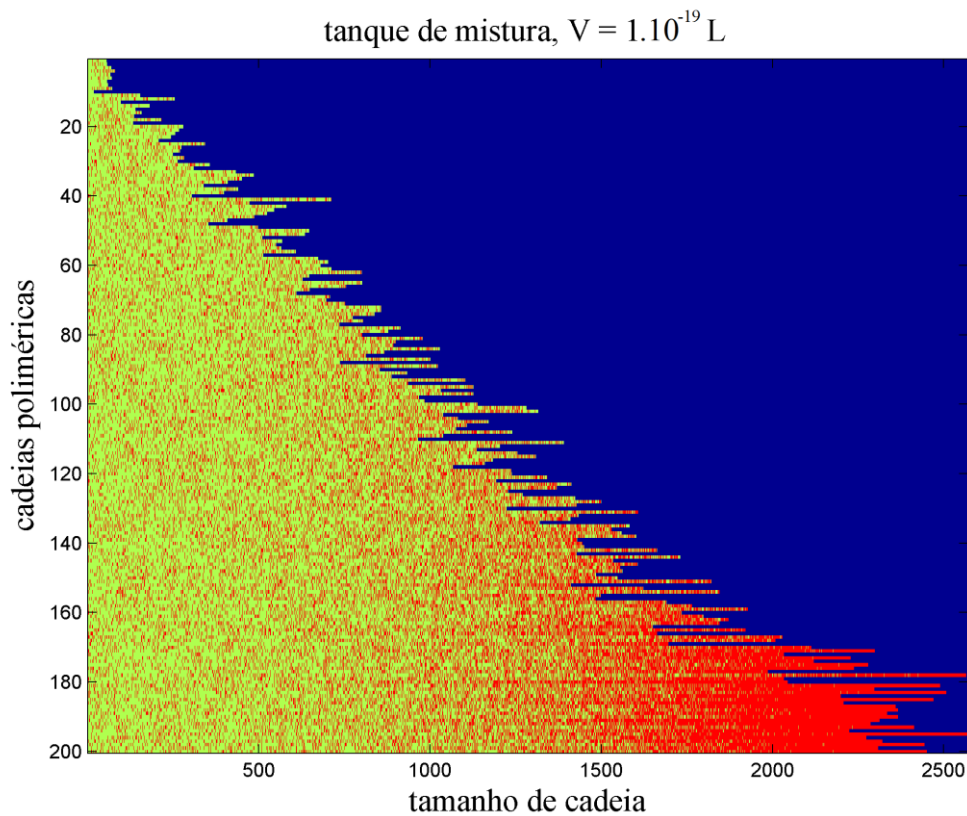


Figura 5.64: Microestrutura do produto obtido pela simulação de  $1,0.10^{-19}$  L de material.

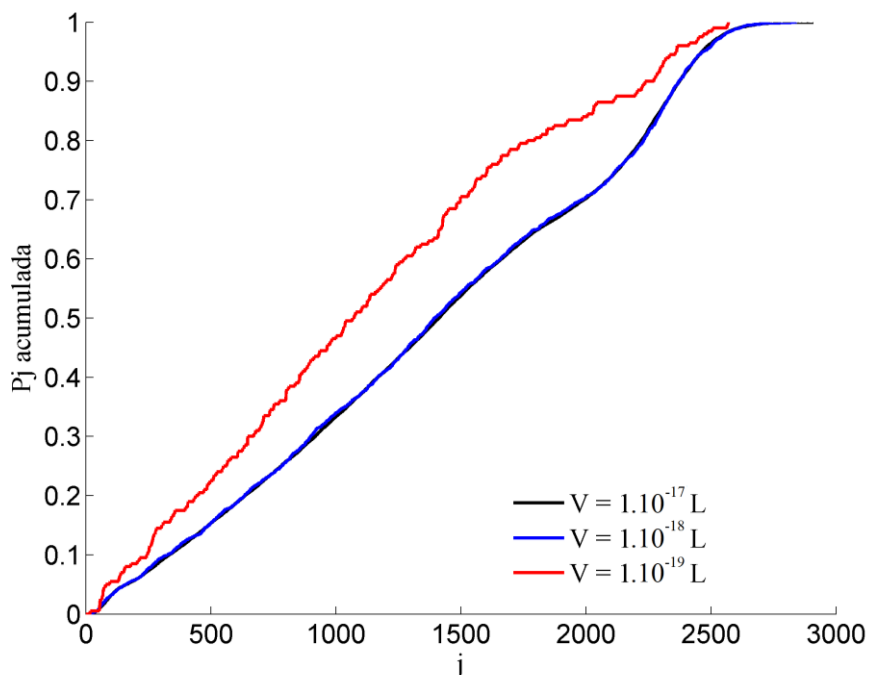


Figura 5.65: Distribuições de tamanho de cadeias obtidas em simulações com diferentes volumes amostrais.

Foram geradas, com a quantidade utilizada de iniciador, 200, 2000 e 20000 cadeias poliméricas para, respectivamente, as bateladas com  $1,0.10^{-19}$ ,  $1,0.10^{-18}$  e  $1,0.10^{-17}$  L. É possível perceber, pelas DTCs, que o volume de  $1,0.10^{-18}$  parece ser suficientemente grande para a descrição eficaz das distribuições, não sendo mais vulnerável ao efeito da estocasticidade de pequenos sistemas, já que o resultado é demasiadamente próximo daquele obtido a partir do volume de  $1,0.10^{-17}$  L, diferentemente do caso em que o volume era  $1,0.10^{-19}$  L, em que a estocasticidade parece ser relevante

### 5.7 Medidas representativas de sequência métrica

As propriedades matemáticas para representação e caracterização da microestrutura dos produtos obtidos, apresentadas no Capítulo 4, bem como a propriedade desenvolvida por WANG e BROADBELT (2009a), foram calculadas para alguns dos sistemas simulados. Essas propriedades foram três: o tamanho médio de segmento por posição ordinal do segmento, o tamanho médio de segmento normalizada por mero (WANG & BROADBELT, 2009a), o tamanho médio de

segmento por posição normalizada por segmentos. A partir das duas últimas, ainda foi derivada uma medida que fornece menos informações sobre o sistema polimérico analisado, mas que é bastante utilizada para fins didáticos, que é a fração de monômero por posição normalizada (por meros) na cadeia, que foi estendida também para a posição normalizada por segmentos.

Essas propriedades foram calculadas para dois sistemas copoliméricos simulados. Os resultados serão primeiramente apresentados para o sistema com caráter vivo bem estabelecido, utilizado nas simulações mostradas anteriormente contíguas, para uma breve apresentação e discussão das propriedades. Posteriormente, serão mostrados os cálculos das propriedades para a copolimerização do estireno com alfa-metil-estireno, utilizando o conjunto de constantes cinéticas estimadas por DE ARAÚJO (2010) e condições iniciais idênticas ao utilizado em experimento descrito em DE ARAÚJO (2013).

### 5.7.1 Sistema de caráter vivo bem estabelecido

A microestrutura do produto polimérico obtido por processo em batelada, já mostrada nesta dissertação, é reexibida (Figura 5.54). As propriedades são mostradas em sequência, na Figura 5.66, a começar pelo tamanho médio de segmento por posição ordinal do bloco.

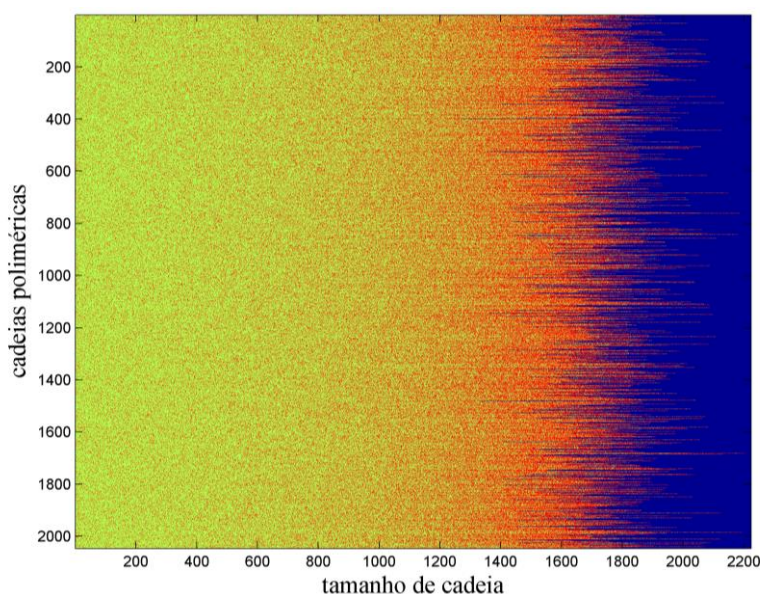


Figura 5.54: Microestrutura do produto polimérico obtido por processo em batelada.

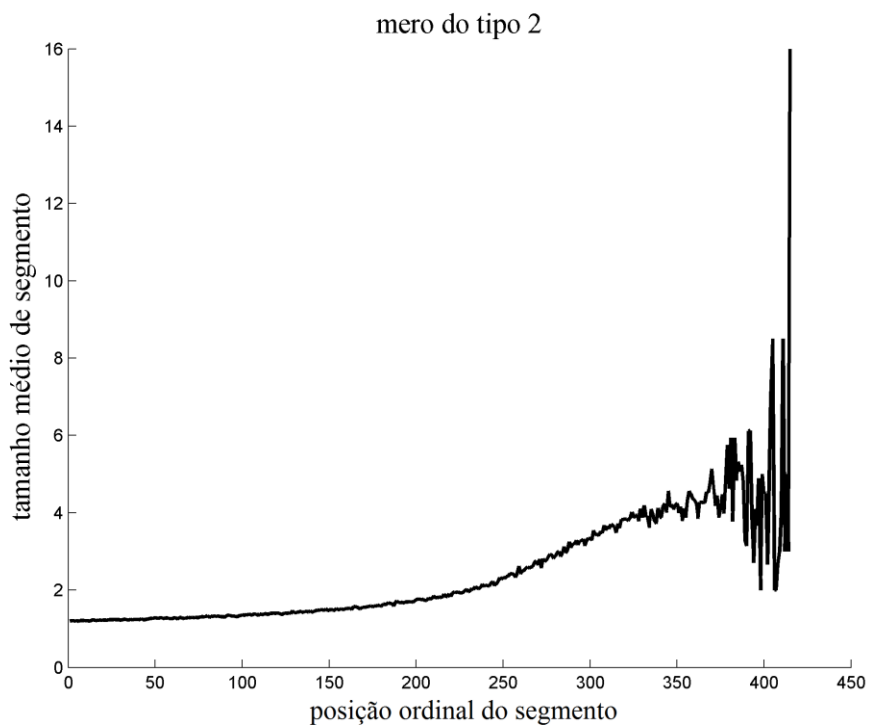
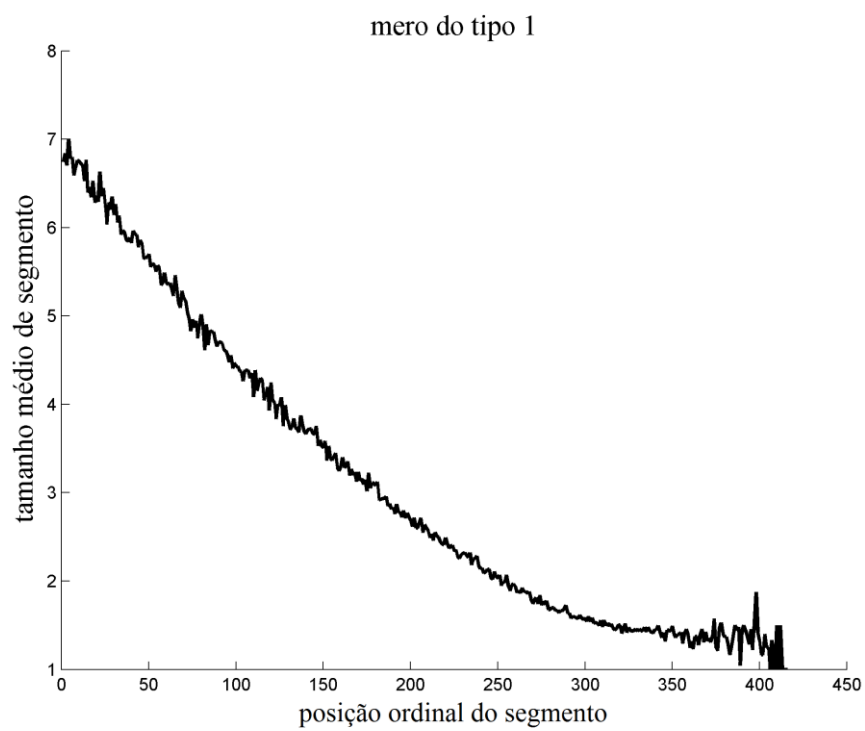


Figura 5.66: Tamanho médio de segmento por posição ordinal do bloco para os dois tipos de meros da cadeia.

É possível perceber que, para toda extensão da cadeia, os tamanhos de segmentos para os meros do tipo 1 apresentam comportamento monotonicamente decrescente, enquanto os meros do tipo 2 têm tamanho médio (entre 1 e 2) pouco crescente até o metade da cadeia, quando, pela diminuição significativa do monômero preferencialmente consumido (tipo 1), passa a crescer com mais vigor.

Nota-se também que a representação possui o inconveniente da perda de resolução no cálculo das médias para os finais das cadeias, por conta de amostras menores no cálculo da média, já que nem todas as cadeias possuem posições ordinais elevadas. Outro inconveniente são os resultados distintos, caso se calcule as propriedades no sentido inverso da cadeia. As médias foram tomadas com o estabelecimento da posição definida a começar pela extremidade mais rica no monômero do tipo 1, havendo uma correlação com o fluxo de tempo, já que no início as cadeias são mais ricas no monômero do tipo 1. Caso fossem tomadas no sentido inverso, a começar pela extremidade oposta, as posições calculadas seriam outras.

Outra propriedade da microestrutura calculada para o sistema foi definida e utilizada por WANG & BROABELT (2009a, 2009b, 2011a, 2011b), de mapeamento dos tamanhos médios de segmento para cada posição normalizada na cadeia polimérica, sendo esta posição normalizada, fornecida por um número compreendido entre 0 e 1, calculado como a razão entre a posição ordinal do último mero do segmento e o tamanho de cadeia. É importante reforçar, como já abordado, que, aos primeiros e últimos segmentos de cada tipo de mero é designada forçosamente a posição normalizada de 0, para os primeiros segmentos, e 1, para os últimos, de modo que as posições normalizadas de cada tipo de mero fiquem compreendidas entre 0 e 1, com inclusão desses extremos, para todas as cadeias. Essa propriedade, para fins de simplificação na escrita, será denominada de tamanho médio de segmento WB.

O resultado do cálculo do tamanho médio de segmento WB é mostrado na Figura 5.67.

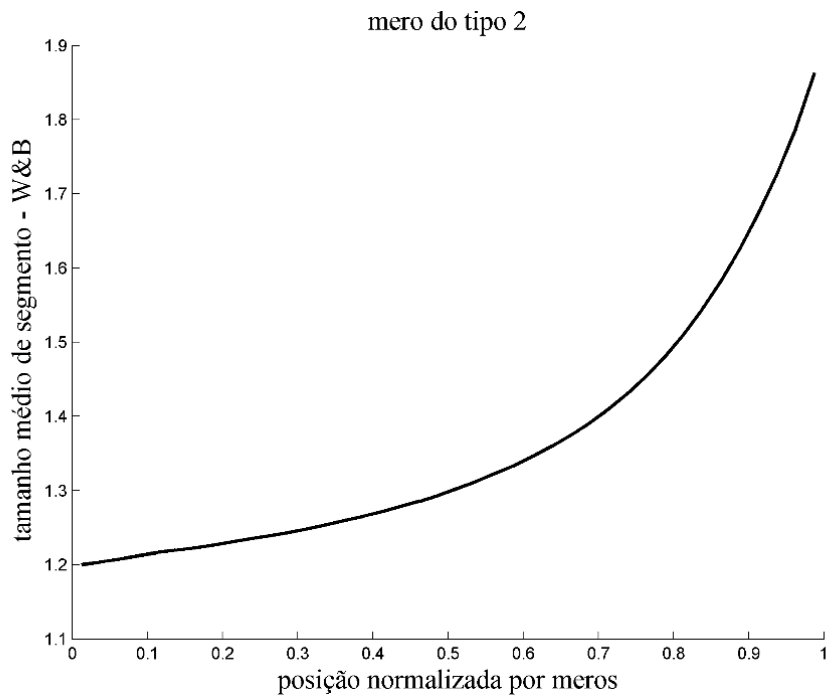
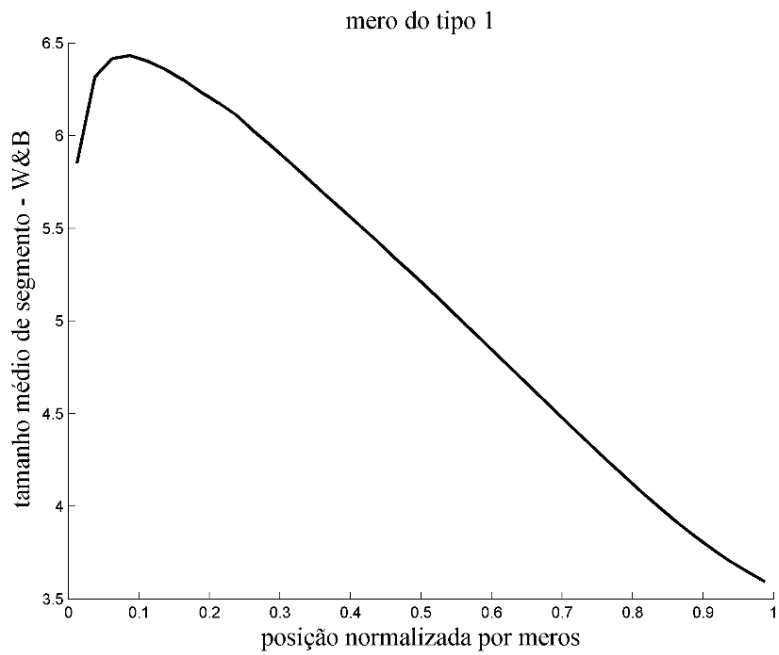


Figura 5.67: Tamanho médio de segmento de WB para ambos os tipos de meros.

Os resultados são sensivelmente mais claros que os resultados mapeados pela posição ordinal do bloco. Isto se deve ao fato da localização normalizada da cadeia reduzir a amplitude da variável de localização mapeada. Isto também isenta de vagueza as médias calculadas com poucos pontos para o final da cadeia.

Semelhante ao tamanho médio de segmento WB, o tamanho médio de segmento normalizado por segmento, ao invés da normalização métrica feita por Wang e

Broadbelt, foi desenvolvido e proposto como parte deste trabalho. A normalização por segmento é fornecida por um número compreendido no intervalo [0,1], calculado pela razão da posição ordinal do segmento pela quantidade total de segmentos que a cadeia polimérica possui. O resultado do cálculo para o tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmento é mostrado na Figura 5.68.

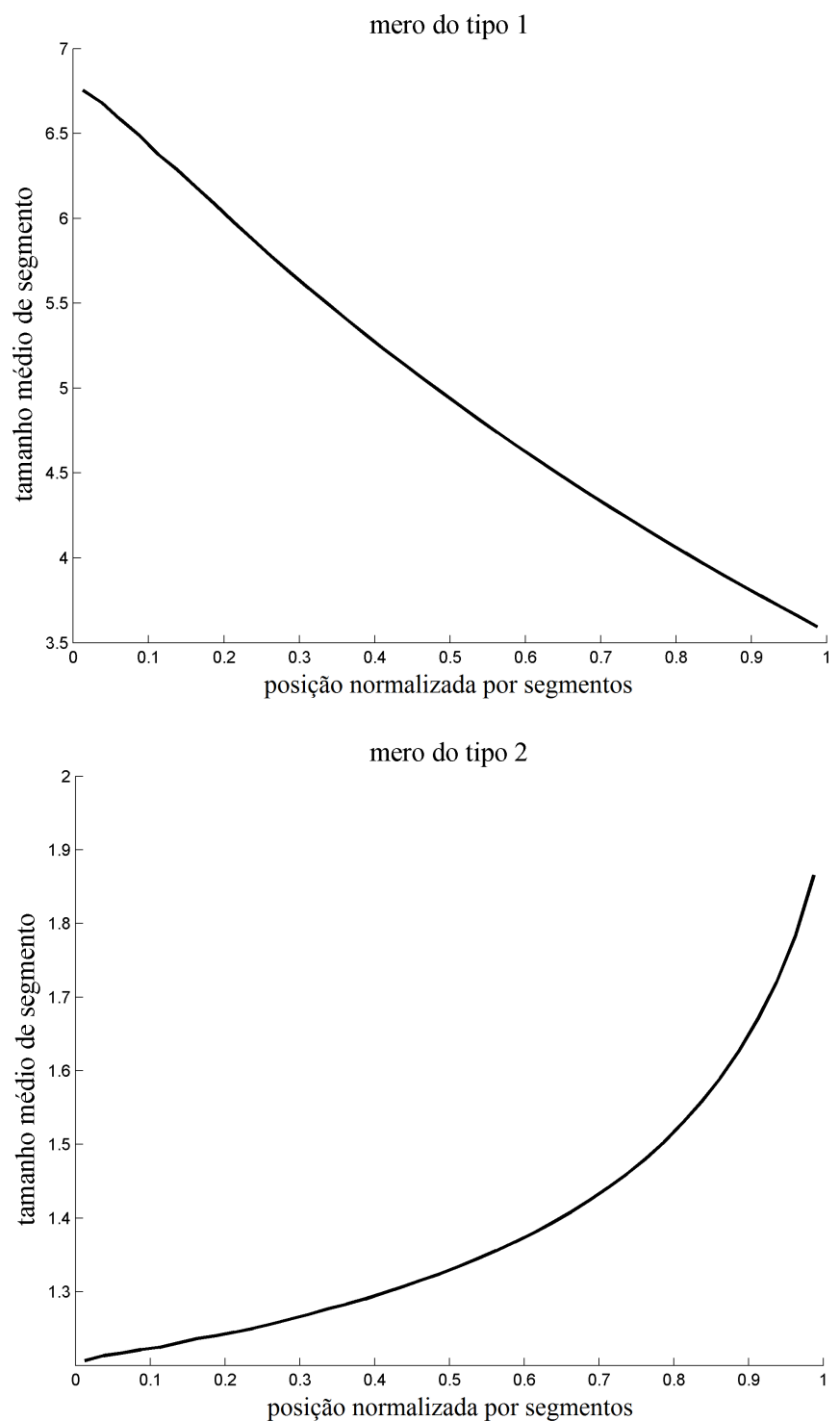


Figura 5.68: Tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmentos para ambos os tipos de meros.

A Figura 5.69 abaixo ilustra a pouca diferença no resultado para os dois diferentes tipos de normalização através da plotagem, num mesmo gráfico, de ambas as propriedades.

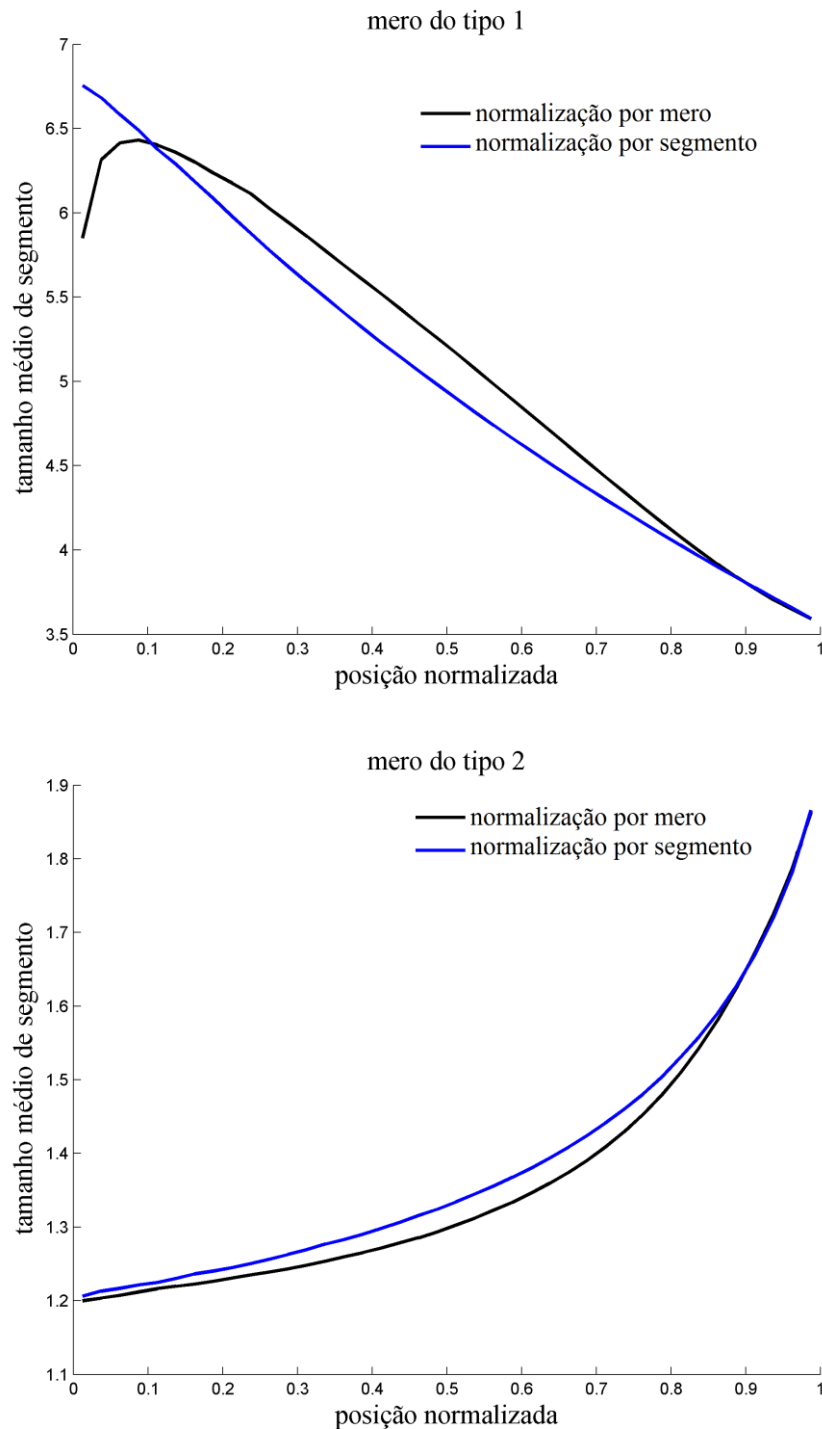


Figura 5.69: Tamanho médio de segmento de WB e tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmento para ambos os tipos de meros.



Tanto o tamanho médio de segmento WB quanto o normalizado por segmentos foram transformados para obtenção de medida extensamente utilizada para fins didáticos, que é a fração molar de um dos tipos de mero na cadeia por posição normalizada. Para isto, dividiram-se os tamanhos médios de segmento de cada uma das posições normalizadas pela soma dos tamanhos médios de segmento de ambos os tipos méricos. Esta representação fornece apenas da quantidade relativa de um mero em relação ao outro, o que torna a representação mais pobre que as representações de tamanho médio de segmento. A Figura 5.70 ilustra o resultado.

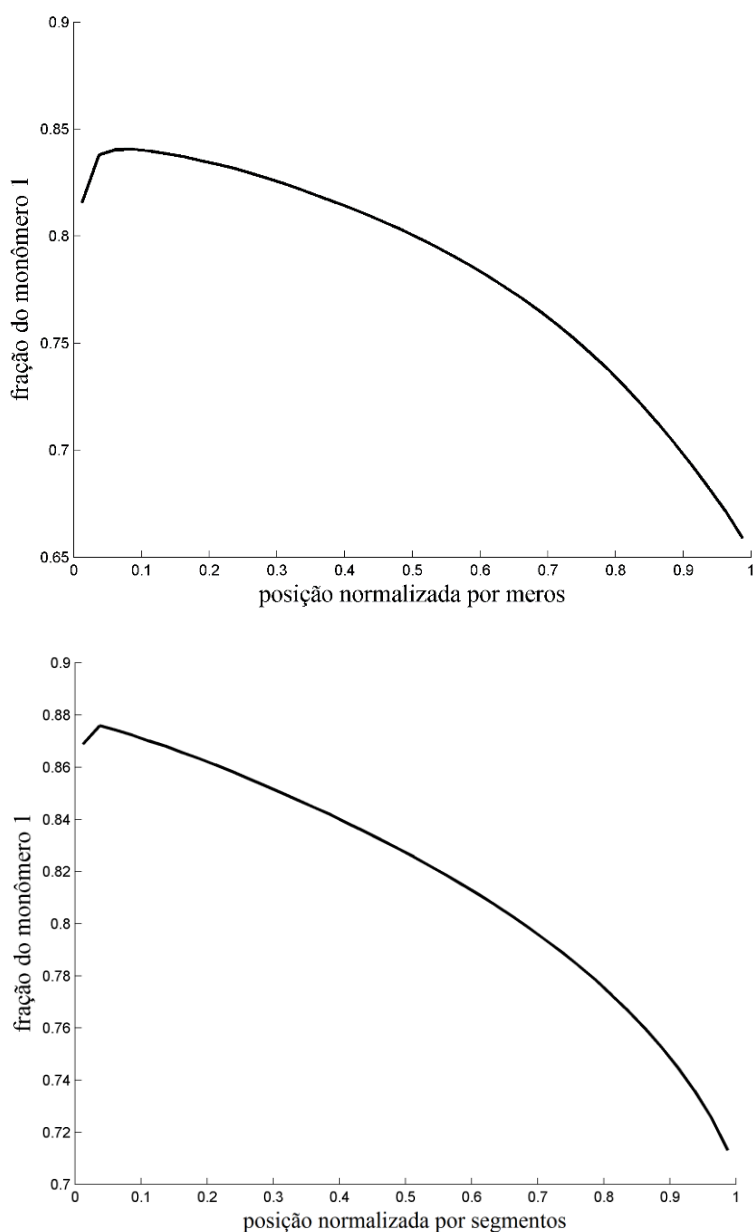


Figura 5.70: Fração de monômero 1 no polímero em relação à posição normalizada por meros (no alto) e à posição normalizada por segmentos (embaixo).

Foram calculados também os valores dessas propriedades para os produtos poliméricos obtidos a partir de sistemas contínuos de polimerização sujeitos a modo de micromistura perfeitamente segregados, para os reatores tanque de mistura e tubular. A microestrutura para os polímeros obtidos nestes reatores é mostrada na Figura 5.71 abaixo.

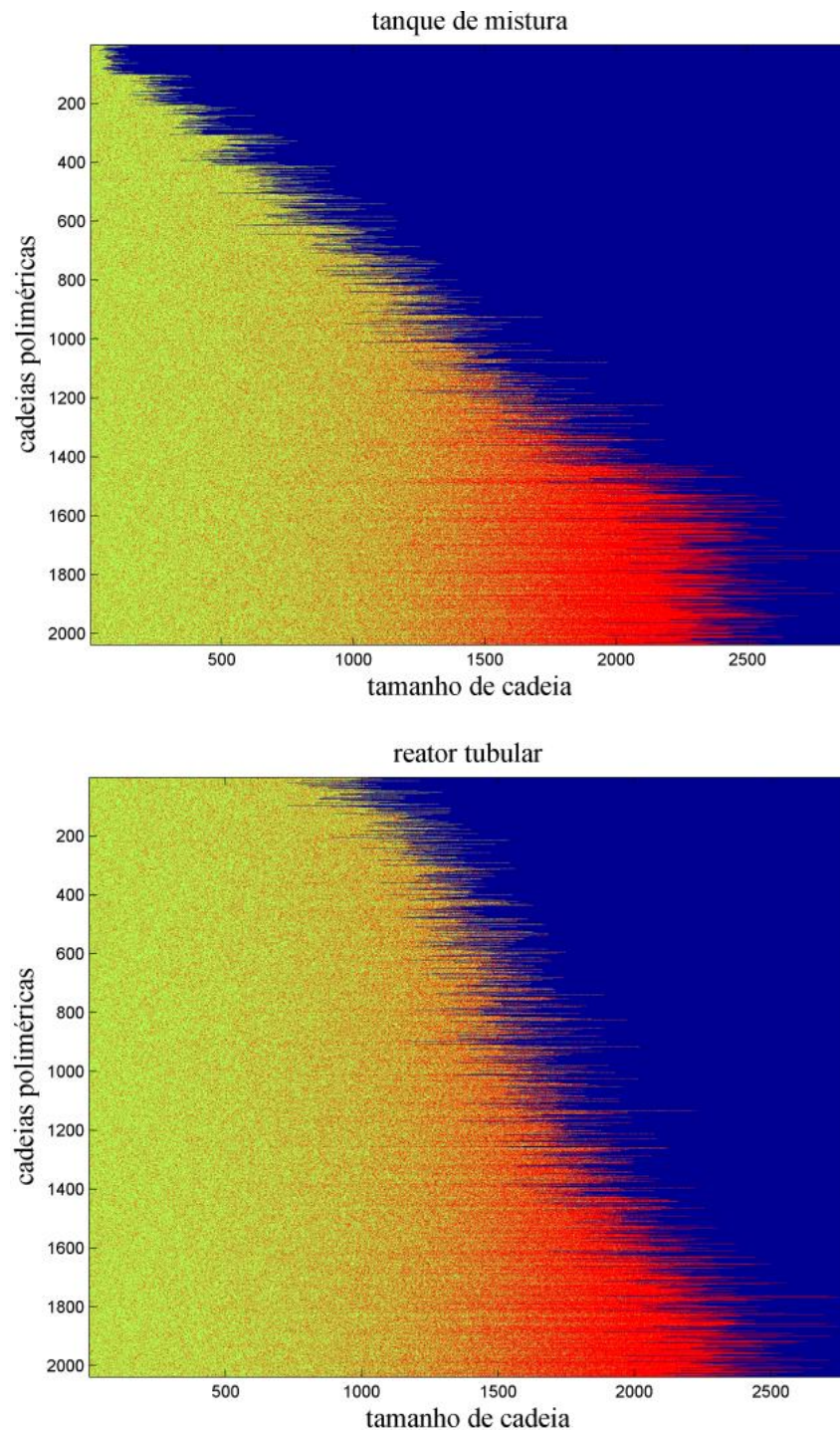


Figura 5.71: Microestrutura do polímero obtido para o processo contínuo em reator tanque de mistura (no alto) e em reator tubular (embaixo).

O resultado dos cálculos das propriedades para os reatores contínuos adidos do resultado da simulação em batelada são mostrados nas Figuras 5.72 a 5.75 a seguir.

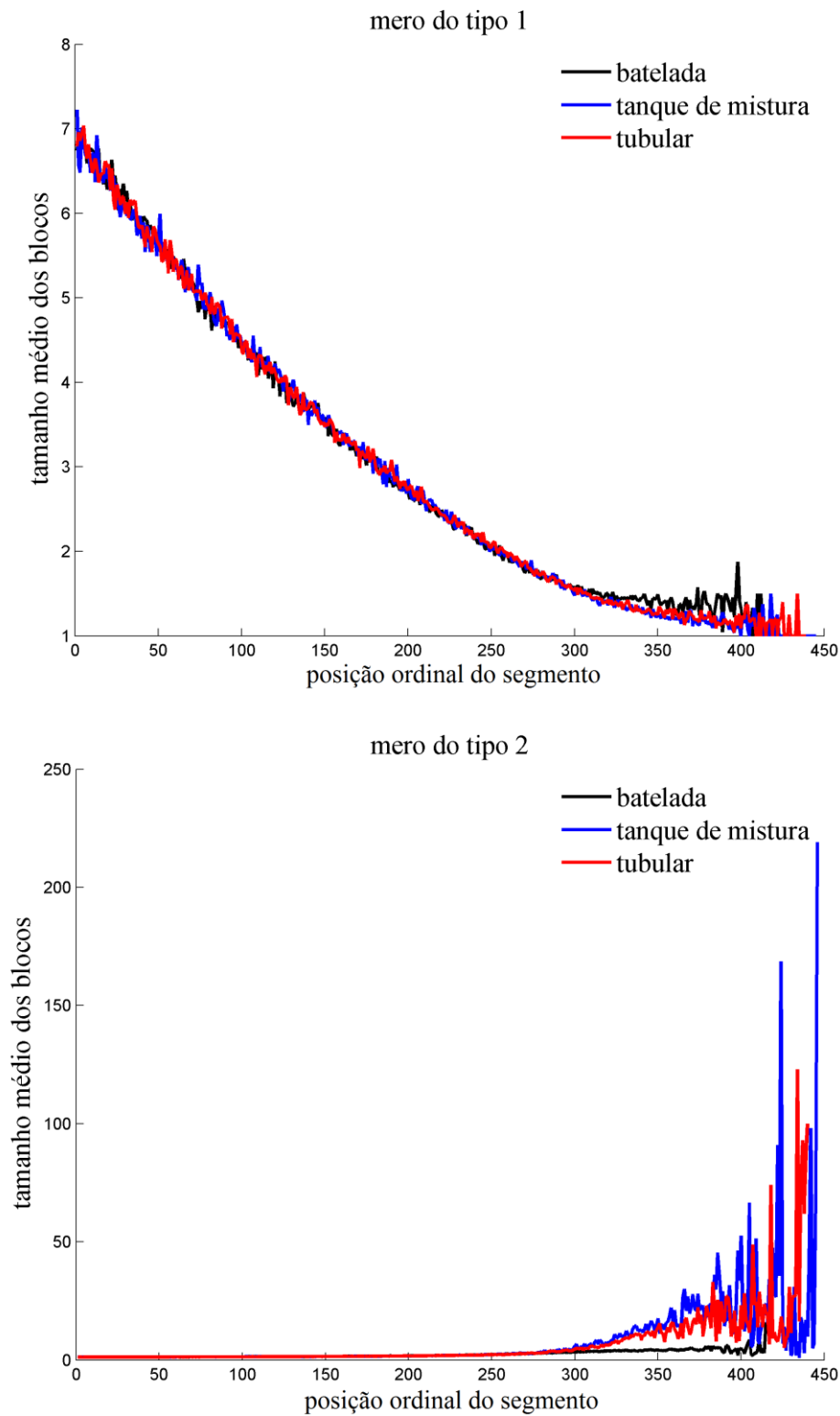


Figura 5.72: Tamanho médio de segmento por posição ordinal dos segmentos para os produtos copoliméricos obtidos por reatores de três diferentes configurações.

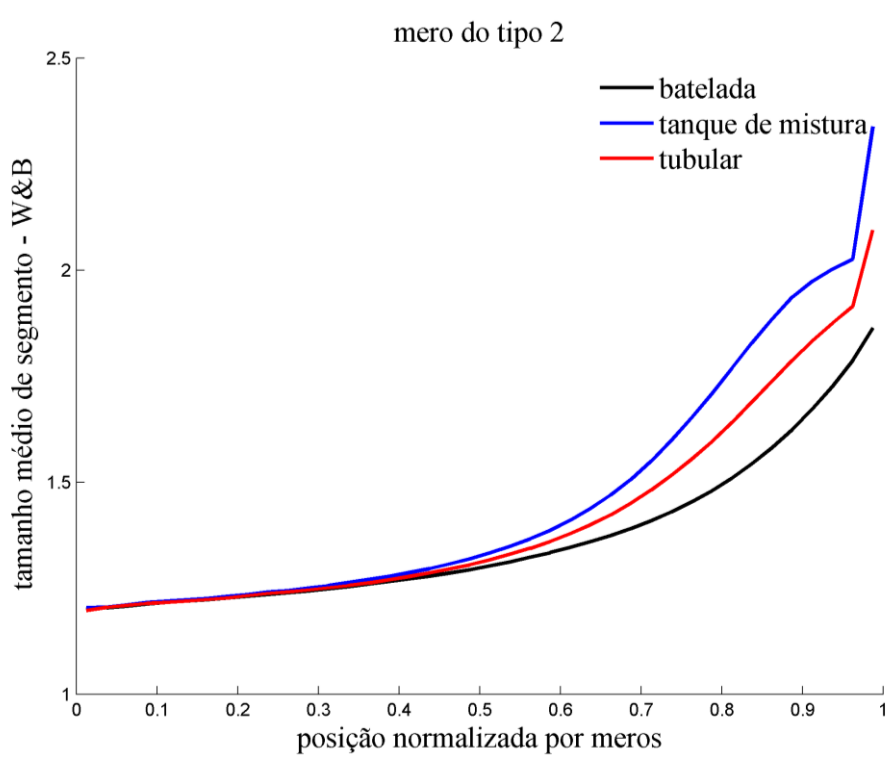
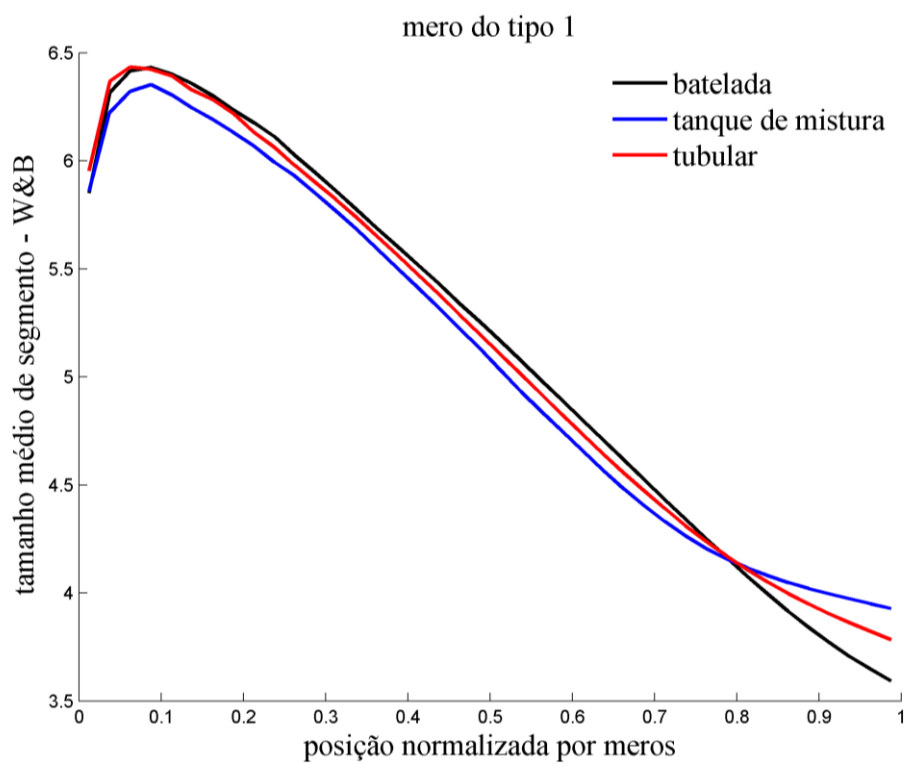


Figura 5.73: Tamanho médio de segmento WB para os produtos copoliméricos obtidos por reatores de três diferentes configurações.

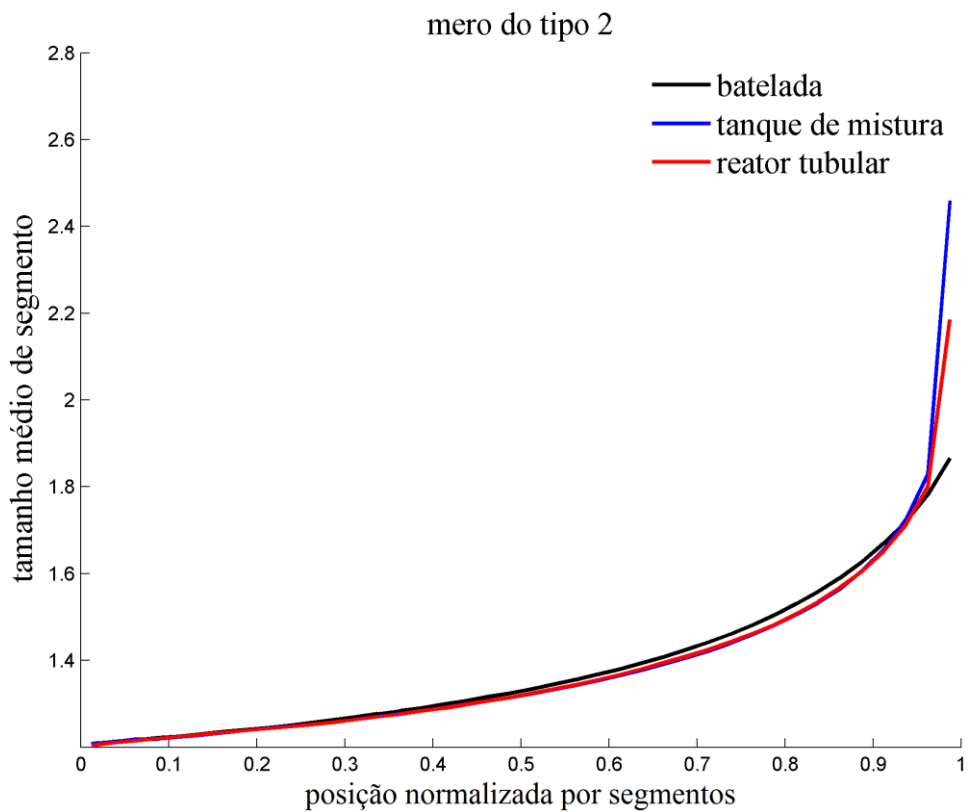
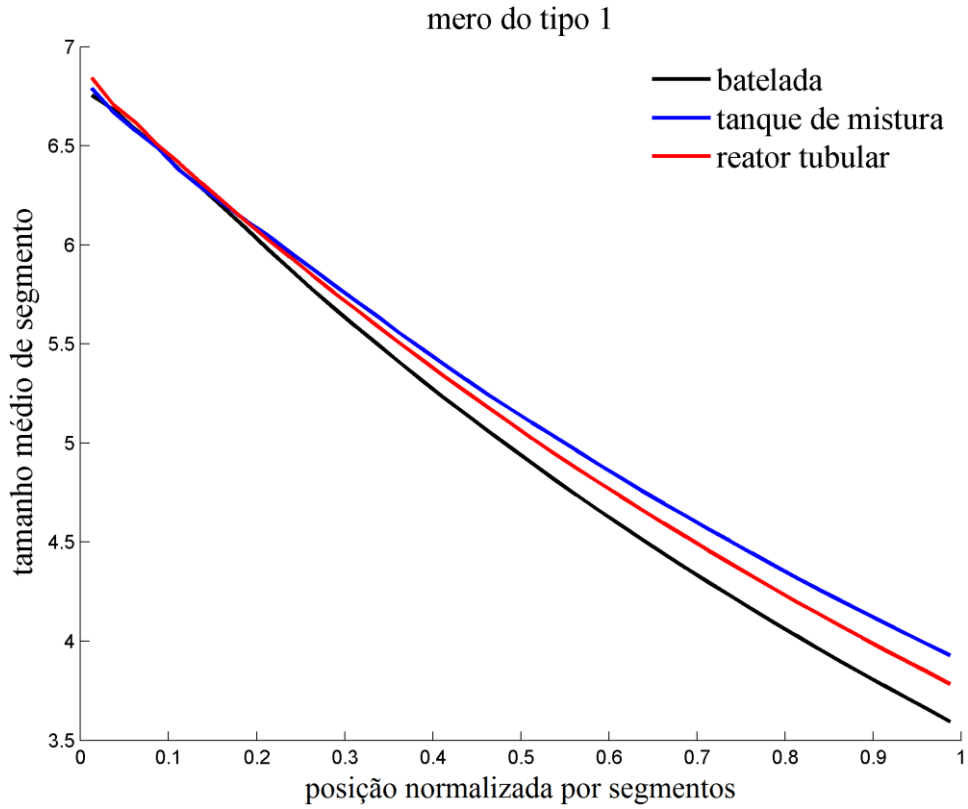


Figura 5.74: Tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmento para os produtos copoliméricos obtidos por reatores de três diferentes configurações.

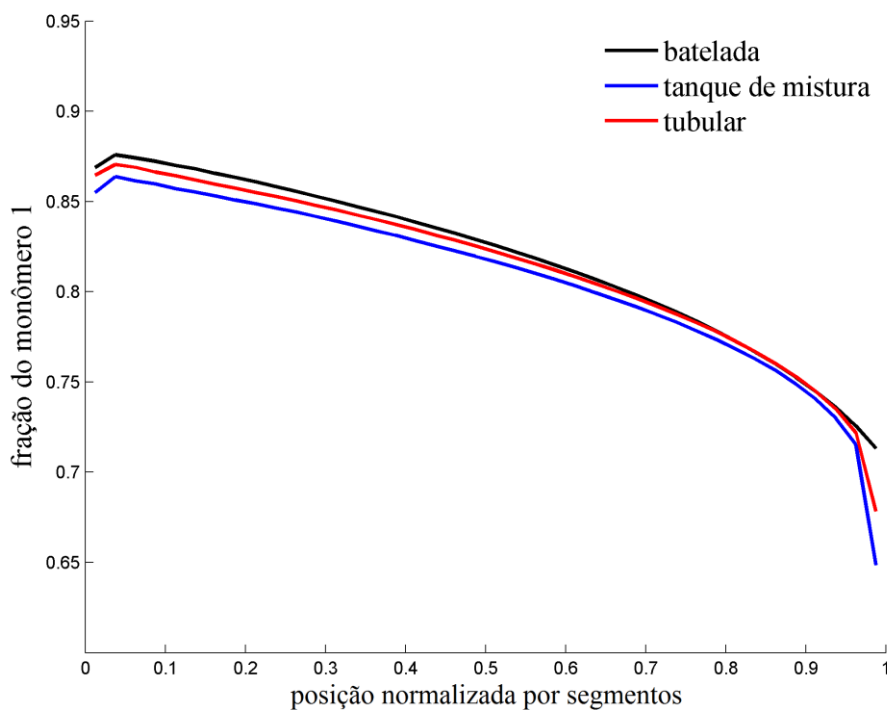
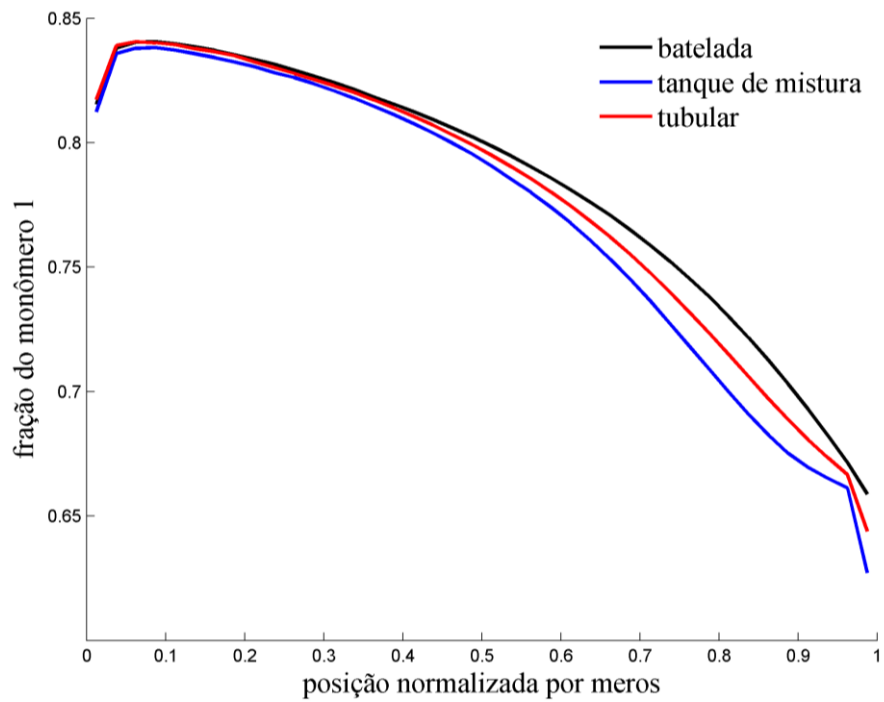


Figura 5.75: Frações molares por posição normalizada, por mero e por segmento, para os produtos copoliméricos obtidos por reatores de três diferentes configurações.

Pela análise dos resultados acima mostrados, a despeito das diferentes microestruturas obtidas para cada reator, mostrada nas Figuras 5.54 e 5.71, reforçadas pelas distintas distribuições de tamanhos de cadeia e de composições químicas,

mostradas na Figura 5.57 e 5.58, as propriedades desenvolvidas para a sequência mérica, por se tratarem de tamanhos médios de segmento, parecem ser pouco sensíveis às diferenças de tamanho e composição química, entre as cadeias. Por isso, a avaliação da sequência mérica deve ser complementada pela avaliação das distribuições de outras propriedades microestruturais, como a DTC e a DCQ. Os resultados mostram a possível obtenção de produtos copolímeros do tipo gradiente em reatores contínuos, desde que a micromistura possa ser desprezada.

### *5.7.2 Copolimerização de estireno com alfa-metil-estireno - DE ARAÚJO (2010, 2013)*

As propriedades representativas da distribuição de sequências méricas também foram calculadas para o mecanismo de copolimerização de estireno com alfa-metil-estireno iniciada por BPO e mediada por TEMPO com constantes cinéticas estimadas por DE ARAÚJO (2010) e condições iniciais, de concentração de iniciador, controlador e monômeros, adotadas como iguais às utilizadas em experimento em reator tubular descrito em DE ARAÚJO (2013). Esse sistema já foi apresentado anteriormente na Seção 5.4 deste capítulo, que versava sobre os resultados de simulações estocásticas das copolimerizações.

Foram calculadas as propriedades representativas da sequência mérica para a copolimerização processada em reatores químicos com três diferentes configurações: em batelada, tanque de mistura e reator tubular.

A microestrutura polimérica obtida em cada um dos sistemas é mostrada na Figura 5.76. O processo, como já mostrado, possui caráter vivo não eficientemente estabelecido, de modo que o sistema é sujeito à terminação. As cadeias mortas são exibidas na parte de cima de cada representação contida na Figura 5.76; as vivas e dormentes, embaixo. É possível perceber, na microestrutura das cadeias mortas, um aumento da composição de estireno (verde) no centro das cadeias. Isto resulta do modo de terminação, que ocorre por combinação entre cadeias poliméricas com radical estireno terminal.

Após a exibição da microestrutura, são mostrados os resultados do cálculo das propriedades representativas da sequência mérica obtidas para os produtos das simulações (Figuras 5.77 a 5.80).

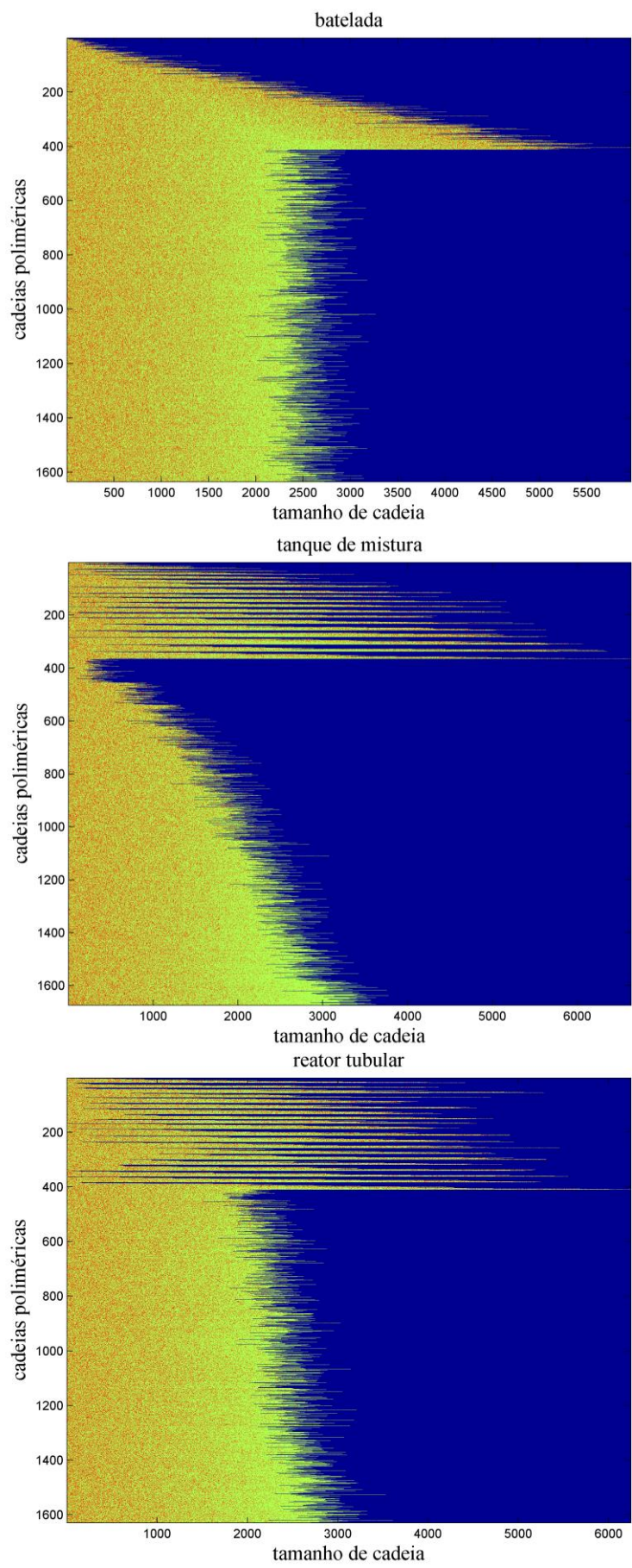


Figura 5.76: Microestrutura das cadeias poliméricas obtidas em cada um dos reatores.



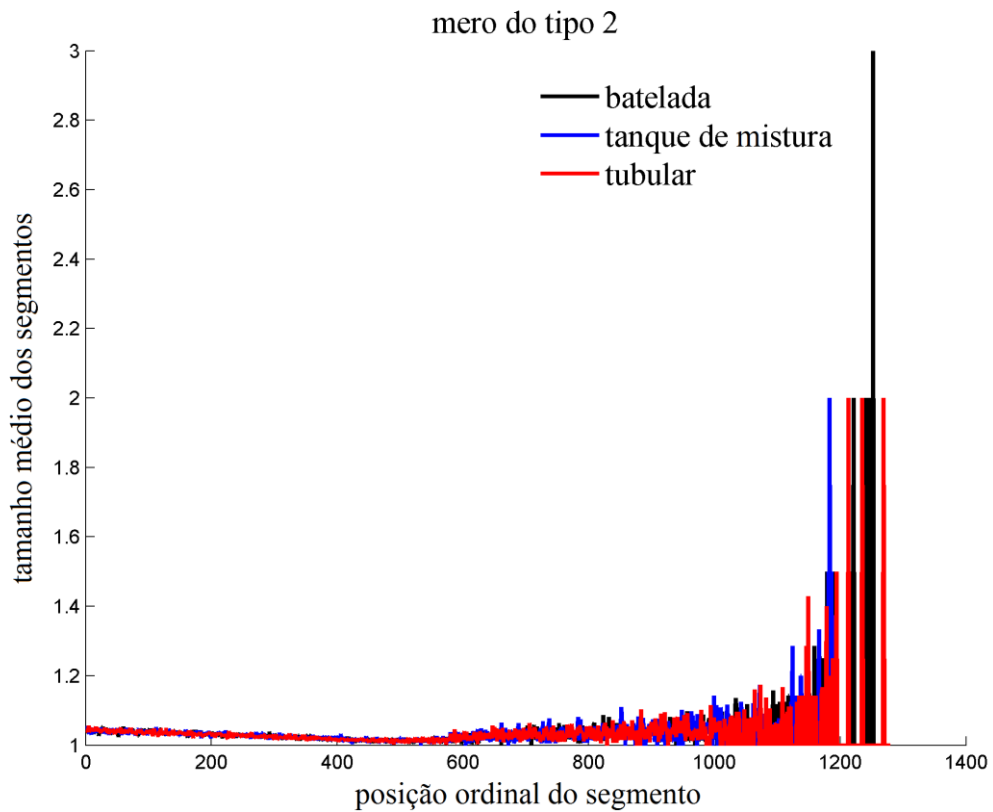
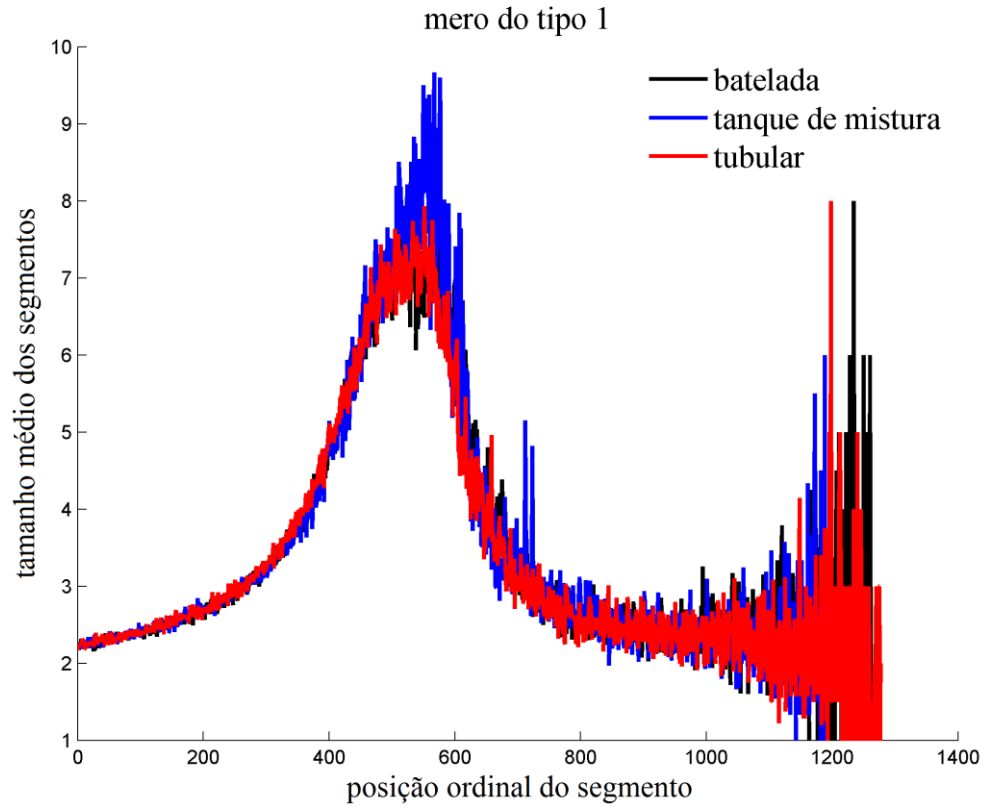


Figura 5.77: Tamanho médio de segmento por posição ordinal dos segmentos para os produtos copoliméricos obtidos em reatores com três diferentes configurações.

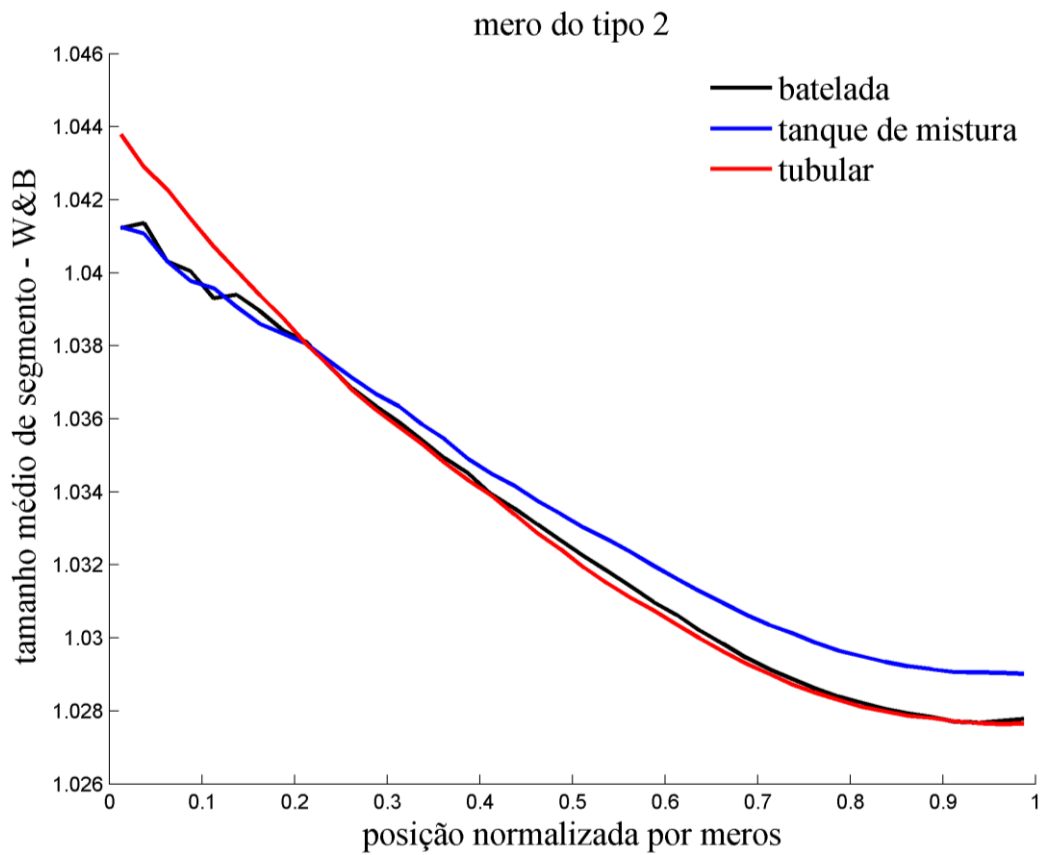
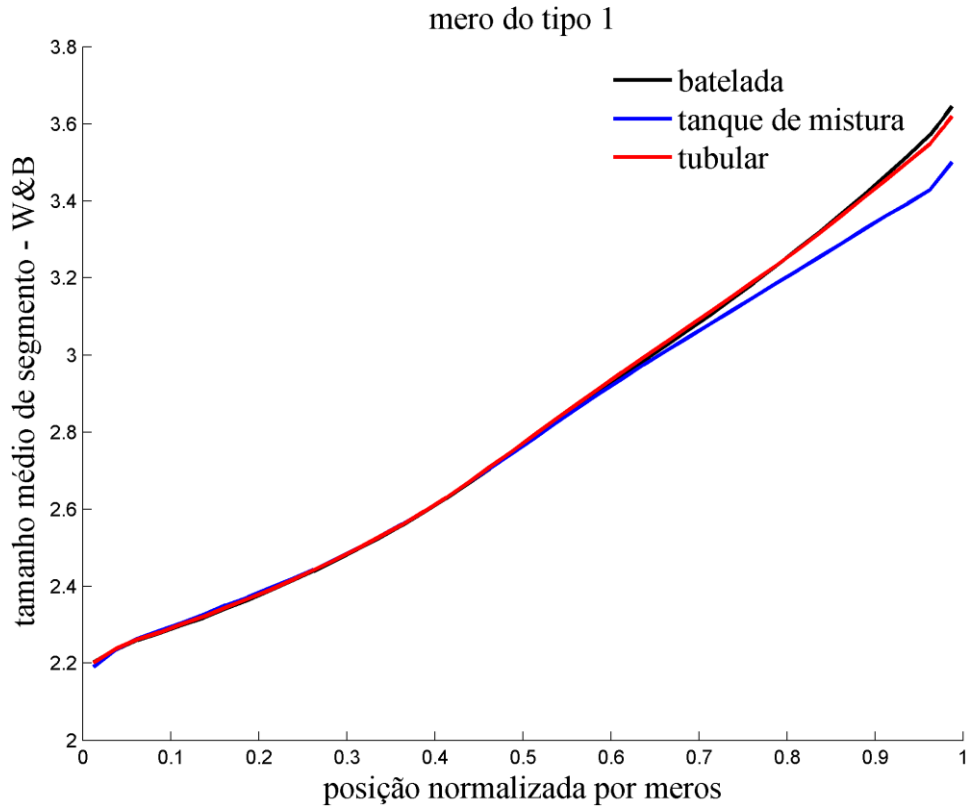


Figura 5.78: Tamanho médio de segmento WB para os produtos copoliméricos obtidos em reatores com três diferentes configurações.

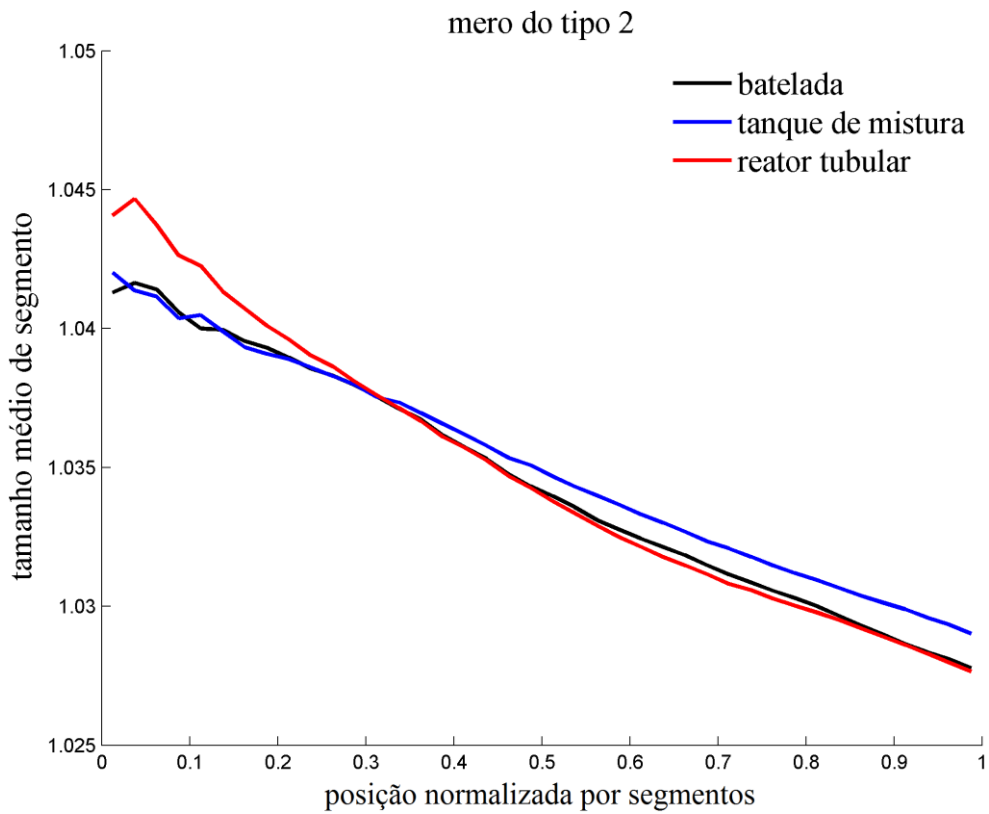
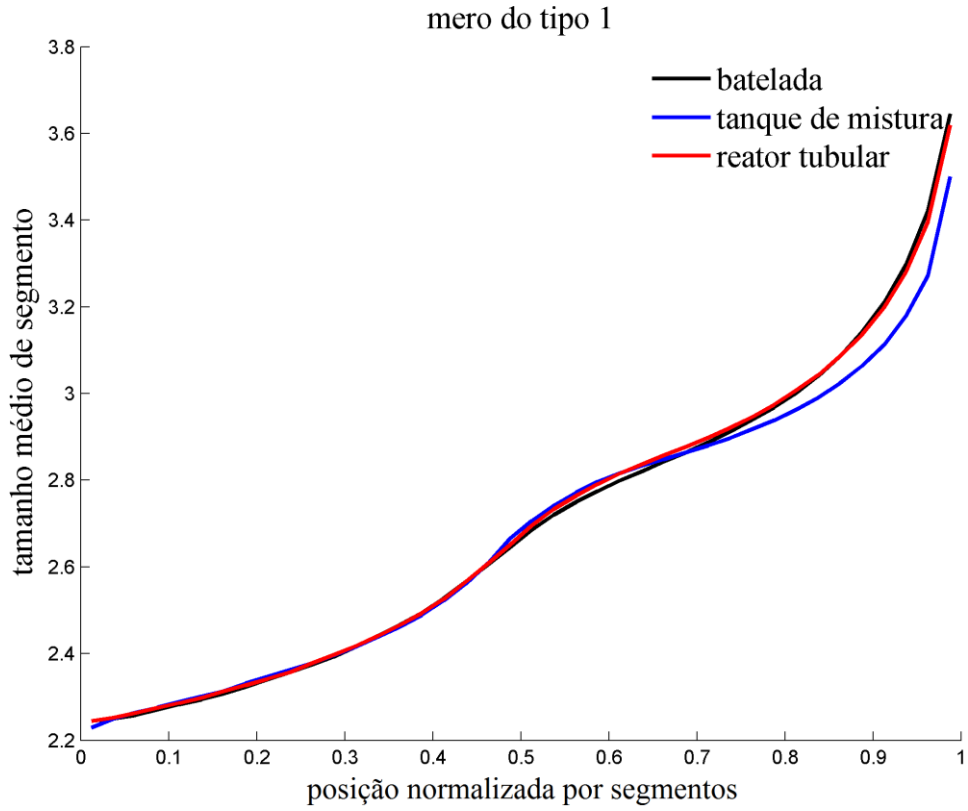


Figura 5.79: Frações molares por posição normalizada, por mero e por segmento, para os produtos copoliméricos obtidos em reatores com três diferentes configurações.

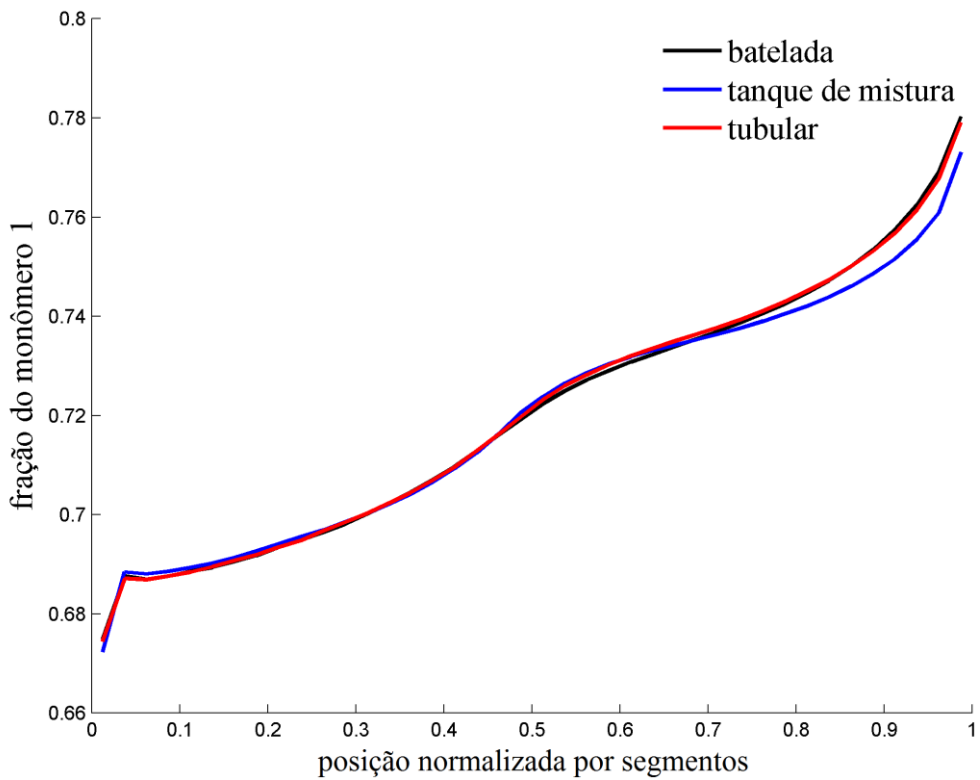
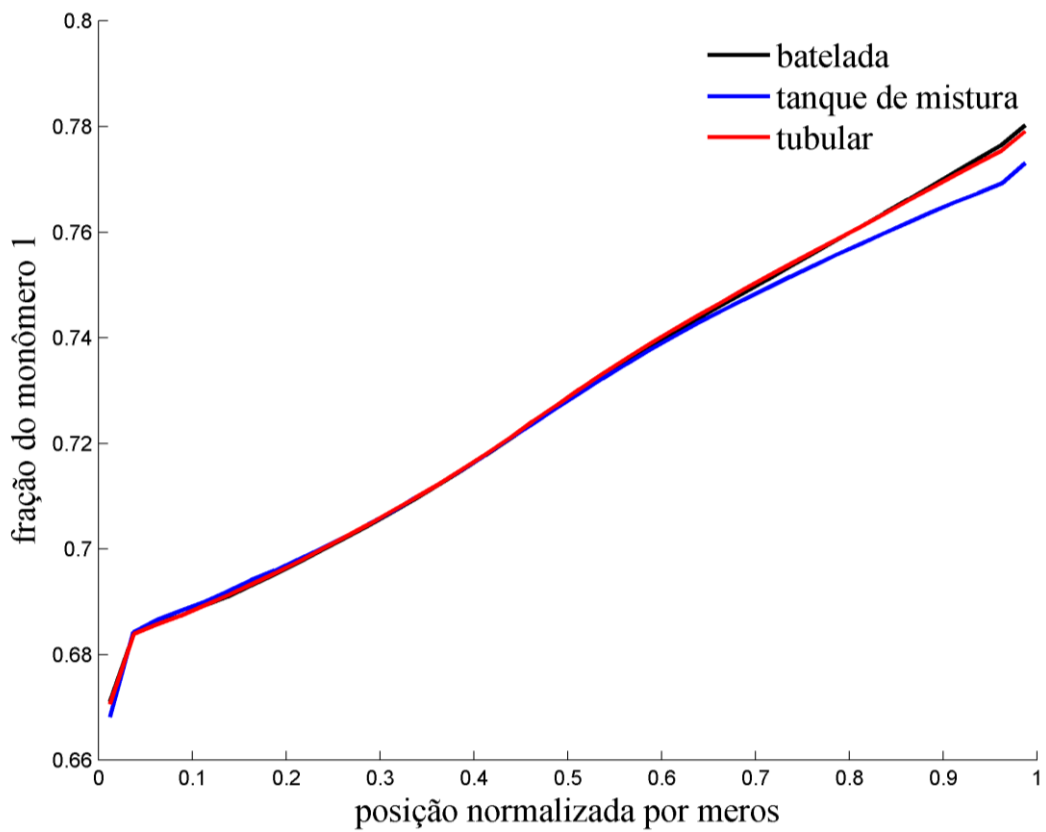


Figura 5.80: Frações molares por posição normalizada, por mero e por segmento, para os produtos copoliméricos obtidos em reatores com três diferentes configurações.

Nota-se que os tamanhos de blocos de AMS são, para toda a extensão das cadeias, de tamanho médio unitário, resultado que uma análise qualitativa da figura das microestruturas (Figura 5.76) poderia questionar, já que o enriquecimento em estireno (verde) ao longo das cadeias fornece a impressão de empobrecimento de AMS (vermelho).

É possível perceber que a forma de caracterização por tamanho médio de segmento por posição ordinal (Figura 5.79) fornece clara visualização do aumento da composição de estireno para a região central das cadeias, como resultado da terminação, embora a análise seja afetada pelo ruído decorrente da aplicação da média à amostras insuficientemente grandes. Entre os tamanhos médios de segmento por posição normalizada, é possível perceber de modo mais evidente o aumento da composição de estireno na região central das cadeias no sistema representado com a normalização por segmentos do que por meros.

A normalização da posição por segmento em relação à normalização por meros possui algumas vantagens. Uma delas é que, para a primeira, cada segmento é definido de maneira matematicamente exata, não se fazendo necessária a deformação para os primeiros e últimos segmentos de cada tipo de mero, para que o conjunto de posições fique compreendido entre zero e um. A Figura 5.81 demonstra essa afirmação.

$$\begin{array}{l}
 \text{posição } x_m \\
 \text{normalizada} \\
 \text{por mero}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \text{para o 1}^\circ \text{ segmento} \\
 \text{de cada tipo de mero} \\
 : x_m = 0 \\
 \\
 \text{para o último segmento} \\
 \text{de cada tipo de mero} \\
 : x_m = 1 \\
 \\
 \text{para os demais} \\
 \text{segmentos} \\
 : x_m = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{posição ordinal do último} \\ \text{mero do segmento} \end{array} \right]}{\text{tamanho da cadeia}}
 \end{array}
 \right.$$
  

$$\begin{array}{l}
 \text{posição } x_s \\
 \text{normalizada} \\
 \text{por segmento}
 \end{array}
 \quad x_s = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{posição ordinal} \\ \text{do segmento} \end{array} \right] - 1}{\left[ \begin{array}{c} \text{quantidade de} \\ \text{segmentos da cadeia} \end{array} \right] - 1}$$

Figura 5.81: A normalização por mero e por segmento com ênfase para os primeiros e últimos segmentos.

Outra vantagem é que a normalização por meros, proposta por WANG & BROADBELT (2009a) fornece resultados diferentes, caso seja aplicado em um sentido

ou em outro da cadeia. Já a normalização por segmento faz com que os resultados aplicados aos dois sentidos sejam simétricos. É de fácil demonstração que, se um determinado segmento de uma cadeia possui em um sentido a posição normalizada por segmento  $x$ , o mesmo segmento terá a posição normalizada  $y$ , para o sentido inverso. De modo que

$$y = 1 - x. \quad (5.77)$$

A Figura 5.82 auxilia, através de um exemplo, este entendimento.

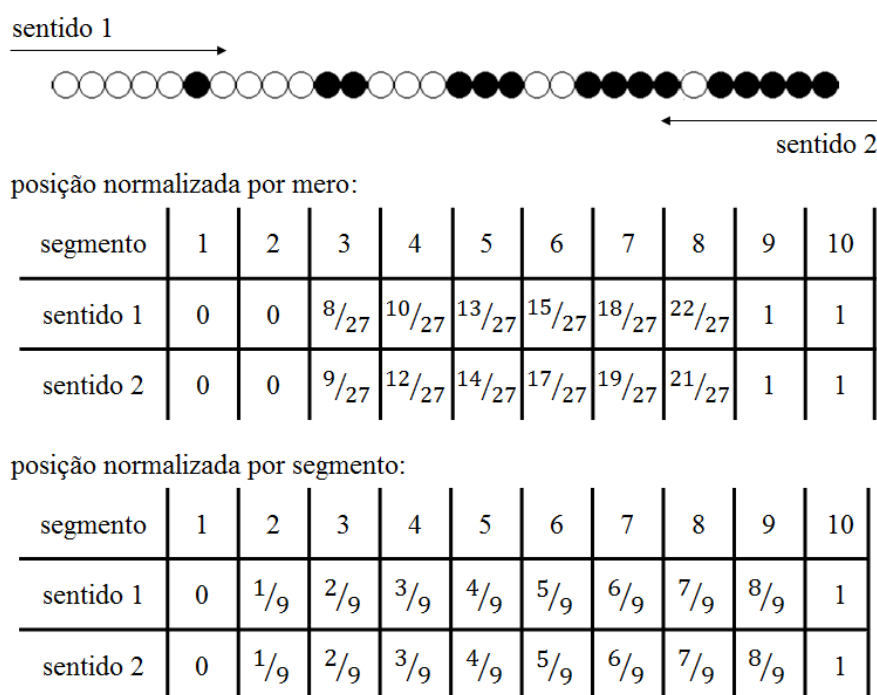


Figura 5.82: Posição normalizada por blocos e por segmento para ambos os sentidos da cadeia.

Uma terceira vantagem, talvez a mais importante, é que a distribuição de quantidades de segmentos para as cadeias poliméricas de um sistema geralmente é menos dispersa do que a distribuição de tamanhos de cadeia. Isto faz com que as cadeias, quando normalizadas por segmentos ao invés de meros, sejam comparadas por um parâmetro que é mais invariante para todas elas, reduzindo-se a comparação, entre cadeias diferentes, de segmentos localizados em regiões diferentes. O fato de uma

quantidade  $S$  de segmentos poder representar uma infinidade de cadeias diferentes e um tamanho  $M$  de cadeia poder representar cadeias de 1 a  $M$  segmentos reforça a ideia.

As distribuições de tamanho de cadeia em base numérica,  $P_j$ , e as distribuições de quantidade de segmentos, aqui denominadas por  $P_{b_j}$ , são mostradas, para a copolimerização de estireno com alfa-metil-estireno, nas Figuras 5.83 e 5.84 abaixo.

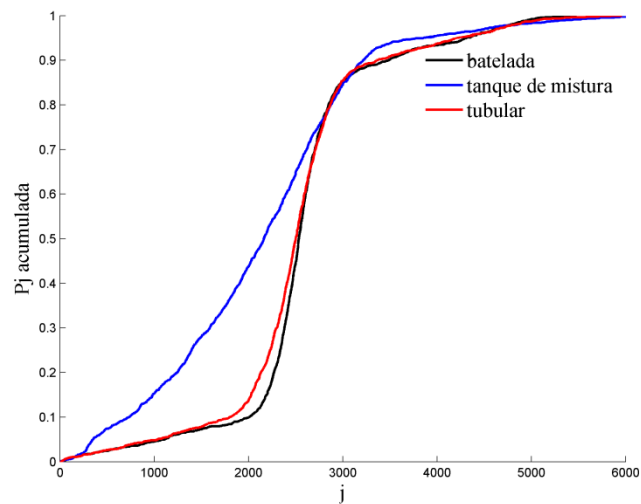


Figura 5.83: Distribuição acumulada de tamanhos de cadeia para o produto formado nos três reatores simulados.

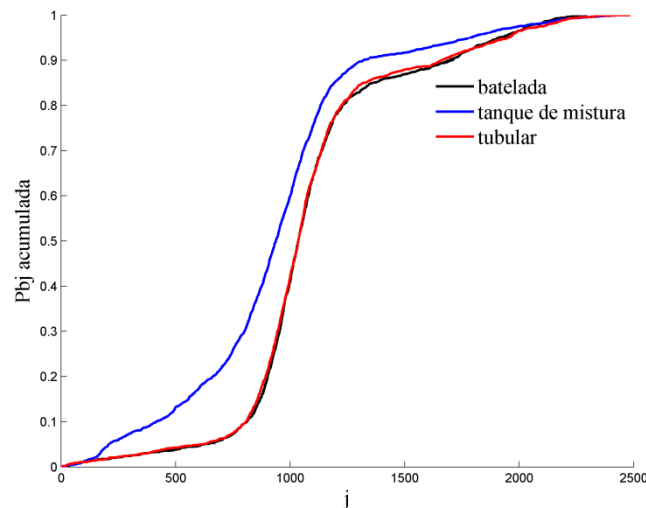


Figura 5.84: Distribuição acumulada de quantidades de segmentos para o produto formado nos três reatores simulados.

Para melhor comparação, ambas as distribuições são mostradas juntas na mesma figura, e separadas por tipo de reator, na Figura 5.85.

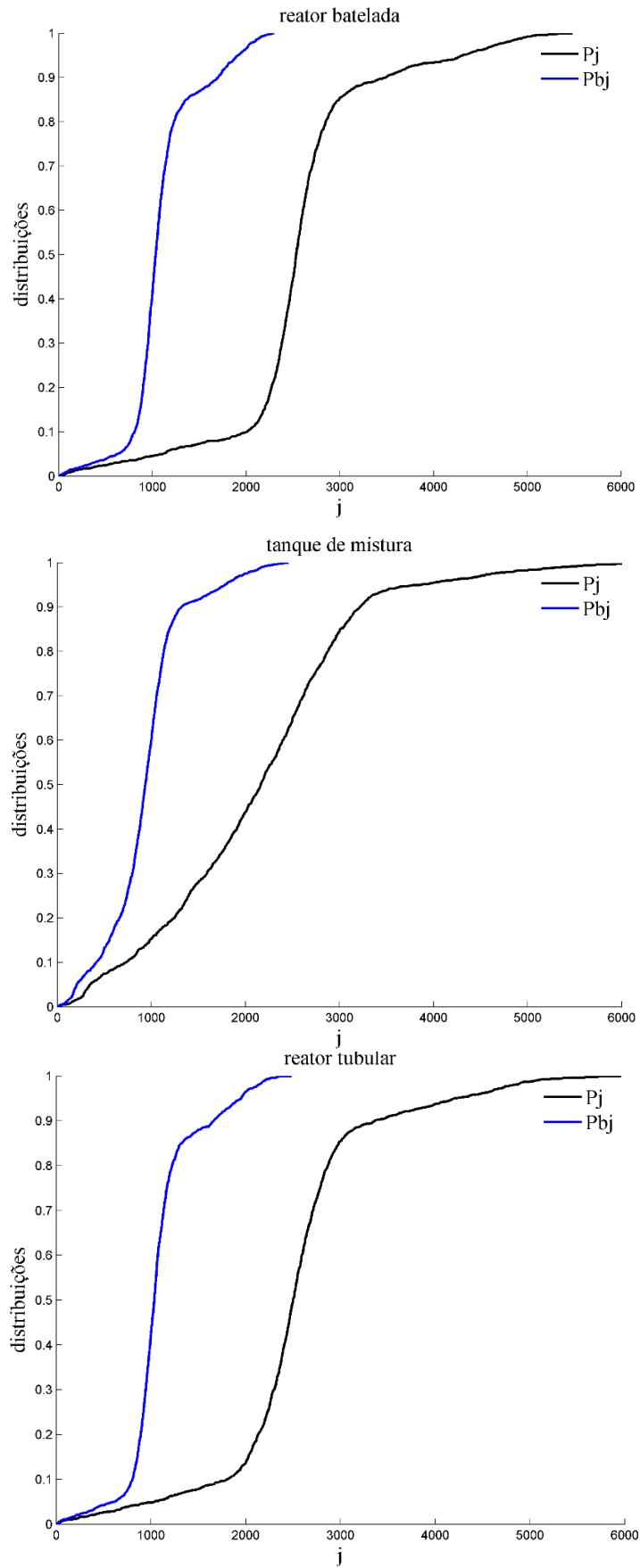


Figura 5.85: Distribuição acumulada de tamanhos de cadeia e distribuição de quantidades de segmentos para os três reatores simulados.



Cada uma destas distribuições foi obtida por um conjunto amostral de, aproximadamente, 1600 cadeias. Este tamanho de amostra, como já mostrado, parece ser suficiente para representação das distribuições reais. Assim, admitindo que a variância amostral pode ser considerada como representativa da variância real

$$s^2 = \sigma^2, \quad (5.78)$$

é possível comparar as dispersões de ambas as distribuições através da análise da variância.

Tabela 5.7: Cálculo da média e da variância para as distribuições de tamanhos de cadeia e para as distribuições das quantidades de segmento.

<b>reator químico</b>	<b>média das distribuições</b>	<b>variância das distribuições</b>
batelada	$\mu(P_j) = 2,5800 \cdot 10^3$ $\mu(Pb_j) = 1,0994 \cdot 10^3$	$\sigma^2(P_j) = 6,4973 \cdot 10^5$ $\sigma^2(Pb_j) = 1,3486 \cdot 10^5$
tanque de mistura	$\mu(P_j) = 2,1211 \cdot 10^3$ $\mu(Pb_j) = 0,9353 \cdot 10^3$	$\sigma^2(P_j) = 1,1023 \cdot 10^6$ $\sigma^2(Pb_j) = 1,6515 \cdot 10^5$
reator tubular	$\mu(P_j) = 2,5309 \cdot 10^3$ $\mu(Pb_j) = 1,0934 \cdot 10^3$	$\sigma^2(P_j) = 7,0003 \cdot 10^5$ $\sigma^2(Pb_j) = 1,3914 \cdot 10^5$

A análise da Tabela 5.7 confirma a menor dispersão das distribuições de quantidades de segmentos ( $Pb_j$ ) e também a menor variação desta em relação ao aumento da polidispersão do sistema, quando comparadas às distribuições de tamanhos de cadeia ( $P_j$ ), o que corrobora a maior conveniência na aplicação da normalização por segmentos.

# Capítulo 6 – Conclusão e Sugestões

Neste capítulo, que encerra esta dissertação, são feitas as considerações finais sobre todo o estudo e apontados possíveis temas de trabalhos que decorrem direta ou indiretamente dos resultados do trabalho.

## *6.1 Conclusões*

Foi demonstrada a vasta utilidade da modelagem estocástica para a obtenção de toda a evolução temporal da microestrutura de sistemas poliméricos, através da construção e simulação de modelos para vários sistemas cinéticos de polimerização.

Nas Seções 5.2 e 5.3, evidenciou-se a utilização mais adequada da distribuição acumulada de tamanhos de cadeia, que fornece, a partir de conjuntos amostrais menores, melhores visualizações da DTC, em detrimento da distribuição não acumulada. Também foi mostrado que os produtos poliméricos obtidos em sistemas com caráter vivo/controlado de polimerização, por terem microestrutura definida (distribuições de propriedades mais estreitas), podem ser simulados a partir de conjuntos amostrais menores em relação aos produtos obtidos em polimerizações radiculares de caráter livre. Este resultado é particularmente importante para a modelagem estocástica dos sistemas de polimerização, pelo fato das simulações desses modelos serem computacionalmente dispendiosas.

Na Seção 4.4.3, mostrou-se um procedimento para armazenamento, durante as simulações, das informações da microestrutura de sistemas copoliméricos que difere daqueles descritos na literatura. O procedimento que consiste em guardar os tamanhos de cada segmento simulado em uma matriz (a Matriz de Estruturas) e rotulagem das cadeias poliméricas quanto ao tipo, para manipulação das probabilidades de cada reação e modificação das microestruturas, faz com que matrizes menores sejam utilizadas para o armazenamento da microestrutura, em divergência ao procedimento que utilizada cada componente da matriz para informação sobre o tipo de um único mero. O sistema de

rotulagem das cadeias faz com que, caso uma cadeia sofra reação que provoque mudança em seu tipo, somente uma coordenada de vetor, o rótulo, tenha que ser transferida entre vetores, ao invés da transferência de todo um vetor, com as informações sobre a microestrutura da cadeia, entre matrizes. Dessa forma, o procedimento desenvolvido e utilizado no presente trabalho aparenta ser computacionalmente mais eficiente.

Outro desenvolvimento do trabalho é o do armazenamento, somente, das informações da microestrutura do sistema e não de toda a história das cadeias como as reações de equilíbrio (captura e soltura) dos radicais poliméricos.

O desenvolvimento de uma metodologia inédita para as simulações estocásticas em reatores contínuos, apresentados na Seção 4.5, possui, pela importância que o processo contínuo exerce, considerável relevância para indústria polimérica. A modelagem do CSTR de máxima micromistura constitui maneira eficiente de simulação desses sistemas. Além disso, o procedimento é válido para realização de simulações de processos em semibatelada, que têm detalhamento de como a extensão foi feita oculto na literatura, pelo menos na aplicação a sistemas poliméricos.

Outro desdobramento deste trabalho foi a simulação estocástica de reatores contínuos sob efeito de micromistura completamente segregada, com modo de macromistura qualquer. A técnica de discretização da DTR, aplicada a simulações estocásticas de sistemas de polimerização, possibilitou a obtenção de toda a evolução temporal da microestrutura do material polimérico produzido por reator químico de geometria qualquer. Através desse modelo, foi mostrado, na Seção 5.6, que, caso a difusão não exerça efeito contundente e os efeitos de micromistura possam ser desprezados, existe a possibilidade da obtenção de copolímeros do tipo gradiente em sistemas contínuos, apesar do inevitável aumento do índice de polidispersão e da amplitude da distribuição de composições químicas.

O estudo da caracterização do arranjo das sequências méricas dos sistemas copoliméricos também constitui importante desenvolvimento do trabalho. A proposição de novas formas de caracterização dessa propriedade microestrutural e da justificada maior adequação do tamanho médio de segmento por posição normalizada por segmento, em contraposição a outras propriedades, constitui um avanço na área, apesar das análises dessas proposições teóricas talvez fossem mais bem julgadas a partir do desenvolvimento da caracterização experimental, ainda incipiente para muitos tipos de copolímeros, como aqueles do tipo gradiente.

## 6.2 Sugestões para pesquisas futuras

O desenvolvimento mais imediato que envolve o trabalho é o aumento da aplicabilidade das simulações estocásticas a sistemas reais. Os modelos simulados, pela derivação e utilização do algoritmo de Gillespie, foram todos isotérmicos e com modos extremos de micromistura (sistema de máxima micromistura e de segregação total). Assim, um desenvolvimento possível é a inclusão dos balanços energéticos e dos fenômenos difusivos às simulações estocásticas, para acompanhamento da evolução temporal da microestrutura com mais efeitos importantes dos sistemas poliméricos incluídos ao modelo.

Os modelos de simulação para reatores contínuos aqui apresentados permitem a produção de copolímeros com sequência métrica projetada. Assim, o desenvolvimento de problemas de otimização para a determinação das condições experimentais necessárias para a formação de polímeros com microestrutura projetada são estimulados. Neste prosseguimento, também são estimulados a concepção de novos materiais, como, por exemplo, copolímeros com microestrutura graduada, como mostrado na Figura 6.1, talvez passíveis de obtenção através de copolimerização com tendência a formar copolímeros com distribuição aleatória de meros processada em reator tubular com múltiplas entradas laterais; ou mesmo a produção de copolímeros do tipo multi-blocos, também em reator tubular com múltiplas entradas laterais.

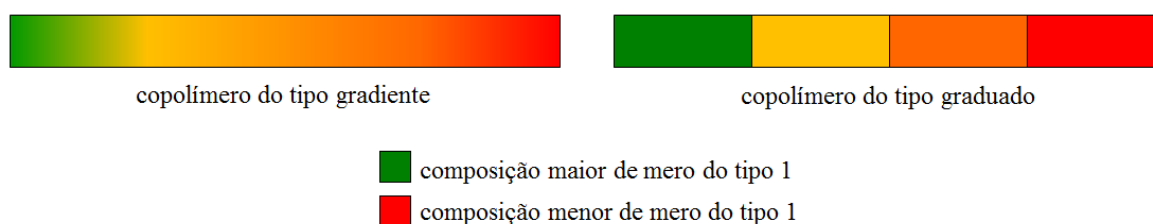


Figura 6.1: Novo tipo de material copolimérico com produção teoricamente possível em reatores contínuos.

O modelo de simulação também é adequado à descrição da evolução temporal da microestrutura dos polímeros com arquitetura complexa de cadeia, como os materiais hiper-ramificados, dendríticos ou em rede. Para isto, devem ser desenvolvidos mecanismos matemáticos de codificação da microestrutura, como o que foi realizado no

presente trabalho, para os copolímeros com cadeias lineares através do uso da Matriz de Estruturas e dos rótulos de cadeias.

Outro possível objeto de estudo se dá por conta da rigidez dinâmica da cinética dos sistemas de polimerização. O fato de existir reações com taxas de reação de ordens de grandeza consideravelmente diferentes pode trazer limitações à realização da simulação, principalmente quando a polimerização apresenta caráter vivo/controlado, em que as reações de captura e soltura do radical polimérico ocorrem com frequência elevada, despendendo grande tempo computacional, comparada a outras reações, sem mudar a microestrutura das cadeias. Estimula-se o desenvolvimento e aplicação de técnicas para simulação estocástica de sistemas rígidos, como apresentado por CAO *et al.* (2005b), para que se possa concentrar os esforços computacionais nas reações mais relevantes para o sistema.

A partir dos reatores CSTR de máxima microestrutura apresentados, pode-se imaginar a obtenção de outros tipos de configuração de reator por arranjos desses reatores em série e em paralelo e pela manipulação de cada uma das vazões. Essa ideia permite o estabelecimento do perfil de temperatura pela simulação de cada CSTR a uma dada temperatura. Alguns fatores desencorajam esse desígnio: um é o fato do conjunto de simulações estocásticas, uma para cada CSTR, não ser independente, o que obriga à realização simultânea de todas elas; outra é a aproximação da ideia aos bem estabelecidos modelos de fluidodinâmica computacional.

Outro importante e possível desenvolvimento é a utilização da técnica para simulação do CSTR de máxima micromistura a processos de polimerização em semibatelada, através do desligamento da corrente efluente do reator e apresentação do método e dos resultados à comunidade científica, pois frequentemente a técnica utilizada para simulação de Gillespie em processos semibatelada é omitida da apresentação dos resultados.

# Anexo 1 – Implementação do algoritmo de Gillespie - OREGONATOR

Neste anexo é mostrada a primeira implementação do algoritmo de Gillespie, onde foi utilizado o mecanismo cinético OREGONATOR (FIELD *et al.*,1972). A Tabela A1.1 abaixo mostra os nomes das variáveis e suas funções no código.

Tabela A1.1: Variáveis do algoritmo de Gillespie aplicado ao OREGONATOR.

Variável	Função	Variável	Função
t	contador de tempo	a0	função de propensão total
tau	armazena o passo temporal de cada etapa	X1, X2, X3, Y1, Y2, Y3, Z1, Z2, Z3	quantidades de cada espécie presente
ro1, r2	contantes cinéticas determinísticas da reação 1 e 2	count	contador para número de reações ocorridas
c1, c2, c3, c4, c5	constantes estocásticas das reações	num_react	numero de reações a serem simuladas
h1, h2, h3, h4, h5	termos de combinação das reações	r1, r2	números aleatórios
a1, a2, a3, a4, a5	funções de propensão das reações	_____	_____

Código:

**PROGRAM** Oregonator

```

! X1 + Y2 --> Y1 , com uma constante cinética c1
! Y1 + Y2 --> Z1 , com uma constante cinética c2
! X2 + Y1 --> 2Y1 + Y3 , com uma constante cinética c3
! 2Y --> Z2 , com uma constante cinética c4
! X3 + Y3 --> Y2 , com uma constante cinética c5

! Condições iniciais, como no paper de Gillespie (1977) no tempo t=t0 :
```

```

!   X1=Y10=500 , X2=Y20=1000, X3=Y30=2000, Z1=Z2=0
!   ro1=2000
!   ro2=50000

USE IFPORT

! Declaração das variáveis      :
IMPLICIT NONE

REAL(8)  :: t, tau, a1, a2, a3, a4, a5, a0, c1, c2, c3, c4, c5
INTEGER  :: h1, h2, h3, h4, h5
REAL(8)  :: r1, r2
INTEGER  :: X1, X2, X3, Y1, Y2, Y3, Z1, Z2, Z3
INTEGER, PARAMETER :: Y10=500, Y20=1000, Y30=2000, Z10=0, Z20=0
INTEGER  :: count, num_react=10**6/2
REAL(8)  :: ro1=2000, ro2=50000, ro1, ro2

! Definições das condições iniciais
t=0
X1=Y10
X2=Y20
X3=Y30
Y1=Y10
Y2=Y20
Y3=Y30
Z1=Z10
Z2=Z20

ro1=ro10
ro2=ro20

! Definição das constantes estocásticas, ver GILLESPIE(1977)
c1=ro1/(X1*Y2)
c2=ro2/(Y1*Y2)
c3=(ro1+ro2)/(Y1*X2)
c4=2*ro1/(Y1**2)
c5=(ro1+ro2)/(Y3*X3)

! Definição dos tempos de combinação
h1=X1*Y2
h2=Y1*Y2
h3=X2*Y1
h4=Y1*(Y1-1)/2
h5=X3*Y3

! Cálculo das funções de propensão
a1=h1*c1
a2=h2*c2
a3=h3*c3
a4=h4*c4
a5=h5*c5

! Função de propensão total
a0=a1+a2+a3+a4+a5

! Abertura de arquivos para armazenamento da evolução de estados
open(10, file='time.txt')
open(20, file='Y1.txt')
open(30, file='Y2.txt')
open(40, file='Y3.txt')
open(50, file='Z1.txt')
open(60, file='Z2.txt')

WRITE(10,*) t
WRITE(20,*) Y1
WRITE(30,*) Y2
WRITE(40,*) Y3
WRITE(50,*) Z1
WRITE(60,*) Z2

! Iniciação do gerador de números aleatórios:
CALL seed(time())
r1=rand(1)

! Início da simulação da evolução temporal:
DO count=1,num_react

```

```

r1=rand(0)
r2=rand(0)

! Determinação de tau e atualização temporal
tau=1/a0*DLOG(1/r1)
t=t+tau

! Determinação de mi:
IF (r2*a0<a1) THEN ! Reação 1 ocorre
! Atualização das quantidades
Y2=Y2-1
Y1=Y1+1

! Atualização dos termos de combinação e das funções de propensão
h1=X1*Y2
h2=Y1*Y2
h3=X2*Y1
h4=Y1*(Y1-1)/2
a1=h1*c1
a2=h2*c2
a3=h3*c3
a4=h4*c4
a0=a1+a2+a3+a4+a5
ELSEIF (r2*a0<a1+a2) THEN ! Reação 2 ocorre
Y1=Y1-1
Y2=Y2-1
Z1=Z1+1

h1=X1*Y2
h2=Y1*Y2
h3=X2*Y1
h4=Y1*(Y1-1)/2
a1=h1*c1
a2=h2*c2
a3=h3*c3
a4=h4*c4
a0=a1+a2+a3+a4+a5
ELSEIF (r2*a0<a1+a2+a3) THEN ! Reação 3 ocorre
Y1=Y1+1
Y3=Y3+1

h2=Y1*Y2
h3=X2*Y1
h4=Y1*(Y1-1)/2
h5=X3*Y3
a2=h2*c2
a3=h3*c3
a4=h4*c4
a5=h5*c5
a0=a1+a2+a3+a4+a5
ELSEIF (r2*a0<a1+a2+a3+a4) THEN ! Reação 4 ocorre
Y1=Y1-2
Z2=Z2+1

h2=Y1*Y2
h3=X2*Y1
h4=Y1*(Y1-1)/2
a2=h2*c2
a3=h3*c3
a4=h4*c4
a0=a1+a2+a3+a4+a5
ELSE ! Reação 5 ocorre
Y3=Y3-1
Y2=Y2+1

h1=X1*Y2
h2=Y1*Y2
h5=X3*Y3
a1=h1*c1
a2=h2*c2
a5=h5*c5
a0=a1+a2+a3+a4+a5
END IF

! Escrita dos resultado:
WRITE (10,*) t

```



```
        WRITE (20,*) Y1
        WRITE (30,*) Y2
        WRITE (40,*) Y3
        WRITE (50,*) Z1
        WRITE (60,*) Z2
    END DO

! Fechamento dos arquivos
CLOSE (10)
CLOSE (20)
CLOSE (30)
CLOSE (40)
CLOSE (50)
CLOSE (60)

END PROGRAM Oregonator
```

# Anexo 2 – Fragmento do algoritmo de Gillespie aplicado a uma copolimerização radicalar controlada

Este anexo mostra detalhadamente, em linguagem FORTRAN90, o *looping* do algoritmo de Gillespie aplicado a uma polimerização radicalar controlada, onde podem ser vistos todos os processos para armazenamento das informações sobre a sequência métrica das cadeias. A Tabela A2.1 abaixo lista as variáveis utilizadas no código e suas funções.

Tabela A2.1: Variáveis do algoritmo de Gillespie aplicado a uma polimerização radicalar controlada.

Variável	Função	Variável	Função
t	contador de tempo	tau	armazena o passo temporal de cada etapa
rnd1, rnd2	números aleatórios para escolha de evento e passo temporal	count_aux, count_aux2	números aleatórios para seleção de cadeias
t_simul	tempo de simulação	I, R, X	quantidades de moléculas de iniciador, radicais não poliméricos e de agente de captura
M1, M2	quantidades de cada tipo de monômero	Alive1, Alive2, Dormant1, Dormant2, Dead1, Dead2	quantidades de cada tipo de cadeia
label_count, Dead	contadores para rotulagem	label_P1, label_P2, label_D1, label_D2, label_L1, label_L2	vetores de identificação para cada tipo de cadeia
label_aux	vetor para auxílio na escrita	num_blocks, num_blocks_dead	quantidade de segmentos das cadeias vivas e dormente e mortas
CopoM, DeadM	matriz de estruturas para as matrizes vivas e dormente e mortas	Pinv	vetor para auxiliar a escrita das terminações por combinação

## Código:

```

! O mecanismo cinético da copolimerização pode contemplar as seguintes etapas
!
!   kd
!   I ----> 2 R
!           k1
!   R + M1 ----> P(1,0)           INICIAÇÃO
!           k2
!   R + M2 ----> Q(0,1)
!
!-----
!           kp11
!   P(i,j) + M1 ----> P(i+1,j)
!           kp12
!   P(i,j) + M2 ----> Q(i,j+1)
!           kp21
!   Q(i,j) + M1 ----> P(i+1,j)   PROPAGAÇÃO
!           kp22
!   Q(i,j) + M2 ----> Q(i,j+1)
!
!-----
!           kcap1/kuncap1
!   P(i,j) + X <----> Z(i,j)     CAPTURA E DESCAPTURA
!           kcap2/kuncap2       DO RADICAL
!   Q(i,j) + X <----> W(i,j)
!
!-----
!           ktr11
!   P(i,j) + M1 ----> L(i,j) + P(1,0)
!           ktr12
!   P(i,j) + M2 ----> L(i,j) + Q(0,1)
!           ktr21
!   Q(i,j) + M1 ----> L(i,j) + P(1,0)   TRANSFERÊNCIA PARA
!           ktr22
!   Q(i,j) + M2 ----> L(i,j) + Q(0,1)   O MONOMERO
!
!-----
!           ktc11
!   P(i,j) + P(m,n) ----> L(i+m,j+n)
!           ktc12
!   P(i,j) + Q(m,n) ----> L(i+m,j+n)   TERMINAÇÃO POR
!           ktc22
!   Q(i,j) + Q(m,n) ----> L(i+m,j+n)   COMBINAÇÃO
!
!-----
!           ktd11
!   P(i,j) + P(m,n) ----> L(i,j) + L(m,n)
!           ktd12
!   P(i,j) + Q(m,n) ----> L(i,j) + L(m,n)   TERMINAÇÃO POR
!           ktd22
!   Q(i,j) + Q(m,n) ----> L(i,j) + L(m,n)   DESPROPORCIONAMENTO
!
!-----
(...)

DO WHILE (t<t_simul)

! geração de números aleatórios
rnd1=rand(0)
rnd2=rand(0)
tau=1/a0*DLOG(1/rnd1) ! determinação do avanço temporal

! Determinação de qual reação ocorreu:
IF (rnd2*a0<ad) THEN ! dissocie uma molécula de iniciaDOr
I=I-1 ! atualização das quantidades
R=R+2

hd=I ! atualização dos termos de combinação
h1=R*M1
h2=R*M2
ad=hd*cd ! atualização das funções de propensão
a1=h1*c1
a2=h2*c2
ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1)) THEN ! forme uma cadeia P de tamanho 1
R=R-1
M1=M1-1
Alive1=Alive1+1

```

```

labelcount=labelcount+1      ! gerador de rótulos

CopoM(labelcount,1)=1

IF (Alive1==1) THEN
  label_P1(1)=labelcount
ELSE
  ALLOCATE (label_aux(Alive1-1))
  label_aux=label_P1
  DEALLOCATE (label_P1)
  ALLOCATE (label_P1(Alive1))
  label_P1=label_aux
  label_P1(Alive1)=labelcount !rotulação da cadeia gerada
  DEALLOCATE (label_aux)
END IF

num_blocks(labelcount)=1    ! atualização do vetor de quantidade de segmentos

h1=R*M1
h2=R*M2
hp11=Alive1*M1
hp12=Alive1*M2
hp21=Alive2*M1
hcap1=Alive1*X
htr11=Alive1*M1
htr12=Alive1*M2
htr21=Alive2*M1
htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
htc12=Alive1*Alive2
htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
a1=h1*c1
a2=h2*c2
ap11=hp11*cp11
ap12=hp12*cp12
ap21=hp21*cp21
acap1=hcap1*ccap1
atr11=htr11*ctr11
atr12=htr12*ctr12
atr21=htr21*ctr21
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12

ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2)) THEN    ! forme uma cadeia Q de tamanho 1
  R=R-1
  M2=M2-1
  Alive2=Alive2+1

  labelcount=labelcount+1

  CopoM(labelcount,1)=1

  IF (Alive2==1) THEN
    label_P2(1)=labelcount
  ELSE
    ALLOCATE (label_aux(Alive2-1))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE (label_P2)
    ALLOCATE (label_P2(Alive2))
    label_P2=label_aux
    label_P2(Alive2)=labelcount
    DEALLOCATE (label_aux)
  END IF

  num_blocks(labelcount)=1

  h1=R*M1
  h2=R*M2
  hp12=Alive1*M2
  hp21=Alive2*M1
  hp22=Alive2*M2
  hcap2=Alive2*X
  htr12=Alive1*M2
  htr21=Alive2*M1

```

```

htr22=Alive2*M2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
a1=h1*c1
a2=h2*c2
ap12=hp12*cp12
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap2=hcacp2*ccap2
atr12=htr12*ctr12
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22

ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11)) THEN      ! adicione M1 à uma cadeia P
M1=M1-1

count_aux=rand(0)*Alive1+1      ! determinação de qual cadeia sofreu propagação

! Atualização da matriz de estruturas

CopoM(label_P1(count_aux),num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),num
_blocks(label_P1(count_aux)))+1

h1=R*M1
hp11=Alive1*M1
hp21=Alive2*M1
htr11=Alive1*M1
htr21=Alive2*M1
a1=h1*c1
ap11=hp11*cp11
ap21=hp21*cp21
atr11=htr11*ctr11
atr21=htr21*ctr21

ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12)) THEN      ! adicione M2 à uma cadeia P
M2=M2-1

count_aux=rand(0)*Alive1+1

! atualização da quantidade de segmentos
num_blocks(label_P1(count_aux))=num_blocks(label_P1(count_aux))+1

! Atualização da matriz de estruturas
CopoM(label_P1(count_aux),num_blocks(label_P1(count_aux)))=1

Alive1=Alive1-1
Alive2=Alive2+1

IF (Alive2==1) THEN
label_P2(1)=label_P1(count_aux)
ELSE
ALLOCATE(label_aux(Alive2-1))
label_aux=label_P2
DEALLOCATE(label_P2)
ALLOCATE(label_P2(Alive2))
label_P2=label_aux
label_P2(Alive2)=label_P1(count_aux)
DEALLOCATE(label_aux)
END IF

IF (Alive1==0) THEN      ! transferência de grupo P1->P2
label_P1=0
ELSE
ALLOCATE(label_aux(Alive1+1))
label_aux=label_P1
DEALLOCATE(label_P1)
ALLOCATE(label_P1(Alive1))
DO n=1,count_aux-1
label_P1(n)=label_aux(n)
END DO
DO n=count_aux+1,Alive1+1

```

```

        label_P1(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF

h2=R*M2
hp11=Alive1*M1
hp12=Alive1*M2
hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap1=Alive1*X
hcap2=Alive2*X
htr11=Alive1*M1
htr12=Alive1*M2
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
a2=h2*c2
ap11=hp11*cp11
ap12=hp12*cp12
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap1=hcap1*ccap1
acap2=hcap2*ccap2
atr11=htr11*ctr11
atr12=htr12*ctr12
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22

ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21)) THEN ! adicione M1 à uma cadeia Q
    M1=M1-1

    count_aux=rand(0)*Alive2+1

    num_blocks(label_P2(count_aux))=num_blocks(label_P2(count_aux))+1

    CopoM(label_P2(count_aux),num_blocks(label_P2(count_aux)))=1

    Alive2=Alive2-1
    Alive1=Alive1+1

    IF (Alive1==1) THEN
        label_P1(1)=label_P2(count_aux)
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Alive1-1))
        label_aux=label_P1
        DEALLOCATE(label_P1)
        ALLOCATE(label_P1(Alive1))
        label_P1=label_aux
        label_P1(Alive1)=label_P2(count_aux)
        DEALLOCATE(label_aux)
    END IF

    IF (Alive2==0) THEN
        label_P2=0
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Alive2+1))
        label_aux=label_P2
        DEALLOCATE(label_P2)
        ALLOCATE(label_P2(Alive2))
        DO n=1,count_aux-1
            label_P2(n)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux+1,Alive2+1
            label_P2(n-1)=label_aux(n)
        END DO
    END IF

```

```

        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

    h1=R*M1
    hp11=Alive1*M1
    hp12=Alive1*M2
    hp21=Alive2*M1
    hp22=Alive2*M2
    hcap1=Alive1*X
    hcap2=Alive2*X
    htr11=Alive1*M1
    htr12=Alive1*M2
    htr21=Alive2*M1
    htr22=Alive2*M2
    htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htc12=Alive1*Alive2
    htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
    htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htd12=Alive1*Alive2
    htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
    a1=h1*c1
    ap11=hp11*cp11
    ap12=hp12*cp12
    ap21=hp21*cp21
    ap22=hp22*cp22
    acap1=hcap1*ccap1
    acap2=hcap2*ccap2
    atr11=htr11*ctrl1
    atr12=htr12*ctrl2
    atr21=htr21*ctrl2
    atr22=htr22*ctrl2
    atc11=htc11*ctc11
    atc12=htc12*ctc12
    atc22=htc22*ctc22
    atd11=htd11*ctd11
    atd12=htd12*ctd12
    atd22=htd22*ctd22

    ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22)) THEN ! adicione M2 à uma cadeia Q
        M2=M2-1

        count_aux=rand(0)*Alive2+1

CopoM(label_P2(count_aux),num_blocks(label_P2(count_aux)))=CopoM(label_P2(count_aux),num
_blocks(label_P2(count_aux)))+1

    h2=R*M2
    hp12=Alive1*M2
    hp22=Alive2*M2
    htr12=Alive1*M2
    htr22=Alive2*M2
    a2=h2*c2
    ap12=hp12*cp12
    ap22=hp22*cp22
    atr12=htr12*ctrl2
    atr22=htr22*ctrl2

    ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1)) THEN ! capture um radical de
uma cadeia P
        X=X-1

        count_aux=rand(0)*Alive1+1

        Alive1=Alive1-1
        Dormant1=Dormant1+1

    IF (Dormant1==1) THEN
        label_D1(1)=label_P1(count_aux)
    ELSE
        ALLOCATE (label_aux(Dormant1-1))
        label_aux=label_D1
        DEALLOCATE (label_D1)
        ALLOCATE (label_D1(Dormant1))
        label_D1=label_aux
        label_D1(Dormant1)=label_P1(count_aux)
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

```

```

END IF

IF (Alive1==0) THEN
  label_P1=0
ELSE
  ALLOCATE (label_aux (Alive1+1))
  label_aux=label_P1
  DEALLOCATE (label_P1)
  ALLOCATE (label_P1 (Alive1))
  DO n=1, count_aux-1
    label_P1(n)=label_aux(n)
  END DO
  DO n=count_aux+1, Alive1+1
    label_P1(n-1)=label_aux(n)
  END DO
  DEALLOCATE (label_aux)
END IF

hp11=Alive1*M1
hp12=Alive1*M2
hcap1=Alive1*X
huncap1=Dormant1
hcap2=Alive2*X
htr11=Alive1*M1
htr12=Alive1*M2
htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
htc12=Alive1*Alive2
htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
ap11=hp11*cp11
ap12=hp12*cp12
acap1=hcap1*ccap1
auncap1=huncap1*cuncap1
acap2=hcap2*ccap2
atr11=htr11*ctrl1
atr12=htr12*ctrl2
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12
ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1)) THEN ! descapture
um radical de uma cadeia dormente Z
  X=X+1

  count_aux=rand(0)*Dormant1+1

  Alive1=Alive1+1
  Dormant1=Dormant1-1

  IF (Alive1==1) THEN
    label_P1(1)=label_D1(count_aux)
  ELSE
    ALLOCATE (label_aux (Alive1-1))
    label_aux=label_P1
    DEALLOCATE (label_P1)
    ALLOCATE (label_P1 (Alive1))
    label_P1=label_aux
    label_P1 (Alive1)=label_D1 (count_aux)
    DEALLOCATE (label_aux)
  END IF

  IF (Dormant1==0) THEN
    label_D1=0
  ELSE
    ALLOCATE (label_aux (Dormant1+1))
    label_aux=label_D1
    DEALLOCATE (label_D1)
    ALLOCATE (label_D1 (Dormant1))
    DO n=1, count_aux-1
      label_D1(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1, Dormant1+1
      label_D1(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE (label_aux)
  END IF

```



```

hp11=Alive1*M1
hp12=Alive1*M2
hcap1=Alive1*X
huncap1=Dormant1
hcap2=Alive2*X
htr11=Alive1*M1
htr12=Alive1*M2
htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
htc12=Alive1*Alive2
htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
ap11=hp11*cp11
ap12=hp12*cp12
acap1=hcap1*ccap1
auncap1=huncap1*cuncap1
acap2=hcap2*ccap2
atr11=htr11*ctr11
atr12=htr12*ctr12
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12
ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2)) THEN      !
capture um radical de uma cadeia Q
X=X-1

count_aux=rand(0)*Alive2+1

Alive2=Alive2-1
Dormant2=Dormant2+1

IF (Dormant2==1) THEN
    label_D2(1)=label_P2(count_aux)
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Dormant2-1))
    label_aux=label_D2
    DEALLOCATE(label_D2)
    ALLOCATE(label_D2(Dormant2))
    label_D2=label_aux
    label_D2(Dormant2)=label_P2(count_aux)
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF

IF (Alive2==0) THEN
    label_P2=0
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Alive2+1))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE(label_P2)
    ALLOCATE(label_P2(Alive2))
    DO n=1,count_aux-1
        label_P2(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1, Alive2+1
        label_P2(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF

hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap1=Alive1*X
hcap2=Alive2*X
huncap2=Dormant2
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap1=hcap1*ccap1
acap2=hcap2*ccap2
auncap2=huncap2*cuncap2
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22

```

```

atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22
ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2)) THEN
! descapture um radical de uma cadeia DOrmente W
X=X+1

count_aux=rand(0)*Dormant2+1

Alive2=Alive2+1
Dormant2=Dormant2-1

IF (Alive2==1) THEN
label_P2(1)=label_D2(count_aux)
ELSE
ALLOCATE (label_aux(Alive2-1))
label_aux=label_P2
DEALLOCATE (label_P2)
ALLOCATE (label_P2(Alive2))
label_P2=label_aux
label_P2(Alive2)=label_D2(count_aux)
DEALLOCATE (label_aux)
END IF

IF (Dormant2==0) THEN
label_D2=0
ELSE
ALLOCATE (label_aux(Dormant2+1))
label_aux=label_D2
DEALLOCATE (label_D2)
ALLOCATE (label_D2(Dormant2))
DO n=1, count_aux-1
label_D2(n)=label_aux(n)
END DO
DO n=count_aux+1, Dormant2+1
label_D2(n-1)=label_aux(n)
END DO
DEALLOCATE (label_aux)
END IF

hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap1=Alive1*X
hcap2=Alive2*X
huncap2=Dormant2
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap1=hcap1*ccap1
acap2=hcap2*ccap2
auncap2=huncap2*cuncap2
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22
ELSEIF (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11))
THEN
! transfira para o monômero (11)
M1=M1-1
Dead=Dead+1 ! gerador de rótulos para as cadeias mortas
Dead1=Dead+1

count_aux=rand(0)*Alive1+1

num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P1(count_aux)) ! escrita do número de
segmentos da cadeia morta

! escrita da informação da sequencia métrica na matriz de estruturas das cadeias
mortas

```

```
DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),1:num_blocks(label_P1(count_aux)))
```

```
num_blocks(label_P1(count_aux))=1
CopoM(label_P1(count_aux),:)=0
CopoM(label_P1(count_aux),1)=1
```

```
IF (DEAD1==1) THEN
    label_L1(Dead1)=Dead
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Dead1-1))
    label_aux=label_L1
    DEALLOCATE(label_L1)
    ALLOCATE(label_aux(Dead1))
    label_L1=label_aux
    label_L1(Dead1)=Dead ! rotulação da cadeia morta
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF
```

```
h1=R*M1
hp11=Alive1*M1
hp21=Alive2*M1
htr11=Alive1*M1
htr21=Alive2*M1
a1=h1*c1
ap11=hp11*cp11
ap21=hp21*cp21
atr11=htr11*ctr11
atr21=htr21*ctr21
```

```
ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12)) THEN
! transfira para o monômero (12)
M2=M2-1
Dead=Dead+1
Dead1=Dead1+1
```

```
count_aux=rand(0)*Alive1+1
```

```
num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P1(count_aux))
```

```
DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),1:num_blocks(label_P1(count_aux)))
```

```
Alive1=Alive1-1
Alive2=Alive2+1
```

```
num_blocks(label_P1(count_aux))=1
CopoM(label_P1(count_aux),:)=0
CopoM(label_P1(count_aux),1)=1
```

```
IF (Alive2==1) THEN
    label_P2(1)=label_P1(count_aux)
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Alive2-1))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE(label_P2)
    ALLOCATE(label_P2(Alive2))
    label_P2=label_aux
    label_P2(Alive2)=label_P1(count_aux)
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF
```

```
IF (Alive1==0) THEN
    label_P1=0
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Alive1+1))
    label_aux=label_P1
    DEALLOCATE(label_P1)
    ALLOCATE(label_P1(Alive1))
    DO n=1,count_aux-1
        label_P1(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1,Alive1+1
        label_P1(n-1)=label_aux(n)
    END DO
```

```

        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

    ALLOCATE (label_aux (Dead1-1))
    label_aux=label_L1
    DEALLOCATE (label_L1)
    ALLOCATE (label_L1 (Dead1))
    label_L1=label_aux
    label_L1 (Dead1)=Dead
    DEALLOCATE (label_aux)

    h2=R*M2
    hp11=Alive1*M1
    hp12=Alive1*M2
    hp21=Alive2*M1
    hp22=Alive2*M2
    hcap1=Alive1*X
    hcap2=Alive2*X
    htr11=Alive1*M1
    htr12=Alive1*M2
    htr21=Alive2*M1
    htr22=Alive2*M2
    htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htc12=Alive1*Alive2
    htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
    htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htd12=Alive1*Alive2
    htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
    a2=h2*c2
    ap11=hp11*cp11
    ap12=hp12*cp12
    ap21=hp21*cp21
    ap22=hp22*cp22
    acap1=hcap1*ccap1
    acap2=hcap2*ccap2
    atr11=htr11*ctr11
    atr12=htr12*ctr12
    atr21=htr21*ctr21
    atr22=htr22*ctr22
    atc11=htc11*ctc11
    atc12=htc12*ctc12
    atc22=htc22*ctc22
    atd11=htd11*ctd11
    atd12=htd12*ctd12
    atd22=htd22*ctd22

    ELSEIF
    (rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21))
    THEN
        ! transfira para o monômero (21)
        M1=M1-1
        Dead=Dead+1
        Dead2=Dead2+1
        count_aux=rand(0)*Alive2+1

        num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P2(count_aux))

        DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P2(count_aux)))=CopoM(label_P2(count_aux),1:num_blocks(label_P2(count_aux)))

        Alive1=Alive1+1
        Alive2=Alive2-1

        num_blocks(label_P2(count_aux))=1
        CopoM(label_P2(count_aux),:)=0
        CopoM(label_P2(count_aux),1)=1

    IF (Alive1==1) THEN
        label_P1(1)=label_P2(count_aux)
    ELSE
        ALLOCATE (label_aux(Alive1-1))
        label_aux=label_P1
        DEALLOCATE (label_P1)
        ALLOCATE (label_P1(Alive1))
        label_P1=label_aux
        label_P1(Alive1)=label_P2(count_aux)
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

```

```

IF (Alive2==0) THEN
    label_P2=0
ELSE
    ALLOCATE (label_aux(Alive2+1))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE (label_P2)
    ALLOCATE (label_P2(Alive2))
    DO n=1,count_aux-1
        label_P2(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1,Alive2+1
        label_P2(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE (label_aux)
END IF

DEALLOCATE (label_aux)
ALLOCATE (label_aux(Dead2-1))
label_aux=label_L2
DEALLOCATE (label_L2)
ALLOCATE (label_L2(Dead2))
label_L2=label_aux
label_L2(Dead2)=Dead

h1=R*M1
hp11=Alive1*M1
hp12=Alive1*M2
hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap1=Alive1*X
hcap2=Alive2*X
htr11=Alive1*M1
htr12=Alive1*M2
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
a1=h1*c1
ap11=hp11*cp11
ap12=hp12*cp12
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap1=hcap1*ccap1
acap2=hcap2*ccap2
atr11=htr11*ctr11
atr12=htr12*ctr12
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22

ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr
22)) THEN      ! transfira para o monômero (22)
    M2=M2-1
    Dead=Dead+1
    Dead2=Dead2+1

    count_aux=rand(0)*Alive2+1

    num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P2(count_aux))

    DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P2(count_aux)))=CopoM(label_P2(count_aux),1:num_blocks(lab
el_P2(count_aux)))

    num_blocks(label_P2(count_aux))=1
    CopoM(label_P2(count_aux),:)=0
    CopoM(label_P2(count_aux),1)=1

```

```

DEALLOCATE(label_aux)
ALLOCATE(label_aux(Dead2-1))
label_aux=label_L2
DEALLOCATE(label_L2)
ALLOCATE(label_L2(Dead2))
label_L2=label_aux
label_L2(Dead2)=Dead

h2=R*M2
hp12=Alive1*M2
hp22=Alive2*M2
htr12=Alive1*M2
htr22=Alive2*M2
a2=h2*c2
ap12=hp12*cp12
ap22=hp22*cp22
atr12=htr12*ctr12
atr22=htr22*ctr22

ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr
22+atc11)) THEN ! termine por combinação (11)

Dead=Dead+1

count_aux=rand(0)*Alive1+1
count_aux2=rand(0)*Alive1+1
DO WHILE (count_aux==count_aux2)
count_aux2=rand(0)*Alive1+1
END DO
IF (count_aux>count_aux2) THEN
count_aux3=count_aux
count_aux=count_aux2
count_aux2=count_aux3
END IF

Alive1=Alive1-2

num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P1(count_aux))+num_blocks(label_P1(count_aux2))-1

! montagem da estrutura da cadeia morta
IF (MOD(num_blocks_dead(Dead),2) == 0) THEN
Dead2=Dead+1

IF (Dead2==1) THEN
label_L2(Dead2)=Dead
ELSE
ALLOCATE(label_aux(Dead2-1))
label_aux=label_L2
DEALLOCATE(label_L2)
ALLOCATE(label_L2(Dead2))
label_L2=label_aux
label_L2(Dead2)=Dead
DEALLOCATE(label_aux)
END IF

ELSE
Dead1=Dead1+1

IF (Dead1==1) THEN
label_L1(Dead1)=Dead
ELSE
ALLOCATE(label_aux(Dead1-1))
label_aux=label_L1
DEALLOCATE(label_L1)
ALLOCATE(label_L1(Dead1))
label_L1=label_aux
label_L1(Dead1)=Dead
DEALLOCATE(label_aux)
END IF

END IF

ALLOCATE(Pinv(num_blocks(label_P1(count_aux2))))
DO n=1,num_blocks(label_P1(count_aux2))

```

```

        Pinv(n)=CopoM(label_P1(count_aux2),num_blocks(label_P1(count_aux2))+1-n)
    END DO
    DeadM(Dead,1:(num_blocks(label_P1(count_aux))-
1))=CopoM(label_P1(count_aux),1:(num_blocks(label_P1(count_aux))-1))

DeadM(Dead,num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),num_blocks(label_P
1(count_aux)))+Pinv(1)

DeadM(Dead,(num_blocks(label_P1(count_aux))+1):(num_blocks(label_P1(count_aux))+num_bloc
ks(label_P1(count_aux2))-1))=Pinv(2:)
    DEALLOCATE(Pinv)

    IF (Alive1==0) THEN
        DEALLOCATE(label_P1)
        ALLOCATE(label_P1(1))
        label_P1=0
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Alive1+2))
        label_aux=label_P1
        DEALLOCATE(label_P1)
        ALLOCATE(label_P1(Alive1))
        DO n=1,count_aux-1
            label_P1(n)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux+1, count_aux2-1
            label_P1(n-1)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux2+1,Alive1+2
            label_P1(n-2)=label_aux(n)
        END DO
        DEALLOCATE(label_aux)
    END IF

    hp11=Alive1*M1
    hp12=Alive1*M2
    hcap1=Alive1*X
    htr11=Alive1*M1
    htr12=Alive1*M2
    htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htc12=Alive1*Alive2
    htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htd12=Alive1*Alive2
    ap11=hp11*cp11
    ap12=hp12*cp12
    acap1=hcap1*ccap1
    atr11=htr11*ctr11
    atr12=htr12*ctr12
    atc11=htc11*ctc11
    atc12=htc12*ctc12
    atd11=htd11*ctd11
    atd12=htd12*ctd12

    ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr
22+atc11+atc12)) THEN ! termine por combinação (12)

        Dead=Dead+1

        count_aux=rand(0)*Alive1+1
        count_aux2=rand(0)*Alive2+1

        Alive1=Alive1-1
        Alive2=Alive2-1

num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P1(count_aux))+num_blocks(label_P2(count_aux2))

    IF (MOD(num_blocks_dead(Dead),2)== 0 ) THEN ! PAR!
        Dead2=Dead+1

        IF (Dead2==1) THEN
            label_L2(Dead2)=Dead
        ELSE
            ALLOCATE(label_aux(Dead2-1))
            label_aux=label_L2

```

```

        DEALLOCATE (label_L2)
        ALLOCATE (label_L2(Dead2))
        label_L2=label_aux
        label_L2(Dead2)=Dead
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

ELSE
    Dead1=Dead1+1

    IF (Dead1==1) THEN
        label_L1(Dead1)=Dead
    ELSE
        ALLOCATE (label_aux(Dead1-1))
        label_aux=label_L1
        DEALLOCATE (label_L1)
        ALLOCATE (label_L1(Dead1))
        label_L1=label_aux
        label_L1(Dead1)=Dead
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

END IF

ALLOCATE (Pinv(num_blocks(label_P2(count_aux2))))
DO n=1,num_blocks(label_P2(count_aux2))
    Pinv(n)=CopoM(label_P2(count_aux2),num_blocks(label_P2(count_aux2))+1-n)
END DO

DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),1:num_blocks(label_P1(count_aux)))

DeadM(Dead,(num_blocks(label_P1(count_aux))+1):(num_blocks(label_P1(count_aux))+num_blocks(label_P2(count_aux2))))=Pinv
DEALLOCATE (Pinv)

IF (Alive1==0 .OR. Alive2==0) THEN
    IF (Alive1==0 .AND. Alive2==0) THEN
        label_P1=0
        label_P2=0
    ELSEIF (Alive1==0) THEN
        label_P1=0
        ALLOCATE (label_aux(Alive2+1))
        label_aux=label_P2
        DEALLOCATE (label_P2)
        ALLOCATE (label_P2(Alive2))
        DO n=1, count_aux2-1
            label_P2(n)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux2+1,Alive2+1
            label_P2(n-1)=label_aux(n)
        END DO
        DEALLOCATE (label_aux)
    ELSE
        label_P2=0
        ALLOCATE (label_aux(Alive1+1))
        label_aux=label_P1
        DEALLOCATE (label_P1)
        ALLOCATE (label_P1(Alive1))
        DO n=1, count_aux-1
            label_P1(n)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux+1,Alive1+1
            label_P1(n-1)=label_aux(n)
        END DO
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF
ELSE
    ALLOCATE (label_aux(Alive1+1), label_aux2(Alive2+1))
    label_aux=label_P1
    label_aux2=label_P2
    DEALLOCATE (label_P1, label_P2)
    ALLOCATE (label_P1(Alive1), label_P2(Alive2))
    DO n=1, count_aux-1
        label_P1(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1,Alive1+1

```



```

        label_P1(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=1, count_aux2-1
        label_P2(n)=label_aux2(n)
    END DO
    DO n=count_aux2+1, Alive2+1
        label_P2(n-1)=label_aux2(n)
    END DO
    DEALLOCATE(label_aux, label_aux2)
END IF

hp11=Alive1*M1
hp12=Alive1*M2
hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap1=Alive1*X
hcap2=Alive2*X
htr11=Alive1*M1
htr12=Alive1*M2
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
ap11=hp11*cp11
ap12=hp12*cp12
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap1=hcap1*ccap1
acap2=hcap2*ccap2
atr11=htr11*ctr11
atr12=htr12*ctr12
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22

ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr
22+atc11+atc12+atc22)) THEN      ! termine por combinação (22)

    Dead=Dead+1

    count_aux=rand(0)*Alive2+1
    count_aux2=rand(0)*Alive2+1
    DO WHILE (count_aux==count_aux2)
        count_aux2=rand(0)*Alive2+1
    END DO
    IF (count_aux>count_aux2) THEN
        count_aux3=count_aux
        count_aux=count_aux2
        count_aux2=count_aux3
    END IF

    Alive2=Alive2-2

num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P2(count_aux))+num_blocks(label_P2(count_aux2))-1

    IF (MOD(num_blocks_dead(Dead),2)== 0 ) THEN
        Dead1=Dead+1

        IF (Dead1==1) THEN
            label_L1(Dead1)=Dead

        ELSE
            ALLOCATE(label_aux(Dead1-1))
            label_aux=label_L1
            DEALLOCATE(label_L1)
            ALLOCATE(label_L1(Dead1))

```

```

        label_L1=label_aux
        label_L1(Dead1)=Dead
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

ELSE
    Dead2=Dead2+1

    IF (Dead2==1) THEN
        label_L2(Dead2)=Dead
    ELSE
        ALLOCATE (label_aux(Dead2-1))
        label_aux=label_L2
        DEALLOCATE (label_L2)
        ALLOCATE (label_L2(Dead2))
        label_L2=label_aux
        label_L2(Dead2)=Dead
        DEALLOCATE (label_aux)
    END IF

END IF

ALLOCATE (Pinv(num_blocks(label_P2(count_aux2))))
DO n=1,num_blocks(label_P2(count_aux2))
    Pinv(n)=CopoM(label_P2(count_aux2),num_blocks(label_P2(count_aux2))+1-n)
END DO
DeadM(Dead,1:(num_blocks(label_P2(count_aux))-
1))=CopoM(label_P2(count_aux),1:(num_blocks(label_P2(count_aux))-1))

DeadM(Dead,num_blocks(label_P2(count_aux))=CopoM(label_P2(count_aux),num_blocks(label_P
2(count_aux))+Pinv(1))

DeadM(Dead,(num_blocks(label_P2(count_aux))+1):(num_blocks(label_P2(count_aux))+num_bloc
ks(label_P2(count_aux2))-1))=Pinv(2:)
DEALLOCATE (Pinv)

IF (Alive2==0) THEN
    DEALLOCATE (label_P2)
    ALLOCATE (label_P2(1))
    label_P2=0
ELSE
    ALLOCATE (label_aux(Alive2+2))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE (label_P2)
    ALLOCATE (label_P2(Alive2))
    DO n=1,count_aux-1
        label_P2(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1, count_aux2-1
        label_P2(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux2+1,Alive2+2
        label_P2(n-2)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE (label_aux)
END IF

hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap2=Alive2*X
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap2=hcap2*ccap2
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22

```

```

ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr
22+atc11+atc12+atc22+atd11)) THEN ! termine por desproporcionamiento (11)
    Dead=Dead+2
    Dead1=Dead1+2

    count_aux=rand(0)*Alive1+1
    count_aux2=rand(0)*Alive1+1
    DO WHILE (count_aux==count_aux2)
        count_aux2=rand(0)*Alive1+1
    END DO

    IF (count_aux>count_aux2) THEN
        count_aux3=count_aux
        count_aux=count_aux2
        count_aux2=count_aux3
    END IF

    Alive1=Alive1-2

    num_blocks_dead(Dead-1)=num_blocks(label_P1(count_aux))
    num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P1(count_aux2))

    DeadM(Dead-
1,1:num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),1:num_blocks(label_P1(cou
nt_aux)))

    DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P1(count_aux2)))=CopoM(label_P1(count_aux2),1:num_blocks(1
abel_P1(count_aux2)))

    IF (Alive1==0) THEN
        DEALLOCATE(label_P1)
        ALLOCATE(label_P1(1))
        label_P1=0
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Alive1+2))
        label_aux=label_P1
        DEALLOCATE(label_P1)
        ALLOCATE(label_P1(Alive1))
        DO n=1,count_aux-1
            label_P1(n)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux+1, count_aux2-1
            label_P1(n-1)=label_aux(n)
        END DO
        DO n=count_aux2+1,Alive1+2
            label_P1(n-2)=label_aux(n)
        END DO
        DEALLOCATE(label_aux)
    END IF

    IF (Dead1==2) THEN
        DEALLOCATE(label_L1)
        ALLOCATE(label_L1(Dead1))
        label_L1(Dead1-1)=Dead-1
        label_L1(Dead1)=Dead
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Dead1-2))
        label_aux=label_L1
        DEALLOCATE(label_L1)
        ALLOCATE(label_L1(Dead1))
        label_L1=label_aux
        label_L1(Dead1-1)=Dead-1
        label_L1(Dead1)=Dead
        DEALLOCATE(label_aux)
    END IF

    hp11=Alive1*M1
    hp12=Alive1*M2
    hcap1=Alive1*X
    htr11=Alive1*M1
    htr12=Alive1*M2
    htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htc12=Alive1*Alive2
    htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htd12=Alive1*Alive2
    ap11=hp11*cp11

```

```

ap12=hp12*cp12
acap1=hcapl*ccapl
atr11=htr11*ctr11
atr12=htr12*ctr12
atc11=htc11*ctc11
atc12=htc12*ctc12
atd11=htd11*ctd11
atd12=htd12*ctd12
ELSEIF
(rnd2*a0<(ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr
22+atc11+atc12+atc22+atd11+atd12)) THEN ! termine por desproporcionamiento (12)
Dead=Dead+2
Dead1=Dead1+1
Dead2=Dead2+1

count_aux=rand(0)*Alive1+1
count_aux2=rand(0)*Alive2+1

Alive1=Alive1-1
Alive2=Alive2-1

num_blocks_dead(Dead-1)=num_blocks(label_P1(count_aux))
num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P2(count_aux2))

DeadM(Dead-
1,1:num_blocks(label_P1(count_aux)))=CopoM(label_P1(count_aux),1:num_blocks(label_P1(cou
nt_aux)))

DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P2(count_aux2)))=CopoM(label_P2(count_aux2),1:num_blocks(1
abel_P2(count_aux2)))

IF (Alive1==0 .OR. Alive2==0) THEN
  IF (Alive1==0 .AND. Alive2==0) THEN
    label_P1=0
    label_P2=0
  ELSEIF (Alive1==0) THEN
    label_P1=0
    ALLOCATE(label_aux(Alive2+1))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE(label_P2)
    ALLOCATE(label_P2(Alive2))
    DO n=1, count_aux2-1
      label_P2(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux2+1,Alive2+1
      label_P2(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE(label_aux)
  ELSE
    label_P2=0
    ALLOCATE(label_aux(Alive1+1))
    label_aux=label_P1
    DEALLOCATE(label_P1)
    ALLOCATE(label_P1(Alive1))
    DO n=1, count_aux-1
      label_P1(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1,Alive1+1
      label_P1(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE(label_aux)
  END IF
ELSE
  ALLOCATE(label_aux(Alive1+1), label_aux2(Alive2+1))
  label_aux=label_P1
  label_aux2=label_P2
  DEALLOCATE(label_P1, label_P2)
  ALLOCATE(label_P1(Alive1), label_P2(Alive2))
  DO n=1, count_aux-1
    label_P1(n)=label_aux(n)
  END DO
  DO n=count_aux+1,Alive1+1
    label_P1(n-1)=label_aux(n)
  END DO
  DO n=1, count_aux2-1
    label_P2(n)=label_aux2(n)
  END DO

```

```

        DO n=count_aux2+1,Alive2+1
            label_P2(n-1)=label_aux2(n)
        END DO
        DEALLOCATE(label_aux, label_aux2)
    END IF

    IF (Dead1==1) THEN
        label_L1(Dead1)=Dead-1
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Dead1-1))
        label_aux=label_L1
        DEALLOCATE(label_L1)
        ALLOCATE(label_L1(Dead1))
        label_L1=label_aux
        label_L1(Dead1)=Dead-1
        DEALLOCATE(label_aux)
    END IF

    IF (Dead2==1) THEN
        label_L2(Dead2)=Dead
    ELSE
        ALLOCATE(label_aux(Dead2-1))
        label_aux=label_L2
        DEALLOCATE(label_L2)
        ALLOCATE(label_L2(Dead2))
        label_L2=label_aux
        label_L2(Dead2)=Dead
        DEALLOCATE(label_aux)
    END IF

    hp11=Alive1*M1
    hp12=Alive1*M2
    hp21=Alive2*M1
    hp22=Alive2*M2
    hcap1=Alive1*X
    hcap2=Alive2*X
    htr11=Alive1*M1
    htr12=Alive1*M2
    htr21=Alive2*M1
    htr22=Alive2*M2
    htc11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htc12=Alive1*Alive2
    htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
    htd11=Alive1*(Alive1-1)/2
    htd12=Alive1*Alive2
    htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
    ap11=hp11*cp11
    ap12=hp12*cp12
    ap21=hp21*cp21
    ap22=hp22*cp22
    acap1=hcap1*ccap1
    acap2=hcap2*ccap2
    atr11=htr11*ctr11
    atr12=htr12*ctr12
    atr21=htr21*ctr21
    atr22=htr22*ctr22
    atc11=htc11*ctc11
    atc12=htc12*ctc12
    atc22=htc22*ctc22
    atd11=htd11*ctd11
    atd12=htd12*ctd12
    atd22=htd22*ctd22
ELSE
! termine por desproporcionamiento (22)
    Dead=Dead+2
    Dead2=Dead2+2

    count_aux=rand(0)*Alive2+1
    count_aux2=rand(0)*Alive2+1
    DO WHILE (count_aux==count_aux2)
        count_aux2=rand(0)*Alive2+1
    END DO
    IF (count_aux>count_aux2) THEN
        count_aux3=count_aux
        count_aux=count_aux2
        count_aux2=count_aux3
    END IF

```

```

Alive2=Alive2-2

num_blocks_dead(Dead-1)=num_blocks(label_P2(count_aux))
num_blocks_dead(Dead)=num_blocks(label_P2(count_aux2))

DeadM(Dead-
1,1:num_blocks(label_P2(count_aux)))=CopoM(label_P2(count_aux),1:num_blocks(label_P2(count_
nt_aux)))

DeadM(Dead,1:num_blocks(label_P2(count_aux2)))=CopoM(label_P2(count_aux2),1:num_blocks(1
abel_P2(count_aux2)))

IF (Alive2==0) THEN
    DEALLOCATE(label_P2)
    ALLOCATE(label_P2(1))
    label_P2=0
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Alive2+2))
    label_aux=label_P2
    DEALLOCATE(label_P2)
    ALLOCATE(label_P2(Alive2))
    DO n=1, count_aux-1
        label_P2(n)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux+1, count_aux2-1
        label_P2(n-1)=label_aux(n)
    END DO
    DO n=count_aux2+1, Alive2+2
        label_P2(n-2)=label_aux(n)
    END DO
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF

IF (Dead2==2) THEN
    DEALLOCATE(label_L2)
    ALLOCATE(label_L2(Dead2))
    label_L2(Dead2-1)=Dead-1
    label_L2(Dead2)=Dead
ELSE
    ALLOCATE(label_aux(Dead2-2))
    label_aux=label_L2
    DEALLOCATE(label_L2)
    ALLOCATE(label_L2(Dead2))
    label_L2=label_aux
    label_L2(Dead2-1)=Dead-1
    label_L2(Dead2)=Dead
    DEALLOCATE(label_aux)
END IF

hp21=Alive2*M1
hp22=Alive2*M2
hcap2=Alive2*X
htr21=Alive2*M1
htr22=Alive2*M2
htc12=Alive1*Alive2
htc22=Alive2*(Alive2-1)/2
htd12=Alive1*Alive2
htd22=Alive2*(Alive2-1)/2
ap21=hp21*cp21
ap22=hp22*cp22
acap2=hcap2*ccap2
atr21=htr21*ctr21
atr22=htr22*ctr22
atc12=htc12*ctc12
atc22=htc22*ctc22
atd12=htd12*ctd12
atd22=htd22*ctd22

END IF

! atualizações e escrita do evento ocorrido:
t=t+tau

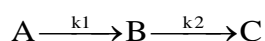
a0=ad+a1+a2+ap11+ap12+ap21+ap22+acap1+auncap1+acap2+auncap2+atr11+atr12+atr21+atr22+atc1
1+atc12+atc22+atd11+atd12+atd22

END DO

```

# Anexo 3 – Simulação estocástica de um CSTR de máxima micromistura

Este anexo mostra um código, em linguagem FORTRAN90, que ilustra como o algoritmo de Gillespie foi estendido para CSTR's com modelo de micromistura máxima. Foi utilizado o modelo cinético exemplo de reações em série na ilustração.



A Tabela A3.1 abaixo lista as variáveis utilizadas no código e suas funções.

Tabela A3.1: Nome das variáveis mostradas no código.

Variável	Função	Variável	Função
Ca0, Cb0, Cc0	concentrações iniciais das espécies	A_0, B_0, C_0	quantidades inicial das espécies
V	volume reacional	F	vazão volumétrica das correntes de entrada e saída
k1, k2	constantes cinéticas determinísticas	c1, c2	constantes estocásticas
h1, h2	termos de combinação	a1, a2	funções de propensão
a0	função de propensão total	r1, r2	números aleatórios
Na	Número de Avogadro	t	contador de tempo
tau	armazena o passo temporal de cada etapa	tau_ac	intervalo de tempo de atualização das quantidades transportadas convectivamente
sum	monitoramento de tau	A, B, C	quantidades das espécies
inA, inB, inC	quantidades transportadas para dentro do sistema	outA, outB, outC	quantidades transportadas para fora do sistema

## Código:

```
PROGRAM SSA_CSTR_MAXIMUM_MICROMIXING

! CSTR DE MÁXIMA MICROMISTURA
! Mecanismo cinético da polimerização:
!
!-----
!      k1
!   A ----> B
!      k2
!   B ----> C
!-----

USE ifport
IMPLICIT NONE

! Declaração das variáveis      :
REAL(8) :: k1, k2
REAL(8) :: c1, c2
REAL(8) :: t, tau, Ca0, Cb0, Cc0
REAL(8) :: V
REAL(8) :: r1, r2
REAL(8) :: Na=6.02d23
INTEGER(8) :: A_0, B_0, C_0
INTEGER(8) :: A, B, C, inA, outA, inB, outB, inC, outC
REAL(8) :: h1, h2
REAL(8) :: a1, a2, a0
INTEGER(8) :: n
REAL(8) :: F, sum=0, tau_ac

V=1d-19
F=0.2*V
Ca0=2.5
Cb0=0
Cc0=0

! Intervalo de tempo tau para atualização das correntes convectivas
tau_ac=0.001

A_0=Ca0*V*Na
B_0=Cb0*V*Na
C_0=Cc0*V*Na

k1=2.74
k2=1.17

! Constantes estocásticas de reação
c1=k1
c2=k2

! No tempo t=t_0=0
A=A_0
B=B_0
C=C_0
t=0

! Definição dos termos de combinação
h1=A
h2=B

! Definição das funções de propensão
a1=h1*c1
a2=h2*c2

a0=a1+a2

OPEN(10, file='time.txt')
OPEN(20, file='A.txt')
OPEN(30, file='B.txt')
OPEN(40, file='C.txt')

WRITE(10,*) t
WRITE(20,*) A
WRITE(30,*) B
```



```

WRITE (40,*) C

CALL seed(time())
DO WHILE (t<6)

    r1=rand(0)
    r2=rand(0)
    tau=1/a0*DLOG(1/r1)
    t=t+tau

    ! atualização das reação química (algoritmo de Gillespie, módulo estocástico)
    IF (r2*a0<a1) THEN ! ocorre a reação 1
        A=A-1
        B=B+1

        h1=A
        h2=B
        a1=h1*c1
        a2=h2*c2
        a0=a1+a2
    ELSE ! ocorre a reação 2
        B=B-1
        C=C+1

        h2=B
        a2=h2*c2
        a0=a1+a2
    END IF

    ! atualização das espécies pela convecção (módulo determinístico)
    IF (sum<tau_ac) THEN
        sum=sum+tau
    ELSE
        inA=KIDNNT(tau_ac*F*A_0/V)
        inB=KIDNNT(tau_ac*F*B_0/V)
        inC=KIDNNT(tau_ac*F*C_0/V)
        outA=KIDNNT(tau_ac*F*A/V)
        outB=KIDNNT(tau_ac*F*B/V)
        outC=KIDNNT(tau_ac*F*C/V)

        A=A+inA-outA
        B=B+inB-outB
        C=C+inC-outC
        sum=sum-tau_ac
    END IF
    !Algumas atualizações e escrita do evento ocorrido

    WRITE (10,*) t
    WRITE (20,*) A
    WRITE (30,*) B
    WRITE (40,*) C
    WRITE (50,*) D
END DO

END PROGRAM SSA_CSTR_MAXIMUM_MICROMIXING

```

# Anexo 4 – Determinação dos tempos de batelada para simulação de sistema contínuo perfeitamente segregado

É mostrado neste anexo um algoritmo, em linguagem FORTRAN90, dos procedimentos descritos para cálculo dos tempos de batelada para sistemas completamente segregados descritos nas seções 4.4.2.2 e 4.4.2.3, para os reatores tanque e tubular.

A Tabela A4.1 abaixo mostra os nomes das variáveis e suas funções no código.

Tabela A4.1: Variáveis e funções utilizadas no código.

Variável	Função	Variável	Função
log_normal_ac(t, mi, sigma)	calcula o valor da distribuição log-normal	derf(z)	calcula o valor da função erro do argumento
V	volume reacional	vaz	vazão
tm	tempo de residência médio	type_reactor	variável que informa o tipo de geometria do reator
Var, mi, sigma	parâmetros da distribuição log-normal (reator tubular)	numb_simul	número de simulações a serem realizadas
f	fração de material a ser simulado em batelada (1/numb_simul)	frac	vetor para uso no cálculo dos tempos de amostragem
epsilon, a, b, c, G_a, G_b, G_c	variáveis e parâmetros utilizados no Regula-Falsi	F_s, t_s	vetores utilizados na amostragem de tempo do reator em batelada
t_amostr	vetor que armazenando os tempos de amostragem	t_simul	vetor que armazena os tempos de simulação

## Código:

```
MODULE log_normal_functions

  REAL FUNCTION log_normal_ac(t,mi,sigma)

    REAL(8), INTENT(IN) :: t, mi, sigma

    IF (t<=0) THEN
      log_normal_ac=0
    ELSE
      log_normal_ac=1./2+1./2*derf((DLOG(t)-mi)/(sigma*SQRT(2.)))
    END IF

  END FUNCTION

  (...)

END MODULE

PROGRAM Completely_Segregated_System

  (...)

  USE log_normal_functions

  (...)

  !=====  MODULO DE CONVOLUÇÃO - REATORES CONTÍNUOS  =====!
  REAL(8) :: vaz, tm
  INTEGER(8) :: numb_simul, type_reactor=-1
  REAL(8) :: f
  REAL(8), ALLOCATABLE, DIMENSION(:) :: frac, t_amostr, t_simul
  REAL(8), ALLOCATABLE, DIMENSION(:) :: F_s, t_s
  REAL(8) :: var, mi, sigma
  INTEGER(8) :: count
  REAL(8) :: epsilon, a, b, c, G_a, G_b, G_c

  (...)

  ! Iniciação do gerador de números aleatórios:
  CALL seed(time())
  n2=rand(1)

  (...)

  V=1d-19      ! V = volume amostrado(em litros)
  vaz=V/250000 ! vaz = vazão volumétrica em (L/s)
  tm=V/vaz     ! tm = tempo médio de residência (em segundos)

  (...)

  WRITE(*,*) '          SIMULACAO DE CINETICA DE POLIMERIZACAO EM REATOR CONTINUO'
  WRITE(*,*) '          MODO DE MICROMISTURA: PERFEITAMENTE SEGREGADO'
  WRITE(*,*) '=====!'

  ! Cálculo dos numb_simul tempos de amostragem para as simulações

  WRITE(*,*) 'Insira o tipo de reator'
  WRITE(*,*) '  0 -> Batch Reactor'
  WRITE(*,*) '  1 -> Mixed Tank'
  WRITE(*,*) '  2 -> Tubular Reactor'

  DO WHILE (type_reactor/=0 .and. type_reactor/=1 .and. type_reactor/=2)
    READ(*,*) type_reactor
    IF (type_reactor/=0 .and. type_reactor/=1 .and. type_reactor/=2) WRITE(*,*)
      'invalid value, insert a valid one (0, 1 or 2)'
  END DO
  WRITE(*,*) '=====!'

  IF (type_reactor==0) THEN      ! PROCESSO EM BATELADA
```

```

numb_simul=1
ALLOCATE(t_simul(numb_simul), frac(0:numb_simul))
t_simul(1)=tm
f=1.
frac(0)=0
frac(1)=f

ELSE                                     ! PROCESSO CONTÍNUO

f=0.05                                     ! f = fração de material para amostragem do tempo
numb_simul=KIDNNT(1./f)                 ! numero de simulacoes

ALLOCATE(frac(0:numb_simul))
ALLOCATE(t_amostr(numb_simul), t_simul(numb_simul))

frac(0)=0
DO n=1,numb_simul
    frac(n)=frac(n-1)+f
END DO
IF (frac(numb_simul)>=1. .or. frac(numb_simul)<0.99) frac(numb_simul)=0.999

! Cálculo dos tempos de amostragem (t_amostr) e de simulação (t_simul) para o
regime contínuo de operação
IF (type_reactor==1) THEN                ! MIXED TANK REACTOR

    t_amostr(1)=-tm*DLOG(-frac(1)+1)
    t_simul(1)=tm*(dexp(-t_amostr(1)/tm)*(-t_amostr(1)/tm-1)*(-1))/(1-dexp(-
t_amostr(1)/tm))
    DO count=2,numb_simul
        t_amostr(count)=-tm*DLOG(-frac(count)+1)
        t_simul(count)=tm*(dexp(-t_amostr(count)/tm)*(-t_amostr(count)/tm-1)-
dexp(-t_amostr(count-1)/tm)*(-t_amostr(count-1)/tm-1))/(dexp(-t_amostr(count-1)/tm)-
dexp(-t_amostr(count)/tm))
    END DO

ELSE                                       ! TUBULAR REACTOR

Var=3000000000                            ! Variância amostral da DTR do reator tubular, a ser
inferida de alguma forma.
mi=DLOG(tm**2/(dsqrt(Var+tm**2)))
sigma=dsqrt(DLOG(1+Var/(tm**2)))

! Calculo dos tempos de amostragem pelo Método de 'REGULA-FALSI' (sistema
não linear de equações)
epsilon=0.001
a=0.00001
b=a+1

G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-frac(1)
G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-frac(1)
DO WHILE (G_a*G_b>=0)
    b=b+1
    G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-frac(1)
END DO

DO count=1,numb_simul
    G_c=1
    DO WHILE (dsqrt(G_c**2)>epsilon)
        G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-frac(count)
        G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-frac(count)
        c=a+(a*G_a-b*G_b)/(G_b-G_a)
        G_c=log_normal_ac(c,mi,sigma)-frac(count)
        IF (G_c*G_a>0) THEN
            a=c
        ELSE
            b=c
        END IF
    END DO
    t_amostr(count)=c
    IF (count/=numb_simul) THEN
        a=c
        b=a+1
        G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-frac(count+1)
        G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-frac(count+1)
        DO WHILE (G_a*G_b>=0)
            b=b+1
            G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-frac(count+1)

```

```

        END DO
    END IF
END DO

! Calculo do tempo de simulação. Uma média do tempo de amostragem entre os
intervalos t_amostr(n) e t_amostr(n+1).

n=20                                ! tamanho da amostra para cálculo da média
ALLOCATE(F_s(n), t_s(n))

! Gere n numeros aleatorios entre 0 e F_amostr(1) - primeiro intervalo
DO n2=1,n
    F_s(n2)=rand(0)*frac(1)
    epsilon=0.0001
    a=0.000001
    b=frac(1)
    G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-F_s(n2)
    G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-F_s(n2)
    DO WHILE (G_a*G_b>=0)
        b=b+1
        G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-F_s(n2)
    END DO
    G_c=1
    DO WHILE (dsqrt(G_c**2)>epsilon)
        G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-F_s(n2)
        G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-F_s(n2)
        c=a+(a*G_a-b*G_b)/(G_b-G_a)
        G_c=log_normal_ac(c,mi,sigma)-F_s(n2)
        IF (G_c*G_a>0) THEN
            a=c
        ELSE
            b=c
        END IF
    END DO
    t_s(n2)=c
END DO
t_simul(1)=sum(t_s)/n

! Para os próximos (numb_simul-1) intervalos
DO count=2, numb_simul
    DO n2=1,n
        F_s(n2)=rand(0)*(frac(count)-frac(count-1))+frac(count-1) !
Gere n numeros aleatorios entre F_amostr(count-1) e F_amostr(count)
        epsilon=0.0001
        a=frac(count-1)
        b=frac(count)
        G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-F_s(n2)
        G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-F_s(n2)
        DO WHILE (G_a*G_b>=0)
            b=b+1
            G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-F_s(n2)
        END DO
        G_c=1
        DO WHILE (dsqrt(G_c**2)>epsilon)
            G_a=log_normal_ac(a,mi,sigma)-F_s(n2)
            G_b=log_normal_ac(b,mi,sigma)-F_s(n2)
            c=a+(a*G_a-b*G_b)/(G_b-G_a)
            G_c=log_normal_ac(c,mi,sigma)-F_s(n2)
            IF (G_c*G_a>0) THEN
                a=c
            ELSE
                b=c
            END IF
        END DO
        t_s(n2)=c
    END DO
    t_simul(count)=sum(t_s)/n ! Calculo do t_amostr(count) corrigido =
t_simul.
END DO
END IF
END IF

(...)

IF (type_reactor==0) THEN
    CONTINUE

```

```

elseif (type_reactor==1) THEN
    DEALLOCATE(t_amostr)
ELSE
    DEALLOCATE(t_amostr, F_s, t_s)
END IF

(...)

DO count=1, numb_simul
    WRITE(*,*) 'SIMULACAO :', count, ' /', numb_simul
    (...)
    DO WHILE (t<t_simul(count))
        (...)
    END DO
END DO

END PROGRAM Completely_Segregated_System

```

# Referências Bibliográficas

- AL-HARTHI, M. A., MASIHULLAH, J. K., ABBASI, S. H., SOARES, J. B. P., 2009a, “Dynamic Monte Carlo Simulation of ATRP in a Batch Reactor”, *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 18, pp. 307-316.
- AL-HARTHI, M. A., MASIHULLAH, J. K., ABBASI, S. H., SOARES, J. B. P., 2009b, “Gradient Copolymers by ATRP in Semibatch Reactors: Dynamic Monte Carlo Simulation”, *Macromolecular Reaction Engineering*, n. 3, pp. 148-159.
- ASUA, J. M., 2007, “Introduction to Polymerization Processes”. In: Asua, J. M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 1, Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd.
- BATES, F. S., FREDRICKSON, G. H., 1999, “Block Copolymers – Designer Soft Materials”, *Physics Today*, n. 52, pp. 32.
- BEERS, K. L., GAYNOR, S. G., MATYJASZEWSKI, K., SHEIKO, S. S., MOELLER, M., 1998, “The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization”, *Macromolecules*, n. 31, pp. 9413-9415.
- BEGINN, U., 2008, "Gradient Copolymer", *Colloid Polymer Science*, n. 286, pp. 1465-1474.
- BELOUSOV, B. P., 1958, “Периодически действующая реакция и ее механизм [A periodic reaction and its mechanism]”. In: *Сборник рефератов по радиационной медицине [Collection of short papers on radiation medicine for 1958]*, p. 145, Moscow.

- BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H., 1983, *Principles of Polymerization Engineering*, 1a ed., New York, John Wiley & Sons.
- BÖRNER, H. G., DURAN, D., MATYJASZEWSKI, K., DA SILVA, M., SHEIKO, S. S., 2002, “Synthesis of Molecular Brushes with Gradient in Grafting Density by Atom Transfer Polymerization”, *Macromolecules*, n. 35, pp. 3387-3394.
- BRAUNECKER, W. A., MATYJASZEWSKI, K., 1997, “Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives”, *Progress in Polymer Science*, v. 32, pp. 93-146.
- BUSSAB, W. O., MORETTIN, P. A., 2003, *Estatística Básica*. 5<sup>a</sup> ed., São Paulo, Saraiva.
- CAO, Y., GILLESPIE, D. T., PETZOLD, L. R., 2005a, “Avoiding negative populations in explicit Poisson tau-leaping”, *Journal of Chemical Physics*, n. 123, 054104.
- CAO, Y., GILLESPIE, D. T., PETZOLD, L. R., 2005b, “The slow-scale stochastic simulation algorithm”, *Journal of Chemical Physics*, n. 122, 014116.
- CAO, Y., GILLESPIE, D. T., PETZOLD, L. R., 2006, “Efficient stepsize selection for the tau-leaping simulation method”, *Journal of Chemical Physics*, n. 124, 044109.
- CAO, Y., GILLESPIE, D. T., PETZOLD, L. R., 2007, “Adaptive explicit-implicit tau-leaping method with automatic tau selection”, *Journal of Chemical Physics*, vol.126, n. 22, 044109.
- CHATTERJEE, A., VLACHOS, D. G., KATSOULAKIS, M. A., 2005, “Binomial distribution based t-leap accelerated stochastic simulation”, *Journal of Chemical Physics*, n. 122, 024112.



- CUNNINGHAM, M. F., 2002, "Living/Controlled Radical Polymerizations in Dispersed Phase Systems", *Progress in Polymer Science*, v. 27, n. 6, p. 1039-1067.
- DE ARAÚJO, C. L., 2010, *Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com Alfa-metil-estireno e Metacrilato de Metila Mediada por Nitróxido em Reator Tubular*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DE ARAÚJO, C. L., 2013, *Polimerização Radicalar Controlada e Mediada por Nitróxido em Reator Tubular*, Exame de Qualificação ao D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- DETTMER, C. M., GRAY, M. K., TORKELSON, J. M., NGUYEN, S. T., 2004, "Synthesis and Functionalization of ROMP-Based Gradient Copolymers of 5-Substituted Norbornenes", *Macromolecules*, n. 37, pp. 5504.
- FIELD, R. J., KOROS, E., NOYES, R. M., 1972, "Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, n. 25, pp. 8649-8664.
- FLUENDY, M., 1970, "Monte Carlo Methods". In: Lowry, G. G., (ed.), *Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 3, New York, Marcel Dekker.
- FLORENZANO, F. H., 2008, "Perspectivas Atuais para a Obtenção Controlada de Polímeros e sua Caracterização", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, n. 2, pp. 100-105.
- FLORY, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, Cornell University Press.
- FOGLER, H. S., 2009, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4<sup>a</sup> ed, Rio de Janeiro, LTC.

- FUJISAWA, T., PENLIDIS, A., 2007, "Copolymer Composition Control Policies: Characteristics and Applications", *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, n. 1, pp. 115-132.
- GILLESPIE, D. T., 1976, "A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions", *Journal of Computational Physics*, n. 22, pp. 403-434.
- GILLESPIE, D. T., 1977, "Exact Stochastic Simulation of Coupled Chemical Reactions", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, n. 25, pp. 2340-2361.
- GILLESPIE, D. T., 2000, "The Chemical Langevin Equation", *Journal of Chemical Physics*, n. 113, pp. 297-306.
- GILLESPIE, D. T., 2001, "Approximate accelerated stochastic simulation of chemically reacting systems", *Journal of Chemical Physics*, n. 115, pp. 1716-1733.
- GILLESPIE, D. T., PETZOLD, L., 2003, "Improved Leap-Size Selection for Accelerated Stochastic Simulation", *Journal of Chemical Physics*, n. 119, pp. 8229.
- GILLESPIE, D. T., 2007, "Stochastic Simulation of Chemical Kinetics", *Annual Review of Physical Chemistry*, n. 58, pp. 35-55.
- GRADIN, P., HOWGATE, P. G., RAGNAR, S., BROWN, R. A., 1989, "Dynamic-Mechanical Properties", In: Colin, B., Colin, P., *Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*, Volume 2 - Polymer Properties, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 16, Oxford, Pergamon Press.

- GRAY, M. K., ZHOU, H. Y., NGUYEN, S. T., TORKELSON, J. M., 2004a, "Synthesis and Glass Transition Behavior of High Molecular Weight Styrene/4-Acetoxy styrene and Styrene/4-Hydroxystyrene Gradient Copolymers Made via Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization", *Macromolecules*, n. 37, pp. 5586.
- GRAY, M. K., ZHOU, H. Y., NGUYEN, S. T., TORKELSON, J. M., 2004b, "Differences in Enthalpy Recovery of Gradient and Random Copolymers of Similar Overall Composition: Styrene/4-Methyl Styrene Copolymers Made by Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization", *Polymer*, n. 45, pp. 4777.
- GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., 1996a, "Mechanism of Controlled 'Living' Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Nitroxyl Radicals. Kinetics and Simulations", *Macromolecules*, v. 29, pp. 7661-7670.
- GRESZTA, D., MATYJASZEWSKI, K., 1996b, "Gradient copolymers - a new class of materials of special interest", *Polymer Preprints*, vol. 37, pp. 569-570.
- HAMZEHLOU, S., REYES, Y., LEIZA, J. R., 2012, "Detailed Microstructure Investigation of Acrylate/Methacrylate Functional Copolymers by Kinetic Monte Carlo Simulation", *Macromolecular Reaction Engineering*, n. 6, pp. 319-329.
- HILL, T. L., 1960, *An Introduction to Statistics Thermodynamics*. London, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- HUTCHINSON, R. A., 2005, "Free-radical Polymerization: Homogeneous". In T. Meyer, T. Keurentjes, J. (eds), *Handbook of Polymer Reaction Engineering*. 1<sup>a</sup> ed, chapter 4, Wiley-VCH, Weinheim.
- HUTCHINSON, R. A., PENLIDIS, A., 2007, "Free Radical Homopolymerization: Homogeneous System". In: Asua, J. M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1a ed., chapter 3, Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd.

- INOUE, Y., WATANABE, J., TAKAI, M., YUSA, S. I., ISHIHARA, K., 2005, "Synthesis of sequence-controlled copolymers from extremely polar and apolar monomers by living radical polymerization and their phase-separated structures", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, n. 43, pp. 6073.
- KARAKY, K., BILLON, L. POUCHON, C., DESBRIERES, J., 2007, "Amphiphilic Gradient Copolymers Shape Composition Influence on the Surface/Bulk Properties", *Macromolecules*, n. 40, 458.
- KIM, J., GRAY, M. K., ZHOU, H. Y., NGUYEN, S. T., TORKELSON, J. M., 2005, "Polymer Blend Compatibilization by Gradient Copolymer Addition during Melt Processing: Stabilization of Dispersed Phase to Static Coarsening", *Macromolecules*, n. 38, pp. 1037-1040.
- KIM, J., MOK, M. M., SANDOVAL, R. W., WOO, D. J., TORKELSON, J. M., 2006a, "Uniquely Broad Glass Transition Temperatures of Gradient Copolymers Relative to Random and Block Copolymers Containing Repulsive Comonomers", *Macromolecules*, n. 39, pp. 6152.
- KIM, J., ZHOU, H. Y., NGUYEN, S. T., TORKELSON, J. M., 2006b, "Synthesis and application of Styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made by controlled radical polymerization: Compatibilization of immiscible polymer blends via hydrogen-bonding effects", *Polymer*, n. 47, pp. 5799-5809.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRRELL, M. V., 1994, "Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics", In: McGreavy, C. (ed.), *Polymer Reactor Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 3, Glasgow, Blackie Academic & Professional.
- LEE, I., PANTHANI, T. R., BATES, F. S., 2013, "Sustainable Poly(lactide-b-butadiene) Multiblock Copolymers with Enhanced Mechanical Properties", *Macromolecules*, n. 46, pp 7387-7393.

- LEFEBVRE, M. D., DE LA CRUZ, O. M., SHULL, K. R., 2004, "Phase Segregation in Gradient Copolymer Melts", *Macromolecules*, n. 37, pp. 1118.
- LORD, S. J., SHEIKO, S. S., LARUE, I., LEE, H. I., MATYJASZEWSKI, K., 2004, "Tadpole Conformation of Gradient Polymer Brushes", *Macromolecules*, n. 37, pp. 4235-4240.
- MATYJASZEWSKI, K., ZIEGLER, M. J., AREHART, S. V., GRESZTA, D., PAKULA, T. J., 2000, "Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization", *Journal of Organic Chemistry*, n. 13, pp. 775.
- MCADAMS, H. H., ARKIN, A. P., 1997, "Stochastic mechanisms in gene expression", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, n. 94, pp. 814-819.
- MCQUARRIE, D. A., 1967, "Stochastic Approach to Chemical Kinetics", *Journal of Applied Probability*, vol. 4, n. 3, pp. 413-478.
- MEIMAROGLOU, D. PLADIS, P, BALTSAS, A. KIPARISSIDES, C., 2011, "Prediction of the molecular and polymer solution properties of LDPE in a high-pressure tubular reactor using a novel Monte Carlo approach", *Chemical Engineering Science*, n. 66, pp. 1685-1696.
- MIGNARD, E., LEBLANC, T., BERTIN, D., GUERRET, O., REED, W. F., 2004, "Online Monitoring of Controlled Radical Polymerization: Nitroxide-Mediated Gradient Copolymerization", *Macromolecules*, n. 37, pp. 966-975.
- MOK, M. M., PUJARI, S., BURGHARDT, W. R., DETTMER, C. M., NGUYEN, S. T., ELLISON, C. J., TORKELSON, J. M., 2008a, "Microphase Separation and Shear Alignment of Gradient Copolymers: Melt Rheology and Small-Angle X-ray Scattering Analysis", *Macromolecules*, n. 41, pp. 5818-5829.

- MOK, M., KIM, J. TORKELSON, J. M., 2008b, "Gradient Copolymers with Broad Glass Transition Temperature Regions: Design of Purely Interphase Compositions for Damping Applications", *Journal of Polymer Science*, 46: pp. 48–58.
- NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., BERTIN, D., GIGMES, D., CHARLEUX, B., 2013, "Review Nitroxide-mediated polymerization", *Polymer Science*, n. 38, pp. 63-235.
- NICOLIS, G., PRIGOGINE, I., 1977, *Self-Organization in Non-Equilibrium Systems*. Wiley-Interscience.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons.
- OKABE, S., SENO, K. I., KANOAKA, S., AOSHIMA, S., SHIBAYAMA, M., 2006, "Micellization Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions by DLS and SANS", *Macromolecules*, n. 39, pp. 1592.
- OTSU, T., YOSHIDA, M., 1982, "Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters", *Makromolekulare Chemie Rapid Communications*, n. 3, pp. 127.
- PAKULA, T., MATYJASZEWSKI, K., 1996, "Structure, thermodynamics and dynamic properties of gradient copolymers. Computer simulation", *Macromolecular Theory and Simulations*, n. 5, pp. 987.
- PARIS, T., DE LA FUENTE, J. L., 2007, "Glass transition temperature of allyl methacrylate-n-butyl acrylate gradient copolymers in dependence on chemical composition and molecular weight", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, n. 45, pp. 1845.
- PEEBLES JR., L. H., 1971, *Molecular Weight Distributions in Polymers*, 1<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons Inc.

- RAO, C. V., ARKIN, A. P., 2003, “Stochastic chemical kinetics and the quasi-steady-state assumption: Application to the Gillespie algorithm”, *Journal of Chemical Physics*, 118, pp. 4999-5010.
- RATHINAM, M., PETZOLD, L., CAO, Y., GILLESPIE, D. T., 2003, “Stiffness in Stochastic Chemically Reacting Systems: The Implicit tau-leaping Method”, *Journal of Chemical Physics*, 119, 12784.
- RAY, W. H., 1972, “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors”, *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 8, n. 1, pp. 1-56.
- SAMOILOV, M., PLYASUNOV, S., ARKIN, A. P., 2005, “Stochastic amplification and signaling in enzymatic futile cycles through noise-induced bistability with oscillations”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, n. 102, pp. 2310-2315.
- SANCHES, H. L., 2007, *Análise Matemática de Modelos de Polimerização*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SHULL, K. R., 2002, “Interfacial Activity of Gradient Copolymers”, *Macromolecules*, n. 35, pp. 8631.
- SOARES, J. B. P., MCKENNA, T., CHENG, C. P., 2007, “Coordination Polymerization”. In: Asua, J. M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1a ed., chapter 2, Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd.
- STARK, P. A., 1979, *Introdução aos Métodos Numéricos*. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, Interciência.
- STOCKMAYER, W. H., 1945, “Distribution of Chain Lengths and Compositions in Copolymers”, *Journal of Chemical Physics*, n. 13, pp. 199.
- SZWARC, M., 1956, “Living Polymers”, *Nature*, v. 178, pp. 1168-1169.

- TAO, Y. KIM, J., TORKELSON, J. M., 2006, "Achievement of Quasi-Nanostructured Polymer Blends by Solid-State Shear Pulverization and Compatibilization by Gradient Copolymer Addition", *Polymer*, n. 47, pp. 6773-6781.
- TIAN, T., BURRAGE, K., 2004, "Binomial Leap Methods for Simulating Stochastic Chemical Kinetics", *Journal of Chemical Physics*, n. 121, pp. 10356.
- TOBITA, H., 1993, "Molecular Weight Distribution in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization", *Macromolecules*, n. 26, pp. 836-841.
- TOBITA, H., 1995, "Monte Carlo simulation of emulsion polymerization - linear, branched, and crosslinked polymers", *Acta Polymerica*, vol. 46, pp. 185-203.
- TORKELSON, J. M., MOK, M. M., SANDOVAL, R. W., KIM, J., WONG, L. H., DETTMER, C. M., NGUYEN, S. T., 2008, "Gradient Copolymers Synthesized by Controlled Radical Polymerization: Novel Materials with Unusual Properties", *Polymer Preprints*, vol. 49, pp. 137-138.
- VAN STEENBERGE, P. H. M., D'HOOGHE, D. R., WANG, Y., ZHONG, M., REYNIERS, M. F., KONKOLEWICZ, D., MATYJASZEWSKI, K., MARIN, G. B., 2012, "Linear Gradient Quality of ATRP Copolymers", *Macromolecules*, vol.45, n. 21, pp. 8519–8531.
- WANG, L., BROADBELT, L., 2009a, "Explicit Sequence of Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Synthesized by Forced Gradient Copolymerization with Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization", *Macromolecules*, n. 42, pp. 7961–7968.
- WANG, L., BROADBELT, L., 2009b, "Factors Affecting the Formation of the Monomer Sequence along Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymer Chains", *Macromolecules*, n. 42, pp. 8118–8128.



- WANG, L., BROADBELT, L., 2011a, "Tracking Explicit Chain Sequence in Kinetic Monte Carlo Simulations", *Macromolecular Theory and Simulations*, n. 20, pp. 54-64.
- WANG, L., BROADBELT, L., 2011b, "Model-Based Design for Preparing Styrene/Methyl Methacrylate Structural Gradient Copolymers", *Macromolecular Theory and Simulations*, n. 20, pp. 191-204.
- WANG, R., LUO, Y., LI, B., SUN, X., ZHU, S., 2006, "Design and Control of Copolymer Composition Distribution in Living Radical Polymerization Using Semi-Batch Feeding Policies: A Model Simulation", *Macromolecular Theory and Simulations*, n. 15, pp. 356-368.
- WONG, C. L. H., KIM, J., ROTH, C. B., TORKELESON, J. M., 2007, "Comparison of Critical Micelle Concentrations of Gradient Copolymer and Block Copolymer in Homopolymer: Novel Characterization by Intrinsic Fluorescence", *Macromolecules*, n. 40, pp. 5631-5633.
- YE, Y., SCHORK, F. J., 2009, "Modeling and Control of Sequence Length Distribution for Controlled Radical (RAFT) Copolymerization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n. 48, pp. 10827-10839.
- ZARGAR, A., SCHORK, F. J., 2009, "Copolymer Sequence Distributions in Controlled Radical Polymerization", *Macromolecular Reaction Engineering*, n. 3, pp. 118-130.
- ZHABOTINSKY, A. M., 1964, "Периодический процесс окисления малоновой кислоты в растворе (исследование кинетики реакции Белоусова) [Periodic processes of malonic acid oxidation in a liquid phase], *Биофизика [Biofizika]*, n. 9, pp. 306.
- ZHANG, M., RAY, W. H., 2002, "Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 1630-1662.

