



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DE ESTIRENO COM INICIADORES MULTIFUNCIONAIS

Juliana Oliveira Pereira

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: Argimiro Resende Secchi

José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Maio de 2012

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM
MASSA DE ESTIRENO COM INICIADORES MULTIFUNCIONAIS

Juliana Oliveira Pereira

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. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

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

Prof^a Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2012

Pereira, Juliana Oliveira

Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização em Massa de Estireno com Iniciadores Multifuncionais / Juliana Oliveira Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XXII, 169 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 111-119.

1. Iniciadores Multifuncionais. 2. Polimerização em massa de estireno. 3. Modelagem Matemática. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Não to mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não te atemorizes, nem te espantes; porque o Senhor teu Deus está contigo, por onde quer que andares. (JOSUÉ 1: 9)

Dedico esse trabalho a Deus, por ter me dado força
para superar as dificuldades e os desafios, e
a minha mãe, que me apoiou em
todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por abençoar minha vida e ter me dado força e ânimo para desenvolver e concluir esse trabalho.

Especialmente a minha mãe, amiga e conselheira, que sempre esteve do meu lado nos momentos que mais precisei, me apoiando, me tranquilizando e me motivando.

A meu irmão, por todo carinho, apoio e paciência.

A meu noivo, Elbert Lage, por existir na minha vida e pela paciência e compreensão durante o desenvolvimento do trabalho.

A meus orientadores Argimiro Secchi e José Carlos pela oportunidade, confiança, paciência, ensinamentos, ajudas e incentivos.

A Aline Rezende e Priscila Santoro, minhas melhores amigas. Obrigada pela amizade, força, cumplicidade, apoio e conselhos. Sem a participação de vocês não seria possível terminar essa caminhada.

A Bruno Oechsler pela companhia e cafés no Burguesão. Obrigada pela sua amizade e parceria.

A todos os meus amigos da turma de Mestrado 2010.1 (Priscila Santoro, Bruno Oechsler, Rodrigo Brackmann, Thiago Ribeiro, Laís Ramos, Carolina Gaiotto, Gabriel Jorge, Luiz Henrique, Nicolas Mermier, Teresa Almeida, Bernardo Cinelli), agradeço pela ajudas, estudos em grupo, força, companhia e amizade.

A meus companheiros do LMSCP-G130 e LMSCP-I140 pela companhia, atenção, ajudas e bom convívio.

Um agradecimento muito especial a Carlos Castor (Che), Nicolas Mermier, Hélio Vidal, Andreza Torres, Cecília Fonseca e Natália Azeredo pela realização dos experimentos.

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

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM MASSA DE ESTIRENO COM INICIADORES MULTIFUNCIONAIS

Juliana Oliveira Pereira

Maio/2012

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

A polimerização em massa via radical livre de estireno é geralmente conduzida a alta temperatura e em reatores contínuos. Porém, a operação a altas temperaturas compromete a obtenção de elevadas massas molares, devido à natureza intrínseca da polimerização via radicais livres convencional. Assim, na prática, sistemas complexos de iniciadores, contendo misturas de iniciadores multifuncionais, são usados para aumentar a conversão, melhorar as propriedades do polímero e reduzir o tempo de reação.

Neste trabalho, modelos matemáticos foram desenvolvidos e implementados para descrever as trajetórias das conversões de monômero, das massas molares médias e das distribuições de massas molares em sistemas batelada e contínuo, em reações realizadas com iniciadores mono, bi e tetrafuncionais. Os resultados das simulações foram validados com experimentos realizados em escala de bancada e indicaram que a multifuncionalidade do iniciador permite a obtenção de altas taxas de polimerização e elevadas massas molares simultaneamente. Ainda foi observado que o material produzido com iniciadores multifuncionais apresentou maior índice de polidispersão, o que indica que a etapa de terminação pode ser significativamente afetada pela funcionalidade do radical, afetando diretamente as propriedades e aplicações do material polimérico.

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

MODELING AND SIMULATION OF BULK STYRENE POLYMERIZATION
REACTORS USING MULTIFUNCTIONAL INITIATORS

Juliana Oliveira Pereira

May/2012

Advisors: Argimiro Resende Secchi

José Carlos da Costa Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

Free-radical styrene bulk polymerizations are often performed at high temperatures in series of continuous stirred tank reactors. However, the operation at high temperatures affects attainment of high molecular weights, due to the intrinsic nature of the conventional free-radical polymerization. Thus, in practice, complex initiator systems containing mixtures of multifunctional initiators are employed to enhance the monomer conversion, improve polymer properties and reduce the reaction time simultaneously.

For this reason, in this work mathematical models were developed and implemented to describe the trajectories of monomer conversions, molecular weight averages and molecular weight distributions in batch and continuous reactors, using monofunctional, bifunctional and tetrafunctional initiators. The simulation results were validated with experiments carried out in bench scale, indicating that multifunctional initiators allow for attainment of higher polymerization rates and higher molecular weight averages simultaneously. It was also observed that the material produced with multifunctional initiators presents higher polydispersity, which indicates that the termination step can be significantly affected by radical functionality, affecting the properties and applications of the final polymer material.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xvi
NOMENCLATURA	xvii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	2
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. OBJETIVOS	4
2.2. MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO	4
2.2.1. Polimerização via radicais livres	6
2.2.2. Iniciadores multifuncionais	7
2.3. CINÉTICA E MODELAGEM	10
2.3.1. Iniciação térmica	10
2.3.2. Iniciador bifuncional	12
2.3.3. Iniciador tetrafuncional	17
2.3.4. Efeito gel	19
2.4. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO	20
2.4.1. Reatores	21
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	22
CAPÍTULO III - MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
3.1. OBJETIVOS	23
3.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	23
3.3. REAGENTES	24
3.4. UNIDADE EXPERIMENTAL	26
3.4.1. Sistema de reação em tubos de ensaio	26
3.4.2. Sistema de reação em reator	26
3.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	28
3.5.1. Sistema de reação em tubos de ensaio	28
3.5.2. Sistema de reação em reator	29
3.5.2.1 Preparo dos reatores	29
3.5.2.2 Operação dos reatores	30

3.5.2.3 Reações	31
3.6. CARACTERIZAÇÃO	31
3.6.1. Gravimetria.....	31
3.6.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	32
CAPÍTULO IV - MODELAGEM MATEMÁTICA	34
4.1. OBJETIVOS	34
4.2. MECANISMO CINÉTICO	34
4.2.1. Iniciador Monofuncional.....	34
4.2.2. Iniciador Bifuncional.....	36
4.2.3. Iniciador Tetrafuncional.....	38
4.3. BALANÇO MATERIAL	41
4.3.1. Método dos momentos	41
4.3.2. Sistema em batelada.....	42
4.3.2.1 Iniciador monofuncional.....	43
4.3.2.2 Iniciador bifuncional.....	45
4.3.2.3 Iniciador tetrafuncional.....	48
4.3.3. Sistema contínuo	51
4.3.4. Efeito gel	54
4.4. CÁLCULO DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLARES.....	55
4.5. PARÂMETROS CINÉTICOS.....	58
4.6. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	59
4.6.1. Análise de Sensibilidade	61
4.7. RESOLUÇÃO MATEMÁTICA	62
CAPÍTULO V - RESULTADOS.....	63
5.1. OBJETIVOS	63
5.2. SISTEMA DE REAÇÃO EM TUBOS DE ENSAIO	63
5.2.1. Conversão e massas molares médias.....	63
5.2.2. Distribuição de massas molares	73
5.3. SISTEMA CONTÍNUO EM REATOR	77
5.3.1. Estimação de parâmetros.....	77
5.3.2. Vazões	80
5.3.3. Conversões e massas molares médias	84
5.2.2. Distribuição de massas molares	101

5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
6.1. SUGESTÕES	109
CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
APÊNDICE A - MECANISMO DETALHADO DA POLIMERIZAÇÃO COM INICIADOR TETRAFUNCIONAL	120
A.1. OBJETIVOS	120
A.2. MECANISMO CINÉTICO	120
APÊNDICE B - DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO E APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS MOMENTOS	125
B.1. INICIADOR MONOFUNCIONAL.....	125
B.2. INICIADOR BIFUNCIONAL.....	130
B.3. INICIADOR TETRAFUNCIONAL.....	136
APÊNDICE C - ANÁLISES DE GPC	161
C.1. SISTEMA DE REAÇÃO EM TUBOS DE ENSAIO.....	161
C.2. SISTEMA CONTÍNUO EM REATOR.....	164

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Etapa de iniciação com iniciador peróxido de benzoíla.....	5
Figura 2.2. Etapa de propagação. Adaptado de ARAÚJO (2010).....	5
Figura 2.3. Etapa de terminação por combinação e desproporcionamento.	6
Figura 2.4. Iniciadores multifuncionais. Em (A) iniciador bifuncional assimétrico (KIM <i>et al.</i> , 1989); Em (B) iniciador bifuncional simétrico (ALMEIDA, 2004); Em (C) iniciador trifuncional (SHENG <i>et al.</i> , 2004); Em (D) iniciador tetrafuncional simétrico (SCORAH <i>et al.</i> , 2006).	7
Figura 2.5. Decomposição de um iniciador bifuncional.....	8
Figura 2.6. Decomposição de um iniciador tetrafuncional.....	8
Figura 2.7. Exemplo de iniciador triperóxido cíclico.....	10
Figura 2.8. Etapas da cinética de iniciação térmica (MAYO, 1961 <i>apud</i> ALMEIDA, 2004).....	11
Figura 2.9. Tipos de reatores de poliestireno em função da mistura axial e radial.	22
Figura 3.1. Unidade experimental para o sistema batelada.	26
Figura 3.2. Esquema da unidade experimental.....	27
Figura 3.3. Unidade experimental para o sistema contínuo.	28
Figura 3.4. Interface do LabDAQ.....	30
Figura 3.5. Coluna usada na cromatografia de permeação em gel (LENZI, 2002).....	33
Figura 3.6. Fracionamento por GPC (LENZI, 2002).	33
Figura 4.1. Radical $R_n^{5,1,2}$	39
Figura 4.2. Metodologia para estimação de parâmetros.....	59
Figura 5.1. Evolução da conversão no sistema em batelada.	64
Figura 5.2. Evolução da massa molar no sistema em batelada. Em (a) Massa molar numérica. Em (b) Massa molar ponderal.....	64
Figura 5.3. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão para R1 em batelada.	65
Figura 5.4. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R1 em batelada.	65
Figura 5.5. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão para R2 e R3 em batelada.	66

Figura 5.6. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R2 e R3 em batelada.....	66
Figura 5.7. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão para R4, R5 e R6 em batelada.....	67
Figura 5.8. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R4 e R5 em batelada.....	68
Figura 5.9. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R6 em batelada.	68
Figura 5.10. Comparação das conversões em batelada. Em (a) R5 e R2. Em (b) R5 e R3.	69
Figura 5.11. Comparação da massa molar média ponderal em batelada. Em (a) R5 e R2. Em (b) R5 e R3.....	70
Figura 5.12. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão em batelada Em (a) R7 e R5. Em (b) R7 e R4..	71
Figura 5.13. Em (a) Comparação entre dados experimentais em batelada e simulados de massas molares médias para R7 e R5. Em (b) Comparação da massa molar média ponderal para R7 e R5.	72
Figura 5.14. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R1 em batelada.....	74
Figura 5.15. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada em batelada. Em (a) R2. Em (b) R3.	74
Figura 5.16. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada em batelada. Em (a) R4. Em (b) R5.	75
Figura 5.17. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R6 em batelada.....	75
Figura 5.18. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R7 em batelada.....	76
Figura 5.19. Vazões de alimentação experimentais. Em (a) reação sem adição de iniciador (R1), (b) reação com Luperox®TBEC (R2), (c) reação com Luperox®331 (R3), (d) reação com Trigonox®101 (R4), (e) reação com Luperox®JWEB50 (R5). ..	81
Figura 5.20. Vazões de alimentação experimentais. Em (f) reação com Luperox®TBEC (R6), (g) reação com Luperox®331 (R7), (h) reação com Trigonox®101 (R8), (i) reação com Luperox®JWEB50 (R9).	82

Figura 5.21. Vazões de saída simuladas para os dois reatores. Em (a) reação sem adição de iniciador (R1), (b) reação com Luperox®TBEC (R2), (c) reação com Luperox®331 (R3), (d) reação com Trigonox®101 (R4), (e) reação com Luperox®JWEB50 (R5). ..	83
Figura 5.22. Vazões de saída simuladas para os dois reatores. Em (f) reação com Luperox®TBEC (R6), (g) reação com Luperox®331 (R7), (h) reação com Trigonox®101 (R8), (i) reação com Luperox®JWEB50 (R9).	84
Figura 5.23. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R1 contínuo.	85
Figura 5.24. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R1 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	85
Figura 5.25. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R2 contínuo.	86
Figura 5.26. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R6 contínuo.	87
Figura 5.27. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R2 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	88
Figura 5.28. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R6 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	89
Figura 5.29. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R4 em contínuo.	90
Figura 5.30. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R8 contínuo.	90
Figura 5.31. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R4 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	91
Figura 5.32. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R8 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	92
Figura 5.33. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R3 contínuo.	93

Figura 5.34. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R7 contínuo.	93
Figura 5.35. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R3 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	95
Figura 5.36. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R7 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	96
Figura 5.37. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R5 contínuo.	97
Figura 5.38. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R9 contínuo.	97
Figura 5.39. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R5 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	99
Figura 5.40. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R9 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.	100
Figura 5.41. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R1 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	101
Figura 5.42. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R2 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	102
Figura 5.43. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R6 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	102
Figura 5.44. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R3 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	103
Figura 5.45. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R7 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	103
Figura 5.46. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R4 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	104
Figura 5.47. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R8 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	104
Figura 5.48. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R5 contínuo. Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.	105

Figura 5.49. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R9 contínuo. Em (a) 1° reator. Em (b) 2° reator.	105
Figura C.1. Reação R1.....	161
Figura C.2. Reação R2.....	161
Figura C.3. Reação R3.....	162
Figura C.4. Reação R4.....	162
Figura C.5. Reação R5.....	162
Figura C.6. Reação R6.....	163
Figura C.7. Reação R7.....	163
Figura C.8. Reação R1 – 1° reator.	164
Figura C.9. Reação R1 – 2° reator.	164
Figura C.10. Reação R2 – 1° reator.	164
Figura C.11. Reação R2 – 2° reator.....	165
Figura C.12. Reação R6 – 1° reator.....	165
Figura C.13. Reação R6 – 2° reator.....	165
Figura C.14. Reação R3 – 1° reator.....	166
Figura C.15. Reação R3 – 2° reator.....	166
Figura C.16. Reação R7 – 1° reator.....	166
Figura C.17. Reação R7 – 2° reator.....	166
Figura C.18. Reação R4 – 1° reator.....	167
Figura C.19. Reação R4 – 2° reator.....	167
Figura C.20. Reação R8 – 1° reator.....	167
Figura C.21. Reação R8 – 2° reator.....	168
Figura C.22. Reação R5 – 1° reator.....	168
Figura C.23. Reação R5 – 2° reator.....	168
Figura C.24. Reação R9 – 1° reator.....	169
Figura C.25. Reação R9 – 2° reator.....	169

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Iniciadores utilizados nas reações de polimerização.	25
Tabela 3.2. Condições experimentais para a produção do poliestireno em sistema batelada.	29
Tabela 3.3. Condições experimentais para a produção do poliestireno em sistema contínuo.	31
Tabela 4.1. Etapas da reação de polimerização com iniciador monofuncional.....	35
Tabela 4.2. Etapas da reação de polimerização com iniciador bifuncional.....	37
Tabela 4.3. Etapas da reação de polimerização com iniciador tetrafuncional. Mecanismo simplificado.	39
Tabela 4.4. Expressões para o cálculo da massa específica em g/L em função da temperatura (K).....	43
Tabela 4.5. Equações de balanço para sistema com iniciador monofuncional.....	43
Tabela 4.6. Equações de balanço para sistema com iniciador bifuncional.....	45
Tabela 4.7. Equações de balanço para sistema com iniciador tetrafuncional.....	48
Tabela 4.8. Exemplo do arquivo de dados.....	53
Tabela 4.9. Parâmetros utilizados na teoria do volume livre.....	55
Tabela 4.10. Parâmetros cinéticos utilizados para o sistema batelada.	58
Tabela 5.1. Índices de polidispersão experimentais e simulados em batelada.	76
Tabela 5.2. Análise de sensibilidade para sistema contínuo com iniciador monofuncional.	78
Tabela 5.3. Análise de sensibilidade para sistema contínuo com iniciador bifuncional.	78
Tabela 5.4. Análise de sensibilidade para sistema contínuo com iniciador tetrafuncional.	79
Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos estimados e desvios-padrão em relação ao valor de referência.	80
Tabela 5.6. Comparação das conversões simuladas para o sistema contínuo com iniciação térmica e iniciador monofuncional.....	87
Tabela 5.7. Comparação das conversões simuladas para o sistema contínuo com iniciadores bifuncional Trigonox®101 (R4 e R8) e monofuncional Luperox®TBEC (R2 e R6).	90
Tabela 5.8. Comparação das conversões simuladas para o sistema com iniciadores bifuncional Luperox®331 (R3 e R7) e monofuncional Luperox®TBEC (R2 e R6).	93

Tabela 5.9. Comparação das conversões simuladas para o sistema contínuo com iniciadores bifuncionais TrigonoX®101 (R4 e R8) e Luperox®331 (R3 e R7).	94
Tabela 5.10. Conversões simuladas obtidas com os iniciadores Luperox®TBEC (R2), Luperox®331 (R3) e Luperox®JWEB50 (R5) para $meq=0,168$	98
Tabela 5.11. Conversões simuladas obtidas com os iniciadores Luperox®TBEC (R6), Luperox®331 (R7) e Luperox®JWEB50 (R9) para $meq=0,252$	98
Tabela 5.12. Índices de polidispersão experimentais e simulados para as reações contínuas conduzidas no 1º reator.	106
Tabela 5.13. Índices de polidispersão experimentais e simulados para as reações contínuas conduzidas no 2º reator.	106
Tabela A.1. Etapas detalhadas do mecanismo com iniciador tetrafuncional.	120

NOMENCLATURA

Símbolo	Nomenclatura
a	Número de centros ativos
A	Coefficiente da equação do efeito gel
AH	Número de mols do 1-feniltetralina
$A \cdot$	Número de mols do radical do 1-feniltetralina durante a etapa intermediária da iniciação térmica
C_{pol}	Número de mols de unidades de monômero incorporados no polímero
c	Número de núcleos
f	Fator de eficiência de iniciação/reiniciação
$F_{entrada}$	Vazão de alimentação
$F_{saída}$	Vazão de saída
h	Passo de integração de Euler
I	Número de mols do iniciador monofuncional
I_2	Número de mols do iniciador bifuncional
I_4	Número de mols do iniciador tetrafuncional
I_3, I_2, I_1	Número de mols dos produtos da reação de desperdício do grupo funcional
k	Ordem do momento (0,1,2)
k_d, k_{d1}	Constantes de decomposição do iniciador
k_{dm}	Constante de iniciação térmica
k_p	Constante de propagação
$k_{p'}$	Constante de propagação para adição da primeira unidade de monômero ao radical do iniciador
k_{tco}	Constante de terminação por combinação sem correção do efeito gel
k_{tc}	Constante de terminação por combinação
k_{trm}	Constante de transferência para o monômero
k_{trs}	Constante de transferência para o solvente
k_{trx}	Constante de transferência para a impureza
$LTBEC$	Iniciador Luperox®TBEC
L_{331}	Iniciador Luperox®331

L_{JWEB50}	Iniciador Luperox®JWEB50
m_0	Massa da cápsula de alumínio contendo solução de hidroquinona
m_1	Massa da cápsula com a amostra
m_2	Massa da cápsula com a amostra após secagem
meq	Miliequivalente grama
$M \cdot$	Número de mols do radical fenil durante a etapa intermediária da iniciação térmica
M	Número de mols de monômero
MM	Massa molar do monômero
MMe	Massa molar do solvente
MM_Y	Massa molar da espécie Y
Mn	Massa molar média numérica
Mw	Massa molar média ponderal
n	Tamanho da cadeia
p	Vetor a ser estimado
\bar{p}	Parâmetro base (literatura)
par	Vetor dos parâmetros ajustados
par_{ref}	Vetor com os parâmetros de referência
PD	Índice de polidispersão
PD_{exp}	Índice de polidispersão experimental
PD_{sim}	Índice de polidispersão simulado
P_n	Número de mols do polímero morto de tamanho n sem grupo peróxido não dissociado
\tilde{P}_n	Número de mols do polímero dormente de tamanho n com um grupo peróxido não dissociado
\hat{P}_n	Número de mols do polímero dormente de tamanho n com dois grupos peróxidos não dissociados
$P_n^{u,0,c}$	Número de mols do polímero morto/dormente com u grupos não decompostos, c núcleos e cadeia de tamanho n
R_{in}	Número de mols do radical primário sem grupo peróxido não dissociado
\tilde{R}_{in}	Número de mols do radical primário com um grupo peróxido não dissociado

R_n	Número de mols do radical de tamanho n sem grupo peróxido não dissociado
\tilde{R}_n	Número de mols do radical de tamanho n com um grupo peróxido não dissociado
$R_n^{u,a,c}$	Número de mols do radical com u grupos não decompostos, a sítios ativos, c núcleos e cadeia de tamanho n
$R_{in}^{u,1,1}$	Número de mols dos radicais tipo “estrelas” provenientes da decomposição do iniciador
$R_{in}^{0,1,0}$	Número de mols do radical linear proveniente da decomposição do iniciador
r_I	Taxa de decomposição do iniciador
r_{I_u}	Taxa de formação dos produtos provenientes da reação de desperdício do grupo funcional do iniciador
r_M	Taxa de consumo do monômero
r_S	Taxa de reação do solvente
r_X	Taxa de reação da impureza
r_{λ_k}	Taxa de formação dos momentos de ordem k para o radical sem grupo peróxido não dissociado
$r_{\tilde{\lambda}_k}$	Taxa de formação dos momentos de ordem k para o radical com um grupo peróxido não dissociado
$r_{\lambda_k^{u,a,c}}$	Taxa de formação dos momentos de ordem k para os radicais $R_n^{u,a,c}$
r_{μ_k}	Taxa de formação dos momentos de ordem k para o polímero morto sem grupo peróxido não dissociado
$r_{\tilde{\mu}_k}$	Taxa de formação dos momentos de ordem k para o polímero dormente com um grupo peróxido não dissociado
$r_{\hat{\mu}_k}$	Taxa de formação dos momentos de ordem k para o polímero dormente com dois grupos peróxidos não dissociados
$r_{\mu_k^{u,a,c}}$	Taxa de formação dos momentos de ordem k para o polímero morto/dormente $P_n^{u,0,c}$
r_Y	Taxa de formação/consumo da espécie Y
S	Número de mols do solvente
$S(p)$	Função objetivo

T	Temperatura em K
T_{gM}	Temperatura de transição vítrea do monômero em K
T_{gP}	Temperatura de transição vítrea do polímero em K
T_{gS}	Temperatura de transição vítrea do solvente em K
T_{101}	Iniciador Trigonox®101
u	Número de grupos peróxidos não decompostos
V	Volume do meio reacional
V_M	Volume do monômero
V_P	Volume do polímero
V_S	Volume do solvente
V_f	Volume livre total
V_{fo}	Volume livre no início da reação
V_{fM}	Volume livre do monômero
V_{fP}	Volume livre do polímero
V_{fS}	Volume livre do solvente
Y	Número de mols da espécie presente no sistema
$y(\bar{p})$	Variável calculada com o parâmetro base
$y(\bar{p} + \Delta p)$	Variável calculada com a variação do parâmetro
w_M	Fração mássica de monômero
w_P	Fração mássica de polímero
w_S	Fração mássica de solvente
w_Y	Fração mássica da espécie presente na alimentação
W_y	Sensibilidade normalizada
X	Número de mols de impureza

Símbolos gregos

Símbolo	Nomenclatura
α_M	Coefficiente de expansão térmica do monômero
α_P	Coefficiente de expansão térmica do polímero
α_S	Coefficiente de expansão térmica do solvente
Δp	Varição do parâmetro base
χ	Conversão
φ_M	Fração mássica de monômero na alimentação
λ_k	Momento de ordem k para cadeia viva sem grupo peróxido não dissociado
$\tilde{\lambda}_k$	Momento de ordem k para cadeia viva com um grupo peróxido não dissociado
$\lambda_k^{u,a,c}$	Momento de ordem k para os radicais $R_n^{u,a,c}$
λ_{TOTAL}	Número de mols total de todos os radicais
$\lambda_{OT}^{1,1}$	Número de mols total de todos os radicais com 1 centro ativo e 1 núcleo
$\lambda_{OT}^{1,2}$	Número de mols total de todos os radicais com 1 centro ativo e 2 núcleos
$\lambda_{OT}^{2,1}$	Número de mols total de todos os radicais com 2 centros ativos e 1 núcleo
$\lambda_{OT}^{2,2}$	Número de mols total de todos os radicais com 2 centros ativos e 2 núcleos
ρ	Massa específica do meio reacional
ρ_M	Massa específica do monômero
ρ_P	Massa específica do polímero
ρ_S	Massa específica do solvente
μ_k	Momento de ordem k para cadeia morta sem grupo peróxido não dissociado
$\tilde{\mu}_k$	Momento de ordem k para cadeia dormente com um grupo peróxido não dissociado
$\hat{\mu}_k$	Momento de ordem k para cadeia dormente com dois grupos peróxidos não dissociados
$\mu_k^{u,a,c}$	Momento de ordem k para os polímeros mortos/dormentes $P_n^{u,a,c}$

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O poliestireno (PS) é um dos polímeros termoplásticos mais investigados do mundo, com grande interesse comercial. Isso se deve à facilidade de polimerização e ao conjunto de propriedades, como impermeabilidade à água, rigidez, leveza e transparência (ABIQUIM, 2012). Essas propriedades permitem a aplicação do PS em uma ampla faixa de produtos, como descartáveis, embalagens, utensílios domésticos, eletrodomésticos, produtos para construção civil, autopeças, brinquedos (INNOVA S.A., 2012).

Como todo polímero, o poliestireno é um material classificado como de desempenho, uma vez que o valor e a demanda do produto estão associados às propriedades finais e não à composição ou pureza do material. As propriedades finais das resinas poliméricas dependem de diversas variáveis, como a natureza do polímero, o mecanismo e o processo de polimerização e, principalmente, a distribuição de massas molares, que quantifica a fração de cadeias existentes no produto final como função do número de meros. As grandezas usualmente empregadas para classificar o formato da distribuição de massa molar são a massa molar média numérica (M_n), a massa molar média ponderal (M_w) e o índice de polidispersão (PD). Em algumas aplicações específicas, distribuições largas ou bimodais são desejadas, uma vez que a fração de polímero com baixa massa molar melhora a processabilidade da resina, enquanto que a fração de elevada massa molar contribui para a melhoria das propriedades mecânicas (LENZI, 2004; ARAÚJO, 2010).

Apesar de praticamente todos os mecanismos de polimerização por adição poderem ser usados para produzir poliestireno a partir do estireno, sendo a polimerização possível até mesmo a temperatura ambiente, o poliestireno é produzido industrialmente principalmente por meio de processos radiculares. Os processos heterogêneos (polimerizações em emulsão ou suspensão) são usualmente conduzidos

em batelada, enquanto os processos em massa e solução são conduzidos predominantemente em reatores contínuos. (RAMMINGER, 2007)

A polimerização radicalar de estireno em massa ou na presença de pequena quantidade de solvente a alta temperatura tem uma significativa importância industrial, por apresentar menor sensibilidade a impurezas, gerando processos mais robustos e econômicos (ARAÚJO, 2010). Porém a operação a altas temperaturas compromete a obtenção de elevadas massa molares. Além disso, com o rápido crescimento da demanda por polímeros, torna-se necessário que os processos de polimerização sejam cada vez mais eficientes e versáteis (KIM *et al.*, 1989).

A partir da década de 80 do século passado, houve um aumento do interesse industrial por iniciadores multifuncionais para conduzir reações via radicais livres. Por isso, estudos sobre o comportamento cinético desses sistemas foram publicados, tendo em vista que a utilização desses iniciadores promove o aumento da taxa de reação sem redução das massas molares. Na prática, sistemas complexos de iniciadores, como misturas de iniciadores multifuncionais, são usados para aumentar a conversão, melhorar as propriedades do polímero e reduzir o tempo de reação (KIM *et al.*, 1989).

Nesse contexto, ressalta-se a importância do entendimento e da descrição do comportamento da polimerização com esses iniciadores multifuncionais, com objetivo de permitir a melhoria das estratégias de monitoramento, otimização e segurança do processo, o desenvolvimento de novos produtos, aumentar a capacidade de produção, a qualidade do produto e a rentabilidade da operação. Dessa forma, há necessidade e motivação para o desenvolvimento de modelos matemáticos cada vez mais eficientes, que consigam representar e prever os fenômenos decorrentes do efeito da multifuncionalidade desses iniciadores.

1.1. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento e a implementação de modelos matemáticos para descrever a polimerização em massa de estireno com iniciadores mono, bi e tetrafuncionais em sistemas batelada e contínuo. Os seguintes objetivos específicos são também perseguidos:

- Validar o modelo proposto com dados experimentais obtidos em reatores em escala de bancada operando em modos batelada e contínuo;

- Analisar as constantes cinéticas importantes que devem ser estimadas e comparar os valores obtidos com aqueles encontrados na literatura;
- Analisar o efeito da multifuncionalidade do iniciador na conversão e nas propriedades do material polimérico – massas molares médias e distribuições de massas molares.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está estruturada em sete capítulos, incluindo esta introdução. No Capítulo II apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre a cinética de polimerização com os iniciadores mono, bi e tetrafuncionais. Apresentam-se também os modelos matemáticos já propostos para descrever o mecanismo cinético. Além disso, um breve resumo sobre reatores de polimerização encerra o capítulo.

O Capítulo III descreve a metodologia e os procedimentos experimentais empregados neste trabalho, assim como a unidade experimental utilizada para sua realização.

No Capítulo IV é realizada a apresentação do modelo matemático utilizado no trabalho para descrever as trajetórias de conversão, massas molares médias (M_n e M_w) e as distribuições de massas molares para os sistemas estudados. Os detalhes dos mecanismos cinéticos e as deduções das equações de balanço são apresentados nos Apêndices A e B, respectivamente. Descrevem-se ainda os procedimentos de estimação dos parâmetros cinéticos e a implementação computacional.

O Capítulo V é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos no trabalho. Os resultados simulados foram comparados aos dados obtidos experimentalmente para a polimerização do estireno com os iniciadores mono, bi e tetrafuncionais em modos batelada e contínuo. Neste capítulo, as constantes estimadas são mostradas e comparadas com as reportadas pela literatura.

O Capítulo VI é destinado à apresentação das principais conclusões obtidas a respeito dos resultados experimentais e do desempenho do modelo proposto para a descrição do processo de polimerização. São também apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, as referências bibliográficas estão apresentadas no Capítulo VII.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. OBJETIVOS

Esse capítulo tem como objetivo apresentar uma breve revisão sobre os mecanismos de polimerização para a obtenção do poliestireno, com foco na polimerização via radicais livres. Também é abordado o emprego dos iniciadores multifuncionais, mostrando-se o mecanismo cinético da degradação e as vantagens do aumento da funcionalidade dos iniciadores. Em seguida são apresentados os mecanismos cinéticos e modelos presentes na literatura para descrever a polimerização por iniciação térmica, iniciadores bifuncionais e tetrafuncionais e para o efeito gel. Finalmente, são apresentados os processos de polimerização, com foco na polimerização em massa e nos reatores utilizados para a produção comercial de poliestireno.

2.2. MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros podem ser classificados quanto ao mecanismo de polimerização em polímeros de adição ou cadeia e polímeros de condensação ou em etapas (FLORY, 1953). Na polimerização em etapas, o crescimento da cadeia ocorre pela reação entre os grupos funcionais dos monômeros e, por isso, o crescimento da cadeia ocorre aos saltos, já que cadeias de qualquer tamanho podem reagir entre si por intermédio dos grupamentos funcionais residuais existentes na macromolécula. Exemplos clássicos de policondensação são as reações de formação de poliamidas e poliésteres (ASUA, 2007).

O mecanismo de polimerização em cadeia conta usualmente com três etapas principais: *iniciação*, *propagação* e *terminação*. Esse tipo de mecanismo é frequentemente encontrado em sistemas nos quais os monômeros apresentam ligações do tipo vinílica, como é o caso do estireno (ODIAN, 2004). Na primeira etapa, um

iniciador é adicionado ao meio reacional para reagir com o monômero e formar um centro ativo, conforme mostrado na Figura 2.1.

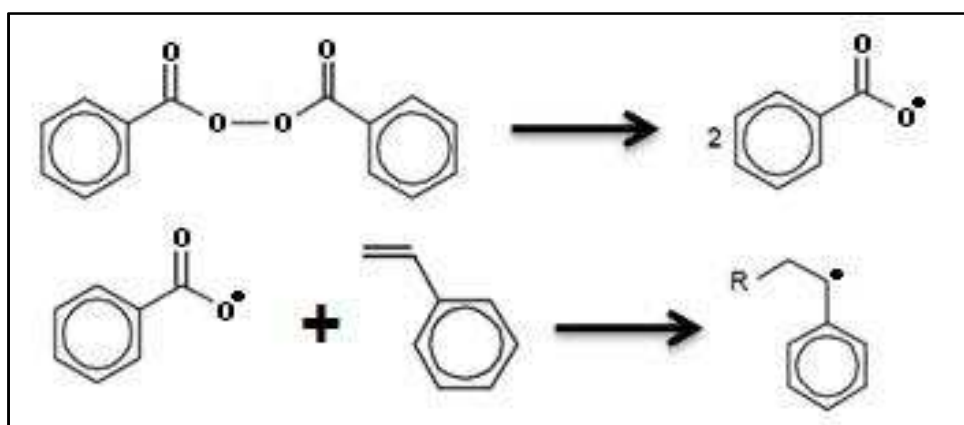


Figura 2.1. Etapa de iniciação com iniciador peróxido de benzofla.
Adaptado de ARAÚJO (2010).

Na etapa de *propagação*, o crescimento da cadeia ocorre com a inserção de um monômero de cada vez, a partir do centro ativo, conforme mostrado na Figura 2.2. Esse procedimento é repetido inúmeras vezes, à medida que a cadeia cresce.

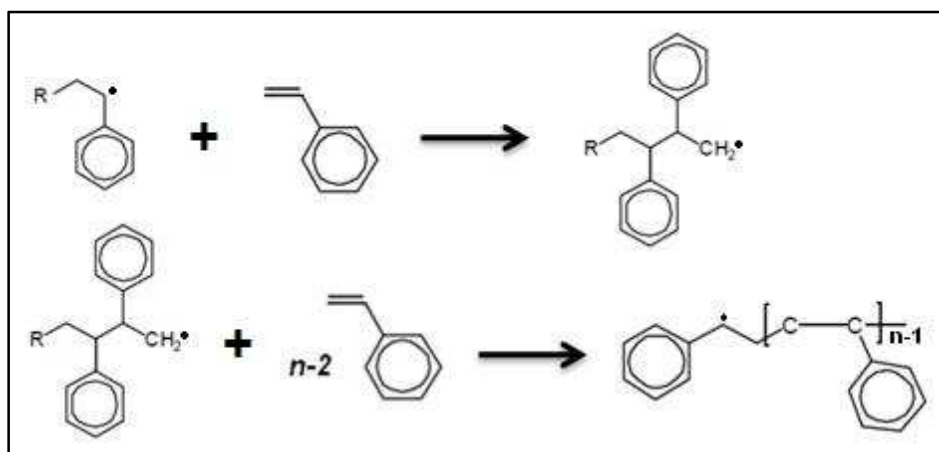


Figura 2.2. Etapa de propagação. Adaptado de ARAÚJO (2010).

Na etapa de *terminação* ocorre a extinção do centro ativo, seja por combinação, caracterizada pela condensação das cadeias ativas em crescimento, ou por desproporcionamento, caracterizada pela desativação simultânea das cadeias em crescimento por abstração de hidrogênio, conforme mostrado na Figura 2.3.

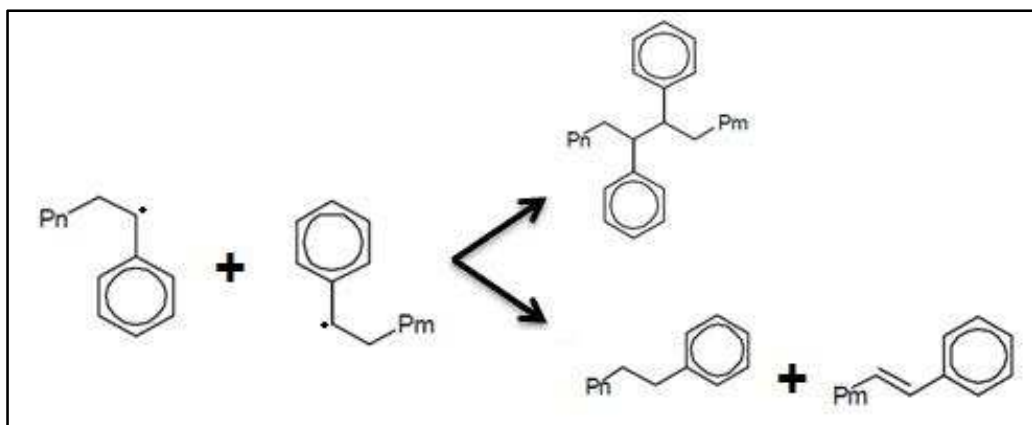


Figura 2.3. Etapa de terminação por combinação e desproporcionamento.

Adaptado de ARAÚJO (2010).

O poliestireno pode ser produzido por muitos mecanismos, como mecanismos de radicais livres, aniônico, catiônico, Ziegler-Natta, dentre outros. No entanto, os processos radicalares têm maior importância comercial (ALMEIDA, 2004). A polimerização aniônica do estireno permite a produção de poliestireno com estreitas distribuições de massas molares, geralmente utilizados para calibração de instrumentos e condução de estudos teóricos sobre a modificação das propriedades como função da massa molar (ALMEIDA, 2004). Já a polimerização catiônica é utilizada para a obtenção de poliestireno com baixas massas molares, empregado em vernizes e colas (ALMEIDA, 2004). Todas as resinas comerciais usadas para moldagem e extrusão possuem massas molares médias entre 100.000 e 400.000 g/mol e índice de polidispersão (relação entre a massa molar média ponderal e a massa molar média numérica) entre 2 e 4. Este intervalo de massas molares pode ser obtido por polimerizações via radicais livres a taxas econômicas de produção (MOORE, 1989; ALMEIDA, 2004).

2.2.1. Polimerização via radicais livres

A polimerização via radicais livres se caracteriza pela formação de espécies ativas na forma de radicais livres. Sendo assim, o centro ativo na etapa de propagação tem natureza radicalar. No mecanismo radicalar, o aumento da taxa de reação impõe o aumento do número de radicais, restringindo a possibilidade de obtenção de altas taxas de polimerização e elevada massa molar simultaneamente (VILLALOBOS *et al.*, 1991).

Além disso, muitas vezes é difícil controlar as propriedades finais do polímero, por causa do caráter estocástico da reação (ODIAN, 2004).

Por causa dessas limitações, as possibilidades de aumentar a produtividade de um processo de polimerização com iniciadores monofuncionais convencionais são limitadas (VILLALOBOS *et al.*, 1991). Dessa forma, a utilização dos iniciadores multifuncionais em polimerizações radiculares tem sido investigada há mais de três décadas e hoje desperta grande interesse industrial.

2.2.2. Iniciadores multifuncionais

Ao contrário dos iniciadores convencionais utilizados nas polimerizações via radicais livres, como o peróxido de benzoíla (BPO), mostrado na Figura 2.1, que possui apenas um grupo peróxido lábil, os iniciadores multifuncionais são definidos como espécies geradoras de radicais livres que contêm mais de um grupo lábil (peróxidos ou azocompostos), simétricos ou assimétricos, com características de decomposição térmica diferentes (CHOI e LEI, 1987). Na Figura 2.4 são mostrados exemplos desses iniciadores.

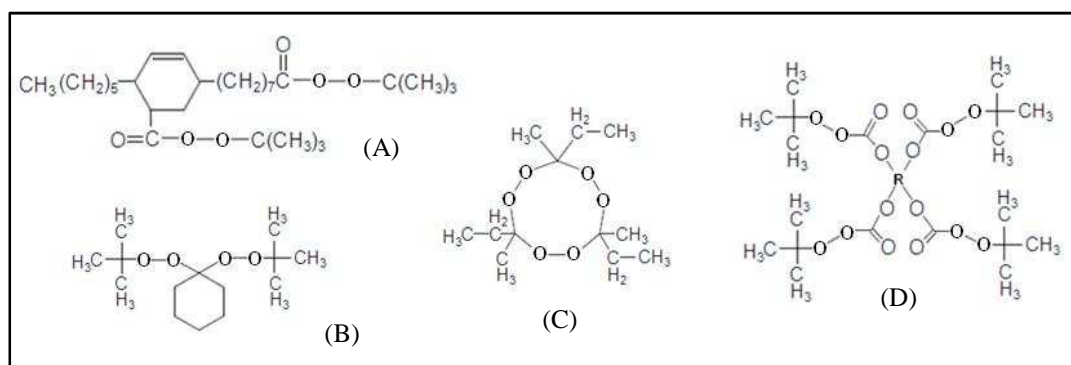


Figura 2.4. Iniciadores multifuncionais. Em (A) iniciador bifuncional assimétrico (KIM *et al.*, 1989); Em (B) iniciador bifuncional simétrico (ALMEIDA, 2004); Em (C) iniciador trifuncional (SHENG *et al.*, 2004); Em (D) iniciador tetrafuncional simétrico (SCORAH *et al.*, 2006).

O mecanismo de polimerização com os iniciadores multifuncionais é significativamente mais complexo do que com o iniciador monofuncional, mas segue as mesmas etapas fundamentais da cinética convencional. A primeira diferença entre os iniciadores monofuncionais e aqueles com funcionalidade superior é que esses últimos podem teoricamente produzir espécies com mais de um centro ativo por molécula

(SCORAH *et al.*, 2006). Na Figura 2.5 é apresentada a decomposição do iniciador bifuncional simétrico (Luperox®331) e na Figura 2.6 é mostrada a decomposição do iniciador tetrafuncional simétrico (Luperox®JWEB50), sendo possível observar os di-, tri- ou tetra-radicais que podem ser formados.

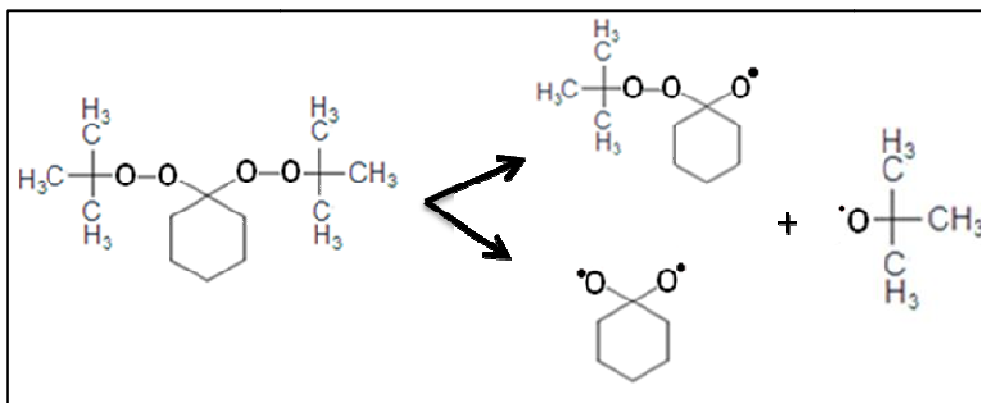


Figura 2.5. Decomposição de um iniciador bifuncional.

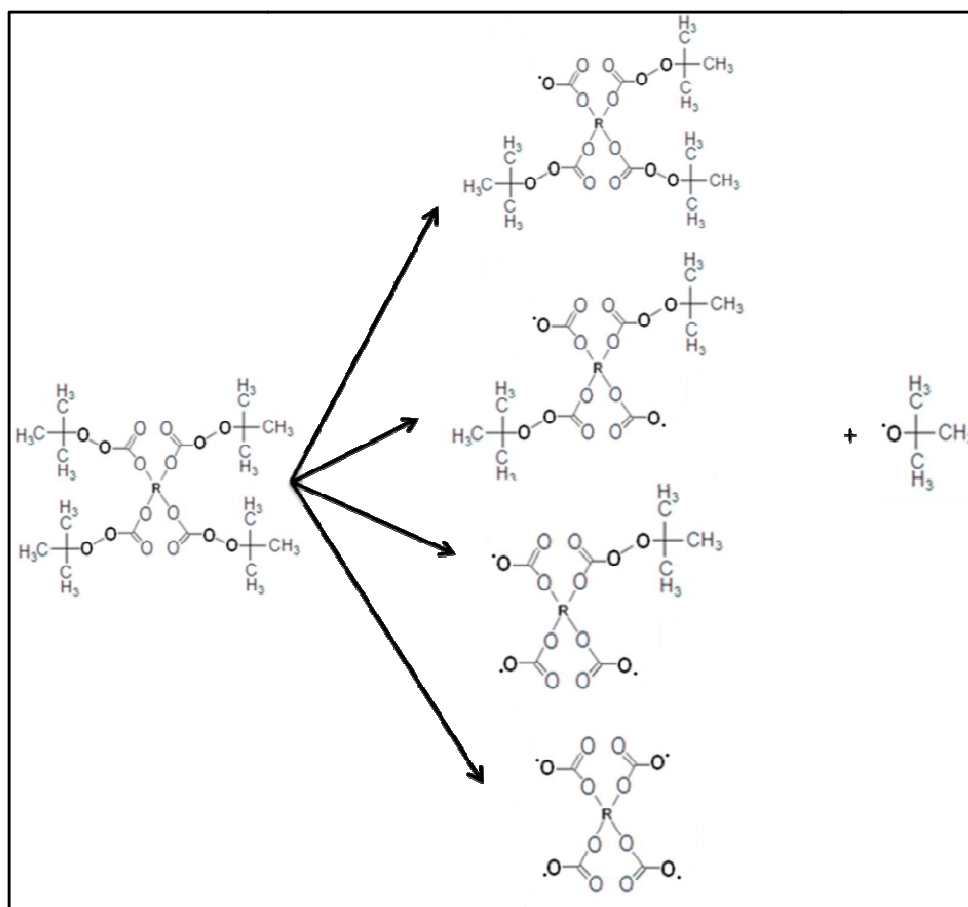


Figura 2.6. Decomposição de um iniciador tetrafuncional.

Dessa forma, a decomposição sequencial desses grupos funcionais permite que etapas de iniciação, propagação e terminação ocorram múltiplas vezes em uma mesma molécula (SCORAH *et al.*, 2006), o que pode promover o crescimento da cadeia tanto em termos do tamanho como em termos de ramificações. Assim, é também possível obter simultaneamente altas taxas de polimerização e elevadas massas molares (CHOI e YOON, 1992), pois as moléculas podem crescer em várias dimensões. Além disso, outra vantagem prática decorrente do uso desses iniciadores é o maior controle das massas molares, sem grandes modificações das condições de operação do reator. Adicionalmente, ao contrário dos iniciadores monofuncionais convencionais, os grupos funcionais dos iniciadores multifuncionais podem ser decompostos de maneira controlada pela variação das condições de polimerização, oferecendo maior grau de liberdade para otimização do processo (KIM *et al.*, 1989).

A utilização de iniciadores com três ou mais grupos lábeis, dependendo da estrutura e condições de operação, pode produzir polímeros ramificados, com estruturas complexas tipo “estrelas” (SCORAH *et al.*, 2007). A introdução de ramificações no polímero final afeta fortemente suas propriedades. Na maioria dos casos, polímeros com um número pequeno, mas controlável, de ramificações despertam grande interesse, porque tais materiais podem oferecer um compromisso prático entre resistência física e facilidade de processamento. Isso é possível porque polímeros ramificados geralmente exibem menor viscosidade, quando comparados aos polímeros lineares de mesma massa molar, o que pode facilitar a operação de processos de revestimento, extrusão e outros processos de transformação (ROBELLO *et al.*, 2002; KRUPINISKI, 2000; KASEHAGEN *et al.*, 2002). Iniciadores multifuncionais - tetra, penta, hexa e decafuncional - podem ser usados para a obtenção de polímeros “estrelas” com um número controlado de ramificações e distribuições de massas molares estreitas (ROBELLO *et al.*, 2002). LEE *et al.* (2005) também sintetizaram arquiteturas diferentes de poliestirenos ramificados, mas com a mesma massa molar. Os autores utilizaram iniciadores bi e trifuncionais e conseguiram uma série de poliestirenos com ramificações bem definidas, adequadas para o estudo dos efeitos dessas ramificações sobre as propriedades do material. Uma diminuição da viscosidade intrínseca e dos coeficientes de difusão a diluição infinita foi verificada com o aumento do número de extremidades na cadeia. Os valores da temperatura de transição vítrea também mostraram tanto os efeitos dos pontos de junção como o aumento do volume livre, devido à multiplicação dos grupamentos terminais.

Os iniciadores multifuncionais cíclicos também têm sido investigados na polimerização via radicais livres (CERNA *et al.*, 2002; SHENG *et al.*, 2004). Durante a polimerização, a decomposição de um dos grupos lábeis provoca a abertura do anel, gerando cadeias lineares com dois radicais, conforme mostrado na Figura 2.7.

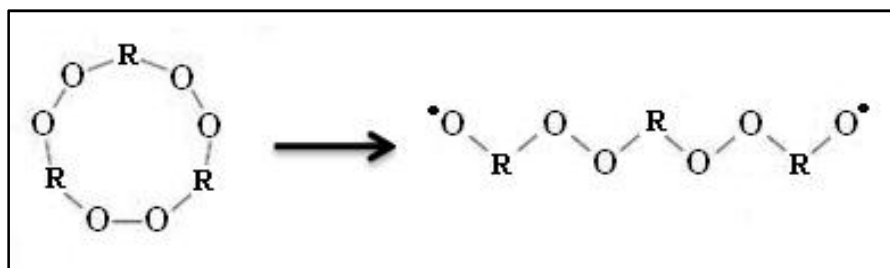


Figura 2.7. Exemplo de iniciador triperóxido cíclico.
(SCORAH *et al.*, 2007).

Dessa forma, esses iniciadores cíclicos não possuem habilidade para produzir polímeros ramificados, apresentando comportamentos muitas vezes similares, aos dos iniciadores bifuncionais (SCORAH *et al.*, 2007).

2.3. CINÉTICA E MODELAGEM

2.3.1. Iniciação térmica

Muitos monômeros, incluindo o estireno, iniciam a polimerização espontaneamente quando aquecidos na ausência de iniciadores. Na maioria dos casos, essa polimerização espontânea é iniciada por homólise térmica de impurezas presentes no monômero (incluindo peróxidos e hidroperóxidos formados devido à presença de oxigênio). As taxas da polimerização auto-iniciada é em geral muito menor que a polimerização que utiliza iniciador, mas de forma alguma pode ser negligenciada (ODIAN, 2004).

Um mecanismo para a iniciação térmica do estireno foi proposto por MAYO (1961). A primeira etapa consiste na reação de dimerização de Diels Alder a partir de duas moléculas de estireno. Em uma etapa subsequente, o radical formado reage com uma terceira molécula de estireno, produzindo dois tipos de radicais, responsáveis pela iniciação da polimerização, conforme mostrado na Figura 2.8. Ao propor esse

mecanismo, MAYO (1961) observou que a taxa de polimerização é de ordem 5/2 em relação ao monômero, o que implica em uma iniciação de terceira ordem. PRIOR e COCO (1970) também fizeram estudos sobre o mecanismo da iniciação térmica; contudo, os resultados obtidos levaram à confirmação do mecanismo de MAYO (1961).

HUI e HAMIELEC (1972) propuseram um modelo cinético para a iniciação térmica. Os autores fizeram um estudo experimental sobre a polimerização térmica do estireno, em uma faixa de temperatura de 100 a 200 °C e uma faixa de conversão de 0 a 100%. Dados experimentais de conversão, massas molares médias e distribuições de massas molares foram utilizados nos modelos, que consideraram a reação de iniciação como sendo de segunda ou de terceira ordem. O modelo de terceira ordem apresentou resultados satisfatórios para conversão e massas molares médias. As constantes cinéticas para cada etapa de reação foram determinadas, considerando todas as constantes independentes do comprimento da cadeia, mas dependentes da conversão.

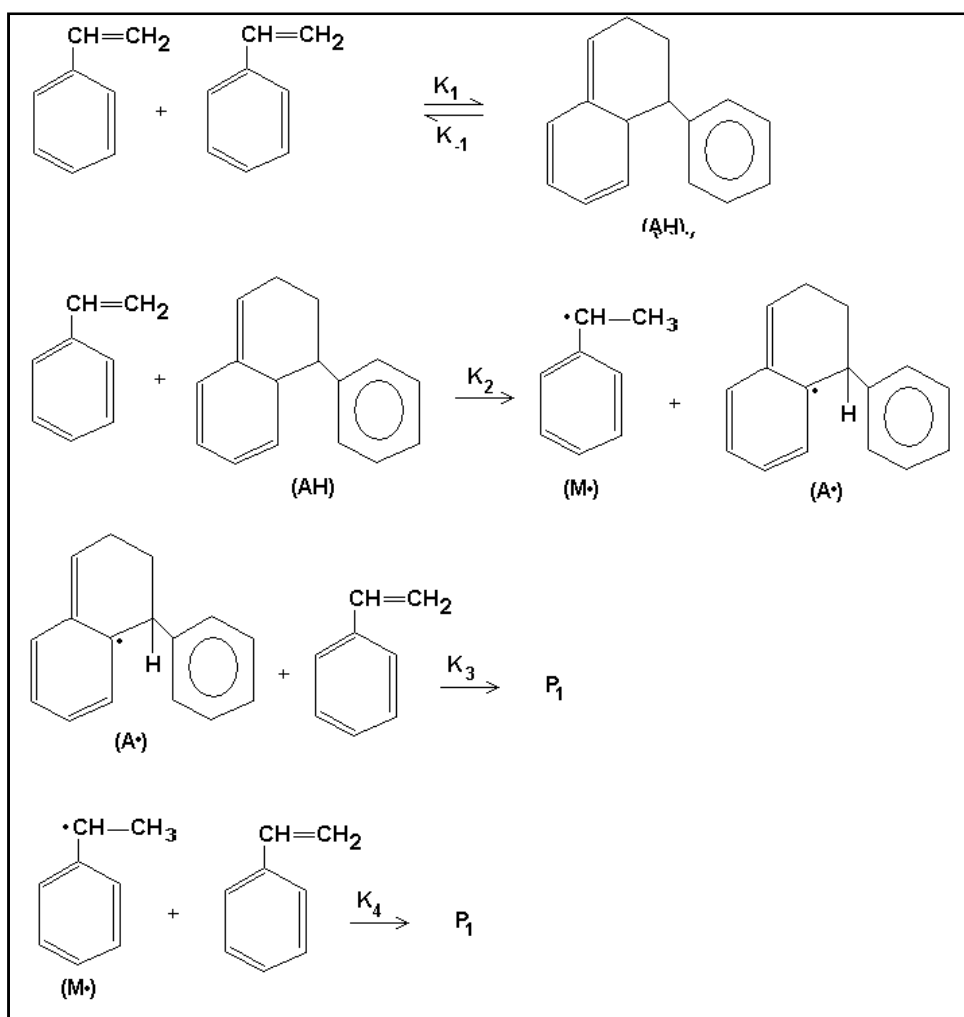


Figura 2.8. Etapas da cinética de iniciação térmica (MAYO, 1961 *apud* ALMEIDA, 2004).

2.3.2. Iniciador bifuncional

Modelos cinéticos detalhados para descrever a polimerização em massa de estireno com o iniciador bifuncional diperoxido-éster, realizada em reator batelada isotérmico, foi desenvolvido por CHOI e LEI (1987), KIM e CHOI (1989) e BENBACHIR e BENJELLOUN (2001). A hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) foi aplicada para as espécies vivas e as equações de balanço de massa e dos momentos estatísticos das distribuições de massas molares foram integradas com o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Para a descrição do efeito gel (redução das constantes cinéticas causada por limitações difusionais), foi utilizada a correlação empírica proposta por HUI e HAMIELEC (1972). Os autores mostraram que os grupos lábeis do iniciador com características de decomposição térmica diferentes proporcionaram a obtenção de polímeros com massas molares mais elevadas do que aquelas obtidas com iniciadores monofuncionais convencionais. Observaram também que altas conversões, elevadas massas molares e distribuições de massas molares estreitas foram obtidas simultaneamente em um curto tempo de reação com o uso do iniciador bifuncional. Mostraram ainda que o efeito desse iniciador foi mais pronunciado a altas temperaturas. Os resultados simulados foram comparados com dados experimentais e mostraram que o modelo proposto foi capaz de prever a evolução da conversão de monômero, massas molares médias e distribuições das massas molares de forma satisfatória.

KIM *et al.* (1989) apresentaram um estudo experimental da polimerização em massa de estireno com o iniciador bifuncional assimétrico - 4(t-butil peróxido de carbonila)-3-hexil-6-[7-(t-butil peróxido de carbonila)heptil]ciclohexano. Os autores utilizaram o método de busca direta de Rosenbrock (ROSENBROCK,1960) para determinar o fator de eficiência do iniciador bifuncional. Teoricamente, os dois grupos peróxidos do iniciador deveriam possuir eficiências diferentes, porém o mesmo fator foi considerado para os dois grupos. Os autores observaram que o iniciador bifuncional possui uma eficiência (0,53) relativamente menor que a encontrada para os iniciadores monofuncionais convencionais (0,6 – 0,8). Em geral, o fator de eficiência do iniciador diminui com o aumento do número de grupos lábeis presentes na molécula. Os dados experimentais de conversão e massas molares obtidos em diferentes condições de temperatura e concentração de iniciador foram comparados com os resultados obtidos

por simulação com o modelo proposto por KIM e CHOI (1989) e uma boa predição da realidade experimental foi obtida.

O mecanismo cinético de polimerização em massa de estireno com o iniciador bifuncional simétrico - 2,5-dimetil-2,5-bis(peróxido de benzoíla)hexano foi estudado por CHOI *et al.* (1988). As etapas de iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia das várias espécies poliméricas foram consideradas. O modelo matemático para o sistema batelada isotérmico também foi apresentado e a hipótese do estado quasi-estacionário foi aplicada para as espécies vivas, resultando em um conjunto de equações algébricas que foi resolvido pelo método de Newton-Raphson. Para o cômputo das massas molares médias, as equações de balanço dos momentos estatísticos das distribuições de massas molares foram integradas juntamente com as equações de balanço material pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Para a descrição do efeito gel, foi utilizada a correlação sugerida por FRIIS e HAMIELEC (1976). Os resultados simulados foram comparados aos dados obtidos experimentalmente e indicaram que o modelo conseguiu descrever a evolução da conversão de monômero e as massas molares médias nas condições empregadas.

VILLALOBOS *et al.* (1991) descreveram o mecanismo de reação para a polimerização em massa de estireno com iniciadores bifuncionais simétricos. Na cinética de decomposição dos dois grupos peróxidos, os autores incluíram a mudança na energia de ativação para a homólise do segundo grupo peróxido, que ocorre somente após a homólise do primeiro. O modelo matemático para um reator batelada também foi desenvolvido, admitindo diferentes estabilidades térmicas para os dois grupos peróxidos na mesma molécula do iniciador. Os autores consideraram que a estabilidade térmica dos grupos peróxidos não decompostos é independente do comprimento da cadeia, que a etapa de terminação ocorre apenas por combinação e que a etapa de transferência de cadeia para o monômero ocorre com a mesma taxa para todos os radicais, com ou sem grupos peróxidos não decompostos, e para qualquer tamanho de cadeia. A hipótese da cadeia longa foi considerada válida para o consumo de monômero, de maneira que monômero é consumido principalmente na reação de propagação, sendo negligenciável o consumo por iniciação térmica e química e por transferência de cadeia. A técnica dos momentos foi utilizada e as equações diferenciais para os radicais foram simplificadas em equações algébricas pela aplicação da hipótese do estado quasi-estacionário. Para a descrição do efeito gel, foi utilizada a teoria do volume livre. As equações diferenciais foram integradas pelo método de Runge-Kutta de 5ª/6ª ordem e a concentração de

polímero, conversão de monômero e massas molares médias foram obtidas ao longo do tempo. Três tipos de iniciadores bifuncionais foram avaliados experimentalmente e comparados com os resultados obtidos com um iniciador monofuncional para mostrar as vantagens dos iniciadores bifuncionais. A predição do modelo para as mesmas condições estudadas mostrou um excelente ajuste com os dados experimentais. Os autores concluíram que a distribuição de massas molares, com iniciadores bifuncionais, é controlada pela taxa de polimerização. Demonstraram também que elevadas massas molares, altas taxas de reação e distribuições de massas molares estreitas podem ser obtidas simultaneamente com o uso desses iniciadores.

A cinética de polimerização em massa de estireno na presença de uma mistura binária de iniciadores bifuncionais simétricos foi investigada por CHOI e YOON (1992). Quando iniciadores bifuncionais com estabilidades térmicas diferentes são misturados, um iniciador assimétrico é formado *in situ* via reações de propagação, transferência de cadeia e terminação. Para a quantificação da cinética de polimerização, um modelo foi desenvolvido e as equações de momentos estatísticos foram usadas para calcular as massas molares médias. As equações foram integradas simultaneamente com as equações de balanço pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem. Os autores consideraram o mesmo fator de eficiência de iniciação para os grupos peróxidos e propuseram uma correlação empírica para determinar esse fator, baseada em uma função linear com a concentração de grupos peróxidos. Para as várias condições de polimerização, um bom ajuste foi obtido entre a predição do modelo e os dados experimentais de conversão de monômero e massas molares. Foi realizada ainda uma comparação com resultados simulados usando um modelo com iniciador monofuncional, a fim de ilustrar o efeito da mistura de iniciadores bifuncionais no aumento da massa molar do polímero.

CAVIN *et al.* (2000) apresentaram um modelo difusivo semi-empírico detalhado para a polimerização em massa de estireno via radical livre com um iniciador bifuncional simétrico – 2,5 dimetil-2,5-bis(2-etil peróxido de hexanoíla)hexano, em processo batelada. Para o desenvolvimento do modelo, a iniciação térmica e a transferência de cadeia foram desconsideradas e apenas a terminação por combinação foi considerada. A constante da taxa de terminação foi considerada idêntica para todas as espécies radicalares e o efeito gel foi descrito com auxílio de uma correlação empírica, proposta por CHOI e YOON (1992). Os resultados simulados foram comparados aos dados experimentais, o que permitiu verificar que o modelo foi capaz

de prever a conversão e massa molar numérica, mas apareceram discrepâncias para altas temperaturas e baixas concentrações de iniciador.

CHEN (2000) apresentou um modelo matemático para prever o desempenho em estado estacionário do processo contínuo em massa de polimerização do estireno com iniciação por peróxido. O modelo incluiu a cinética de polimerização, os reatores, os pré-aquecedores da seção de desvolatilização, o equilíbrio líquido-vapor na seção de desvolatilização e as propriedades do produto final, tanto para uma unidade de poliestireno cristal, como para uma unidade de poliestireno de alto impacto. Para o modelo cinético, o estudo considerou a iniciação térmica proposta por HUI e HAMIELEC (1972) e iniciadores mono e bifuncionais. O modelo desenvolvido foi utilizado para determinar os efeitos da composição de alimentação, temperatura, tipo de iniciador e concentração do iniciador sobre a conversão do monômero, massas molares médias, formação dos dímeros e trímeros, densidade, viscosidade, índice de fluidez, propriedades térmicas e tensão de ruptura do produto final.

ASTEASUAIN *et al.* (2004) estudaram o efeito dos iniciadores bifuncionais assimétricos sobre a distribuição de massas molares do estireno. Para isso, aplicaram a técnica das funções geradoras de probabilidade nas equações de balanço de massa que compõem o modelo proposto por KIM e CHOI (1989). As funções geradoras de probabilidade foram calculadas e, então, invertidas numericamente para a obtenção da distribuição de massas molares. As equações dos momentos estatísticos para os radicais e cadeias de polímeros foram resolvidas juntamente com as funções geradoras. Ao contrário dos outros modelos encontrados na literatura, os autores não aplicaram a hipótese do estado quasi-estacionário para os radicais, o que permitiu a obtenção de conversão perto de 100%, onde essa hipótese não é mais válida. Os resultados da simulação obtidos com esse modelo coincidem com aqueles obtidos por KIM e CHOI (1989), mas permite uma predição completa da distribuição de massa molar. O modelo foi validado com dados experimentais de massas molares disponíveis e mostrou boa predição para a distribuição de massas molares. O modelo foi utilizado como uma ferramenta para avaliar as condições operacionais do reator batelada em que é possível a obtenção de distribuições de massas molares com característica bimodal.

ALMEIDA (2004) desenvolveu um modelo matemático para a polimerização em solução do estireno via radicais livres, a fim de prever o comportamento estacionário e dinâmico do processo contínuo de produção do poliestireno. O mecanismo cinético utilizado foi proposto por VILLALOBOS *et al.* (1991) e a

modelagem incluiu a cinética de polimerização em dois reatores CSTR auto-refrigerados em série e o equilíbrio líquido-vapor na seção de reação. Os resultados da simulação mostraram uma boa capacidade de predição do modelo, quando comparado com dados reais de conversão, massas molares médias, índices de polidispersão, índices de fluidez e propriedades térmicas para diferentes *grades* do polímero obtidos em uma planta industrial.

As reações de polimerização com iniciadores mono e bifuncionais também foram estudadas por MACHADO e LONA (2010) com auxílio de modelos matemáticos e dados experimentais disponíveis na literatura para a polimerização com dois tipos de iniciadores bifuncionais – L256 e D162. As simulações apresentaram um bom ajuste com os dados experimentais. Para investigar o comportamento dos iniciadores bifuncionais, as simulações foram realizadas para analisar o efeito da concentração de iniciador e temperatura sobre a conversão e as massas molares médias. Os resultados de conversão de monômero e massas molares médias obtidos com L256 mostraram as vantagens do uso do iniciador bifuncional em relação ao iniciador monofuncional, especialmente quando baixas temperaturas e baixa concentração de iniciador foram utilizadas, o que permitiu a obtenção de altas conversões e elevadas massas molares simultaneamente. Porém, o comportamento observado para o iniciador D162 foi similar ao obtido com o iniciador monofuncional. Dessa forma, os autores concluíram que a eficiência desses iniciadores está diretamente relacionada às condições de operação empregadas durante a polimerização.

ARANI *et al.* (2010) utilizaram simulação baseada na técnica de Monte Carlo para investigar a cinética de polimerização em massa de estireno via radicais livres com iniciadores bifuncionais. O mecanismo cinético e as hipóteses utilizadas foram propostos por BENBACHIR e BENJELLOUN (2001). Os efeitos da concentração de iniciador e monômero e da temperatura foram observados sobre a conversão de monômero, massas molares médias, índice de polidispersão e distribuições de massas molares. Esses resultados foram comparados com os obtidos para o iniciador monofuncional. De acordo com as simulações realizadas para o iniciador monofuncional, o aumento da concentração de iniciador ou temperatura resultou no aumento de conversão e redução de massa molar, em conformidade com os resultados clássicos. Ao empregar o iniciador bifuncional, foi observado que, para o mesmo tempo de reação utilizado com o iniciador monofuncional, altas conversões de monômero, elevadas massas molares e distribuições de massas molares estreitas foram obtidas.

2.3.3. Iniciador tetrafuncional

Em 2001, ATOFINA Chemicals Inc. introduziu no mercado um iniciador tetrafuncional, Luperox®JWEB50, desenvolvido especificamente para a indústria de estirênicos, visando à produção de elevadas massas molares e um aumento da produtividade do poliestireno cristal de forma rentável. O iniciador Luperox®JWEB50 é um peróxido líquido, estável a temperatura ambiente e com tempo de meia vida similar ao dos peróxidos cíclicos já utilizados, sendo adequado para o processo de polimerização em massa de estireno (GAO *et al.*, 2004). KRUPINSKI (2000) usou uma combinação de iniciação térmica e peróxido tetrafuncional para produzir poliestireno com melhor resistência à fusão.

FITYANI-TRIMM *et al.* (2003) foram os primeiros a avaliar o comportamento cinético do iniciador Luperox®JWEB50 academicamente. Para isso, realizaram um estudo experimental para avaliar o efeito da funcionalidade do iniciador sobre a polimerização em massa de estireno via radicais livres. Os resultados de conversão de monômero, massas molares médias e características estruturais do polímero foram comparados com aqueles obtidos utilizando o iniciador monofuncional homólogo Luperox®TBEC, também produzido pela ATOFINA Chemicals, Inc. Os efeitos de três variáveis foram estudados: temperatura, concentração e funcionalidade do iniciador. Os autores observaram que, com o aumento da temperatura, a taxa de polimerização aumentou, conforme esperado; porém, o índice de polidispersão não foi afetado pela variação da temperatura. Esse resultado é diferente daquele observado por VILLALOBOS *et al.* (1991) e CHOI *et al.* (1988), que encontraram uma redução do índice de polidispersão a altas temperaturas ao utilizarem iniciadores bifuncionais. Em relação à concentração de iniciador, foi observado que, ao comparar o desempenho dos iniciadores nas mesmas concentrações, o iniciador Luperox®JWEB50 promoveu uma taxa de polimerização maior que a obtida com o iniciador monofuncional, enquanto que as massas molares e índice de polidispersão foram similares aos encontrados com o iniciador Luperox®TBEC. Por outro lado, ao realizarem a comparação utilizando para o iniciador Luperox®TBEC uma concentração quatro vezes maior que a utilizada para o iniciador Luperox®JWEB50, taxas de polimerização similares foram obtidas e massas molares mais elevadas com iniciador Luperox®JWEB50 foram observadas. Uma avaliação do grau de ramificação do polímero foi realizada, permitindo observar que as amostras produzidas com o iniciador tetrafuncional apresentaram uma mistura de

material ramificado e linear, enquanto que, com o iniciador monofuncional, apenas estruturas lineares foram encontradas.

O mecanismo cinético e a modelagem matemática para o sistema com iniciador tetrafuncional foram apresentados com detalhes por SCORAH *et al.* (2006). O mecanismo de polimerização com o iniciador tetrafuncional é significativamente mais complexo do que o mecanismo com iniciadores bifuncionais, pois é possível a obtenção de di-, tri- e tetra-radicaís. A segunda e mais importante fonte de complexidade provém das decomposições sucessivas, propagações e terminações por reações de combinação, que permitem a obtenção de espécies com mais grupos funcionais do que o iniciador original. Esses grupos funcionais, ao sofrerem decomposição, permitem que a cadeia continue crescendo em tamanho, ramificação e funcionalidade. Dessa forma, para a proposta de um mecanismo definitivo, a distribuição de funcionalidade da cadeia foi limitada. Assim, para reduzir a complexidade do modelo, foi considerado que as moléculas de radicaís poderiam ter no máximo dois sítios ativos e que não mais do que dois radicaís do tipo "estrela" poderiam se combinar, resultando, portanto, em uma molécula de polímero com no máximo seis grupos não decompostos. O tipo ou estrutura da molécula de polímero foi definido pelo número de "núcleos", derivado a partir do número de núcleos que o iniciador contém. Por exemplo, o mono-radical linear, mostrado na Figura 2.6, permite a obtenção de polímero linear, denotado sem nenhum núcleo, enquanto o tetra-radical permite a formação de um polímero ramificado, denotado por um núcleo ou "estrela". A terminação por combinação de dois radicaís "estrelas" leva a uma cadeia de polímero com dois núcleos, chamada de "estrelas acopladas".

Os autores ainda consideraram que todos os grupos funcionais possuem cinéticas de decomposição idênticas, baseados na hipótese de que a estabilidade térmica dos grupos não é afetada pela decomposição dos grupos vizinhos. No entanto, um efeito de indução pode estar presente quando um grupo vizinho se decompõe (IVANCHEV, 1979).

A modelagem do mecanismo de polimerização proposto foi realizada com auxílio dos balanços em base molar para cada espécie e a utilização do método dos momentos para descrever as massas molares médias. Para a descrição do efeito gel, foi utilizada a Teoria do Volume Livre. Por meio de vários estudos de caso, o modelo foi capaz de demonstrar que a concentração e comprimento da cadeia de polímero de várias estruturas (ou seja, linear, estrela ou estrelas acopladas) dependem das condições de reação. Além disso, dados de conversão e massas molares obtidos por FITYANI-

TRIMM *et al.* (2003) foram comparados com os resultados simulados para a validação do modelo, sendo possível verificar boa concordância entre as previsões do modelo e a realidade experimental. O modelo também foi usado para explicar diferenças observadas experimentalmente no comportamento de um iniciador tetrafuncional com estireno, em comparação com metacrilato de metila (MMA).

2.3.4. Efeito gel

Na polimerização via radicais livres, é normalmente esperado que a taxa de reação diminua com o tempo, já que monômero e iniciador são consumidos ao longo da reação. No entanto, o comportamento oposto é observado para muitas polimerizações; ou seja, aumento da taxa de reação com a conversão (ODIAN, 2004). Esse fenômeno, conhecido por efeito gel (ou *Trommsdorff*), deve ser considerado para reações de polimerização via radicais livres em que a reação de terminação torna-se controlada pela difusão. Assim, com o aumento da conversão, ocorre a diminuição da constante efetiva da taxa de terminação, o que leva ao aumento da concentração de radicais e das taxas de polimerização (VILLALOBOS *et al.*, 1991).

Esse fenômeno pode causar prejuízos às propriedades do produto, devido ao alargamento da distribuição de massa molar. No caso de perda de controle total da reação, é possível que ocorra a explosão do reator, causado pela grande quantidade de calor gerado na reação, principalmente para polimerizações em massa ou com baixa concentração de solvente. O efeito é maximizado porque a transferência de calor é comprometida pela alta viscosidade do meio reacional (ACHILIAS *et al.*, 1992 *apud* MELO, 2009).

HUI e HAMIELEC (1972) propuseram uma correlação empírica em função da temperatura e conversão para descrever o efeito gel nas polimerizações de estireno. O'NEIL *et al.* (1998) descreveram diversas teorias que surgiram para tentar explicar esse fenômeno. A formação de entrelaçamento entre as cadeias desempenha papel fundamental na restrição da mobilidade das cadeias, levando à diminuição da constante de terminação. Porém, O'NEIL *et al.* (1996) mostrou que o efeito gel ocorre mesmo na ausência de entrelaçamentos na cadeia e que as tendências quantitativas esperadas caso estes fossem a principal causa do efeito gel não são confirmadas experimentalmente. Uma interpretação possível é a de que as reações de terminação em níveis intermediários de conversão são dominadas por reações entre cadeias ativas curtas (não

emaranhadas) e cadeias ativas longas (emaranhadas). Esse processo pode ser controlado pela difusão das cadeias curtas, que apresentam maior mobilidade. Essa ideia também não explica a presença do efeito gel na ausência dos entrelaçamentos e não foi significativamente testada experimentalmente. O'SHAUGHNESSY e YU (1994a, 1994b) desenvolveram a modelagem do efeito gel baseada nessa teoria e avaliaram o efeito da autoaceleração sobre conversão e no alargamento da curva de distribuição de massa molar. Uma teoria bastante popular está relacionada com a ideia do volume livre. Apesar de existirem várias versões de modelos para o volume livre, a ideia principal da teoria é que a restrição da mobilidade está associada à diminuição do volume livre, à medida que o monômero é convertido em polímero. O'NEIL *et al.* (1998) mostraram que essa teoria é adequada para modelar o efeito gel, uma vez que trata de forma adequada os efeitos da temperatura na etapa de terminação. No entanto, como essa teoria não descreve como a massa molar é dependente da etapa de terminação, ela ainda não é uma teoria completa para o efeito gel. Além disso, modelos baseados na Teoria do Volume Livre exigem a estimação de excessivo número de parâmetros.

2.4. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

O poliestireno obtido via radicais livres pode ser produzido por processos em massa, solução, suspensão ou emulsão (ALMEIDA, 2004). Os processos de polimerização em emulsão e em suspensão são heterogêneos e permitem a obtenção do material na forma particulada (LENZI, 2002). No entanto, esses processos requerem o uso de um meio dispersante, o que reduz o volume útil do reator. Por isso, as resinas comerciais produzidas em grandes quantidades são normalmente fabricadas em processos em massa contínuos.

No jargão industrial, a diferença entre o processo em massa e o processo em solução não é muito clara. A diferença efetiva entre estes dois é de que o processo em massa não possui nenhum solvente presente na reação, ao passo que o processo em solução requer uma quantidade de solvente na reação. Porém, alguns processos de polimerização em massa (semi-massa) industriais usam de 5 a 25% de solvente como auxiliar de polimerização, tendo em vista que o grande problema desse tipo de polimerização é a dissipação de calor. Como a viscosidade da mistura reacional aumenta rapidamente com a conversão, a agitação torna-se difícil, gerando pontos quentes na massa reacional (MACEDO, 2006). Geralmente, polímeros com elevada

pureza são obtidos nos processos em massa (semi-massa), uma vez que somente monômeros, polímeros, iniciadores e uma pequena quantidade de solvente, que muitas das vezes não é recuperada, estão presentes.

As dificuldades encontradas na polimerização em massa podem ser superadas por meio da polimerização em solução, já que o solvente reduz a viscosidade da mistura reacional, facilitando a agitação e auxiliando a transferência de calor. Contudo, o solvente adicionado deve ser separado do polímero, o que não é economicamente atrativo. Desse modo, a polimerização em solução tende a ser usada somente em aplicações nas quais o polímero pode permanecer em solução (LOVELL *et al.*, 1997 *apud* MACEDO, 2006).

2.4.1. Reatores

A escolha do tipo de reator para conduzir o processo de polimerização exerce forte influência na qualidade do polímero final obtido e na viabilidade econômica do processo. Essa influência foi amplamente discutida por ZHANG e RAY (2002 a, 2002b), que também apresentaram a modelagem para processos do tipo batelada, semi-batelada e contínuo conduzidos em reatores do tipo tanque agitado e em reatores tubulares.

As polimerizações em massa (semi-massa) são geralmente conduzidas em reatores STR (*Stirred Tank Reactors*, tanques agitados) em sistemas batelada ou contínuo. As principais características que devem ser observadas nos reatores são o grau de mistura axial e radial e as formas de transferência de calor, já que as reações de polimerização são exotérmicas. A remoção do calor pode ser feita por meio da adição de uma alimentação fria, superfícies de troca térmica, resfriamento por evaporação ou encamisamento do tanque. Quanto ao grau de mistura, a Figura 2.9 apresenta diferentes tipos de reatores em função da mistura obtida.

O reator CSTR é um dos três tipos principais de reatores usados para conduzir a polimerização do poliestireno em uso comercial (MOORE, 1989). Pode ser agitado por um impelidor tipo turbina, tipo âncora ou tipo helicoidal, listados na ordem de aumento de capacidade de mistura a altas viscosidades. Estes reatores normalmente operam 50 a 70% cheios, havendo espaço para formação de espuma e retirada de vapor. No processo contínuo industrial, um CSTR é utilizado para pré-polimerizar o monômero até uma

conversão de aproximadamente 30 a 40%. A reação é completada em um segundo reator, projetado para operar a altas conversões (ALMEIDA, 2004).

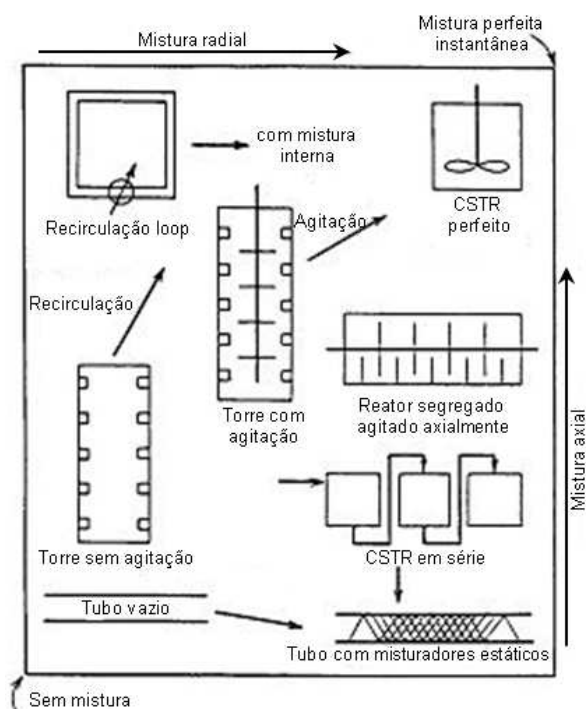


Figura 2.9. Tipos de reatores de poliestireno em função da mistura axial e radial.

Adaptado de MOORE (1989).

2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na literatura, a maioria dos trabalhos experimentais e de modelagem de polimerização do estireno está concentrada na utilização dos iniciadores monofuncionais e bifuncionais para polimerização em massa conduzida em modo batelada. Para os iniciadores tetrafuncionais, apenas um grupo desenvolveu um mecanismo cinético e um modelo matemático para investigar os efeitos da funcionalidade desse tipo de iniciador sobre a conversão e as massas molares médias do polímero. Dessa forma, uma investigação teórico-experimental mais profunda sobre os efeitos desses iniciadores na distribuição de massas molares ainda não foi realizada e comparações do desempenho desses iniciadores em sistemas contínuos com reatores em série, similares aos usados no processo industrial, também não foram avaliadas, abrindo espaço para que novos estudos continuem investigando o emprego e as vantagens dos iniciadores multifuncionais na polimerização em massa do estireno.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. OBJETIVOS

Neste capítulo é feita uma descrição dos materiais utilizados e dos procedimentos experimentais adotados para o estudo das reações de polimerização em massa de estireno com iniciadores multifuncionais em modo batelada e contínuo, realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP). Por fim, são apresentadas as técnicas analíticas usadas para a caracterização do polímero obtido.

3.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais e equipamentos empregados nos experimentos, além das unidades reacionais descritas neste capítulo, são listados a seguir:

- 1- Placa de agitação e aquecimento (IKA, modelo C-MAG HS7, Alemanha), utilizada para homogeneização do monômero com o iniciador empregado na polimerização e para evaporação do solvente das amostras coletadas durante a polimerização.
- 2- Balanças (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, pesagem máxima de 210 g e 3100 g), para pesagem de alguns dos componentes da polimerização e das amostras retiradas ao longo da reação.
- 3- Papel alumínio, para a confecção de cápsulas utilizadas na retirada das amostras e medida de conversão.
- 4- Lã de vidro com papel alumínio corrugado, para o isolamento das mangueiras, evitando a perda de calor ao longo do percurso do fluido entre os banhos de aquecimento e os reatores.

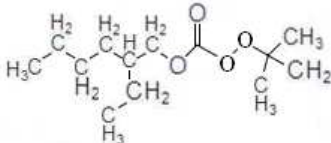
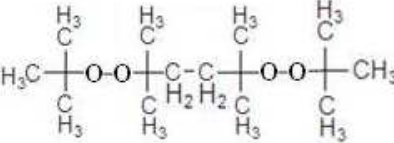
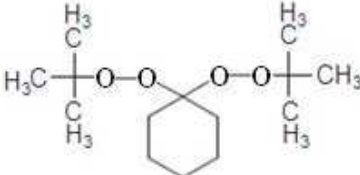
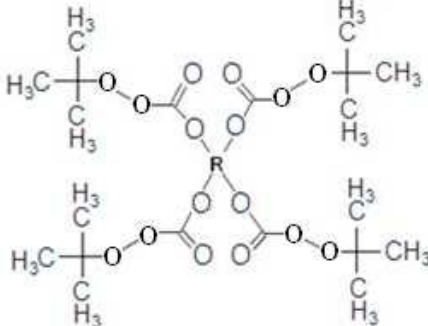
- 5- Béqueres, com capacidades variando de 50 a 1000 mL, para pesagens dos reagentes, preparação da solução de alimentação e retirada do produto final da reação.
- 6- Funil de vidro, para alimentação dos componentes das reações no reator.
- 7- Seringas de vidro (50 mL), para retirada das amostras ao longo da polimerização.
- 8- Microtubos tipo Eppendorf (2 mL), para preparação de amostras para GPC.
- 9- Estufa a vácuo, para a secagem das amostras.
- 10- Cromatógrafo de permeação em gel (Viscotek, modelo VE 2001 GPC Solvent/Sample Module, com quatro colunas Phenomenex, com géis de porosidade 500, 10^3 , 10^5 , 10^6 Å, e detector refratométrico Viscotek modelo VE 3580), para avaliação das distribuições de massas molares.

3.3. REAGENTES

Os reagentes empregados foram utilizados como fornecido pelo fabricante, sem qualquer purificação prévia.

- 1- Estireno, monômero fornecido pela NITRIFLEX Resinas S/A com grau de pureza mínimo de 99,5%, estabilizado com terc-butil-catecol.
- 2- Etilbenzeno, solvente fornecido pelo CENPES, Petrobras S/A, com grau de pureza mínimo de 99,5%.
- 3- Etanol absoluto, fornecido pela VETEC Química Fina, com grau de pureza mínima de 99,5%, adicionado às amostras retiradas ao longo da reação para interrupção da reação.
- 4- Hidroquinona, fornecida pela VETEC Química Fina, com grau de pureza mínima de 99%, utilizada como inibidor da reação de polimerização (solução 1% m/m) quando adicionada às amostras retiradas durante a reação.
- 5- Água destilada, usada no preparo da solução de hidroquinona e como fluido de troca térmica.
- 6- Tetrahidrofurano (THF) PA, fornecido pela VETEC Química Fina, solvente usado como fase móvel para análise em GPC.
- 7- Silicone 200/350 CST, empregado como fluido de troca térmica no banho de aquecimento.
- 8- Iniciadores mono, bi e tetrafuncional fornecidos pelo CENPES, Petrobras S/A, e apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Iniciadores utilizados nas reações de polimerização.

Iniciador	Luperox®TBEC (Monofuncional)	Trigonox®101 (Bifuncional)	Luperox®331 (Bifuncional)	Luperox®JWEB50 (Tetrafuncional)
Estrutura				
Massa molar (g/mol)	246,35	290,40	260,37	965,0
Tempo de meia vida ¹ (120°C)	60 min	260 min (~40 min a 140°C)	37 min (~5 min a 140°C)	60 min
Teor de O ₂ ativo ² (%)	6,17	9,90	8,80	3,38
Nome IUPAC	t-butil-2(etilhexil) monoperóxido carbonato	2,5-dimetil-2,5di (t-butilperóxido)hexano	1,1-di(t-butilperóxido) ciclohexano	poliéter poli-t-butilperóxido carbonato

Fontes: ARKEMA Inc. e ANKONOBEL (fornecedores).

¹Tempo de meia vida: tempo para a concentração de iniciador diminuir para a metade da concentração inicial (ODIAN, 2004).

²Teor de O₂ ativo: indicação da quantidade de radicais gerados pelos iniciadores através da ruptura da ligação O-O (ARKEMA Inc.)

3.4. UNIDADE EXPERIMENTAL

3.4.1. Sistema de reação em tubos de ensaio

Algumas reações de polimerização em batelada foram conduzidas de forma preliminar no sistema experimental apresentado na Figura 3.1, constituído por tubos de vidro de borossilicato com altura de 10,0 cm e diâmetro de 1,0 cm, inertizados com nitrogênio e vedados e um banho termostático (HAAKE Phoenix II P1-C35P).



Figura 3.1. Unidade experimental para o sistema batelada.

3.4.2. Sistema de reação em reator

A Figura 3.2 apresenta um esquema da unidade experimental empregada neste trabalho.

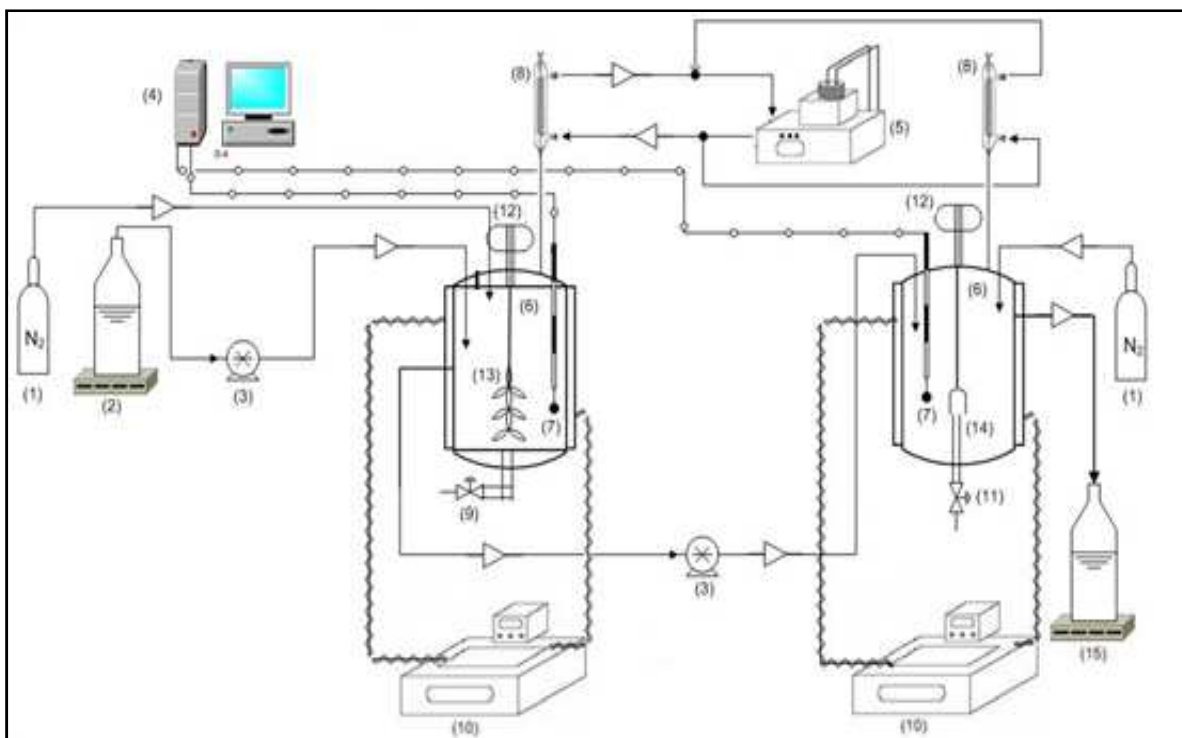


Figura 3.2. Esquema da unidade experimental.

Na Figura 3.2 podem ser identificados os seguintes componentes:

- 1- Cilindro de nitrogênio.
- 2- Recipiente para alimentação dos reagentes ao reator.
- 3- Bomba dosadora a membrana (Gamma L GALa 1602).
- 4- Computador para aquisição de dados de temperatura (*Intel Dual Core 2.9 GHz*).
- 5- Banho de refrigeração (*Haake DC-3*) para o condensador, utilizando água destilada como fluido de circulação.
- 6- Reator de vidro borossilicato encamisado (FGG Equipamentos Científicos LTDA). A tampa do reator é de aço inox e possui orifícios para a introdução do agitador, termopar, condensador de refluxo e retirada das amostras. O volume do meio reacional no primeiro reator é 480 mL, enquanto que no segundo é 430 mL.
- 7- Termopar (Tipo J) para medida de temperatura ao longo das reações.
- 8- Condensador de refluxo.
- 9- Válvula para esvaziamento do primeiro reator.
- 10- Banho de aquecimento com temperatura programada (*Haake DC-3*) utilizando silicone como fluido de circulação. Utilizado para controle da temperatura no reator.

- 11- Válvula para esvaziamento do segundo reator.
- 12- Agitador mecânico de aço inox (IKA), com haste reta capaz de operar na faixa de 50 a 2000 rpm.
- 13- Três impelidores do tipo pá inclinada com 45°.
- 14- Impelidor tipo âncora.
- 15- Recipiente para armazenamento do produto obtido.

A unidade experimental descrita acima pode ser visualizada na Figura 3.3.

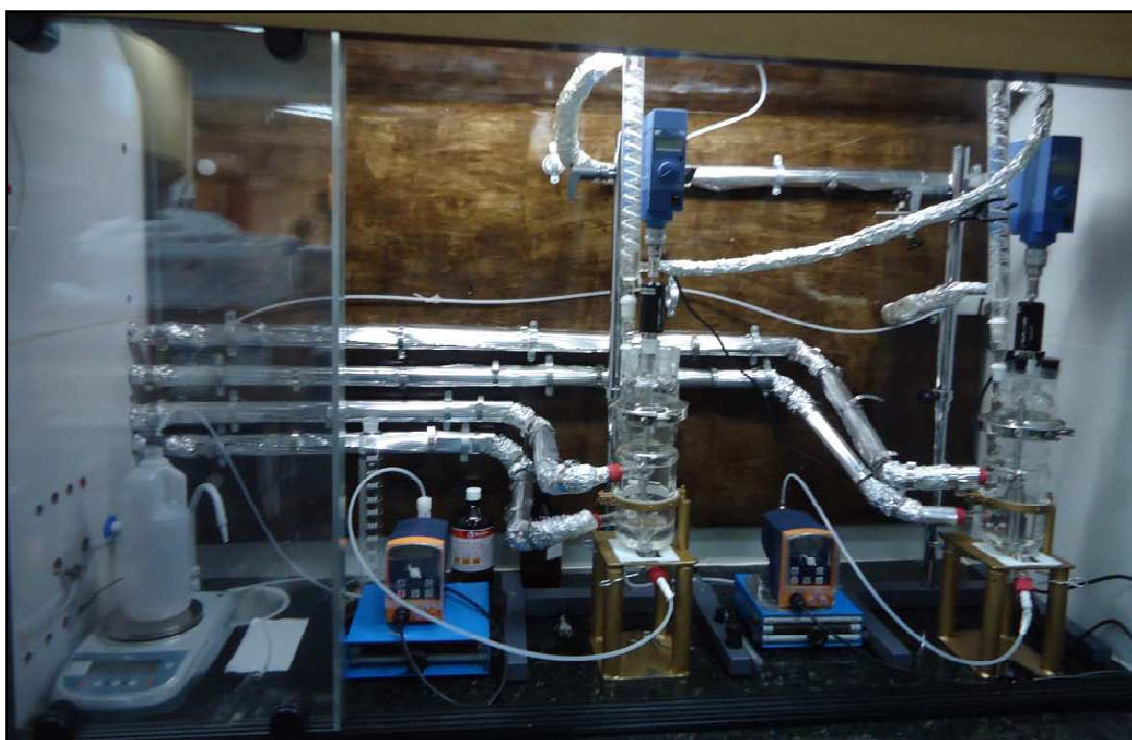


Figura 3.3. Unidade experimental para o sistema contínuo.

3.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.5.1. Sistema de reação em tubos de ensaio

A mistura reacional foi preparada com 95 g de estireno, 5 g de etilbenzeno e o iniciador. Uma série de experimentos foi conduzida em duplicata para avaliar o comportamento de diferentes iniciadores nas reações de polimerização. A Tabela 3.2 resume as condições experimentais utilizadas nas reações, definidas em conformidade com a operação real de um processo industrial. As concentrações dos iniciadores foram

definidas de acordo com a concentração de oxigênio ativo no grupamento peróxido, de modo a manter constante a concentração total, tendo como parâmetro o valor 1,3 mmol/L, referente ao iniciador monofuncional Luperox®TBEC.

Tabela 3.2. Condições experimentais para a produção do poliestireno em sistema batelada.

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
Iniciador	-	L _{TBEC}	L _{TBEC}	L ₃₃₁	L ₃₃₁	T ₁₀₁	L _{JWEB50}
Funcionalidade	-	Mono	Mono	Bi	Bi	Bi	Tetra
Concentração de iniciador (mmol/L)	-	1,3 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,75 ± 0,1	0,38 ± 0,1
Temperatura (°C)	120	120	120	120	120	120	120

Após a preparação, os tubos de vidro foram carregados com um volume de 5,0 mL da mistura reacional, vedados e mergulhados no banho termostático preenchido com silicone e mantido a temperatura constante durante toda a reação. As amostras foram recolhidas regularmente a 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 150 min. Ao final de cada intervalo estipulado, as amostras foram coletadas em cápsulas de alumínio, previamente preparadas e pesadas. Em seguida, as cápsulas foram pesadas e colocadas na estufa a vácuo a 30°C, até a obtenção de massa constante.

3.5.2. Sistema de reação em reator

3.5.2.1 Preparo dos reatores

A mistura reacional contendo 95% (m/m) de estireno e 5% (m/m) de etilbenzeno foi preparada para um volume de 3,5 L, distribuída nos dois reatores e na bombona de alimentação do primeiro reator.

Após o preenchimento dos dois reatores com a mistura reacional, gás nitrogênio foi injetado para manter a atmosfera inerte e a solução foi mantida em constante agitação: 200 rpm no primeiro reator e 100 rpm no segundo. Em seguida, um condensador preso a cada reator foi mantido a 10 °C para evitar a perda da solução por evaporação e os banhos de aquecimento foram ligados para que as temperaturas de 129 °C e 140 °C fossem atingidas no primeiro e segundo reator, respectivamente. Essas temperaturas foram escolhidas em função da operação real de um processo industrial. A

medição e aquisição das temperaturas ao longo das reações foram realizadas por termopares do tipo J e pelo software LabDAQ, desenvolvido no LMSCP. A Figura 3.4 mostra a interface gráfica do LabDAQ, que permite acompanhar em tempo real as temperaturas no interior dos reatores.



Figura 3.4. Interface do LabDAQ.

3.5.2.2 Operação dos reatores

Quando a temperatura do primeiro reator atingia 120 °C, o cronômetro era disparado para a contagem de uma hora de aquecimento. Nessa primeira hora, as amostras eram recolhidas em intervalos de 15 minutos. Após o tempo estabelecido, a solução de alimentação começava a ser bombeada e o sistema passava a operar de modo contínuo. A vazão de alimentação, aproximadamente 387 g/h, era controlada por diferença de massa da solução contida na bombona, enquanto o nível de líquido nos reatores era controlado por transbordamento. Nesse modo de operação, as amostras eram coletadas com seringas em intervalo de 30 minutos em ambos os reatores, até que, aproximadamente, 6,5 horas de reação fossem completadas. Em intervalos regulares de tempo, duas amostras eram retiradas de cada reator: uma para análise da conversão por

gravimetria e outra para análise de massa molar por GPC. Assim, como no sistema em batelada, as amostras também eram coletadas em cápsulas de alumínio, previamente preparadas e pesadas.

3.5.2.3 Reações

As reações foram realizadas em duplicata com duas concentrações diferentes dos mesmos iniciadores utilizados no sistema batelada. As concentrações foram calculadas de acordo com o miliequivalente grama (meq) de O₂ desejado para as reações, baseados no uso da planta industrial. Miliequivalente corresponde à milésima parte de um equivalente grama, sendo que o equivalente grama de uma substância corresponde à massa atômica ou massa molar, dividida pela funcionalidade. Utilizou-se como base o meq, já que as quantidades, em escala, são bem diferentes. A Tabela 3.3 resume as condições experimentais utilizadas nas reações.

Tabela 3.3. Condições experimentais para a produção do poliestireno em sistema contínuo.

Reação	R1	Meq=0,168				Meq=0,252			
		R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
Iniciador	-	L _{TBEC}	L ₃₃₁	T ₁₀₁	L _{JWEB50}	L _{TBEC}	L ₃₃₁	T ₁₀₁	L _{JWEB50}
Funcionalidade	-	Mono	Bi	Bi	Tetra	Mono	Bi	Bi	Tetra
Concentração de iniciador na carga (mmol/L)	-	0,87 ± 0,1	0,44 ± 0,1	0,44 ± 0,1	0,22 ± 0,1	1,31 ± 0,1	0,66 ± 0,1	0,66 ± 0,1	0,33 ± 0,1
Temperatura do 1º reator (°C)	129	129	129	129	129	129	129	129	129
Temperatura do 2º reator (°C)	139	140	140	140	140	140	140	140	140

3.6. CARACTERIZAÇÃO

3.6.1. Gravimetria

A análise gravimétrica consiste em determinar a massa de polímero contida na amostra para um posterior cálculo da conversão. Para isso, a cápsula de alumínio

utilizada para a coleta da amostra era inicialmente pesada, contendo apenas uma quantidade de solução de hidroquinona 1% (m/m) (m_0), utilizada para inibir a polimerização. Após a coleta da amostra, a cápsula era novamente pesada (m_1). O conjunto era levado para estufa a vácuo a 30 °C ou placas de aquecimento a 145 °C, para a remoção do solvente, até a obtenção de massa constante. Após esse procedimento de secagem, a cápsula, agora contendo amostra sólida, era pesada novamente (m_2).

A Equação (3.1) apresenta o cálculo da conversão (χ) a partir dos dados obtidos por gravimetria:

$$\chi = \left(\frac{m_2 - m_0}{(m_1 - m_0) * \varphi_M} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

sendo χ a conversão, expressa em porcentagem; ($m_2 - m_0$) a massa de polímero obtida; ($m_1 - m_0$) a massa de amostra coletada; φ_M a fração mássica de monômero na mistura de alimentação – 0,95.

3.6.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O material polimérico se diferencia dos demais por ser constituído por uma mistura de cadeias de alta massa molar, o que influencia as propriedades físico-químicas do material final. Por isso, o conhecimento e controle das distribuições de massas molares são de fundamental importância. Existem vários métodos experimentais para a determinação de massas molares, sendo que cada um deles permite a determinação de um único e característico tipo de massa molar média, à exceção da cromatografia de permeação em gel (GPC), também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) (CANEVAROLO, 2006).

Na técnica de GPC, uma solução com o polímero a ser analisado é bombeada através de uma coluna recheada, contendo um gel poroso. Este gel, normalmente esferas de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno, possui uma porosidade com dimensões tais que permite que as cadeias poliméricas penetrem no gel. Ao penetrarem nos poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores. Dessa forma, ao final da separação, as cadeias de massa molar maior são eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores (CANEVAROLO, 2003 *apud* MELO, 2009). A Figura 3.5 ilustra o processo de separação, quando as moléculas estão passando pela coluna. A Figura 3.6 exemplifica o processo de fracionamento.

Para a determinação das massas molares médias e das distribuições de massas molares do polímero presente em cada amostra retirada ao longo da reação, foi utilizado um cromatógrafo, modelo VE 2001 GPC Solvent/Sample Module, com quatro colunas Phenomenex, com géis de porosidade 500, 10^3 , 10^5 , 10^6 Å, e detector refratométrico Viscotek modelo VE 3580. A calibração do equipamento foi feita com padrões de poliestireno, com massas molares de 500 a $1,86 \times 10^6$ Da. Amostras de 100 μL foram injetadas e as análises foram conduzidas a 40 °C, utilizando tetrahydrofurano (THF) a uma vazão de 1 mL/min, como fase móvel.

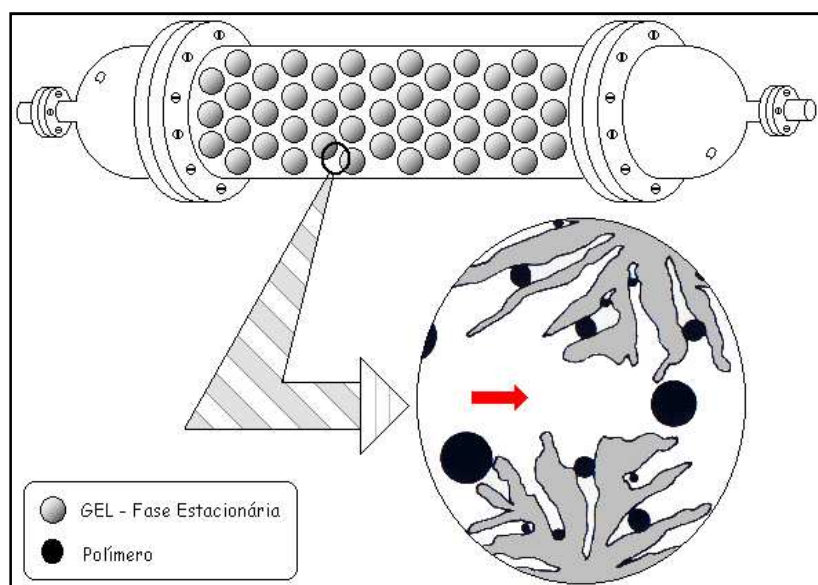


Figura 3.5. Coluna usada na cromatografia de permeação em gel. (LENZI, 2002).

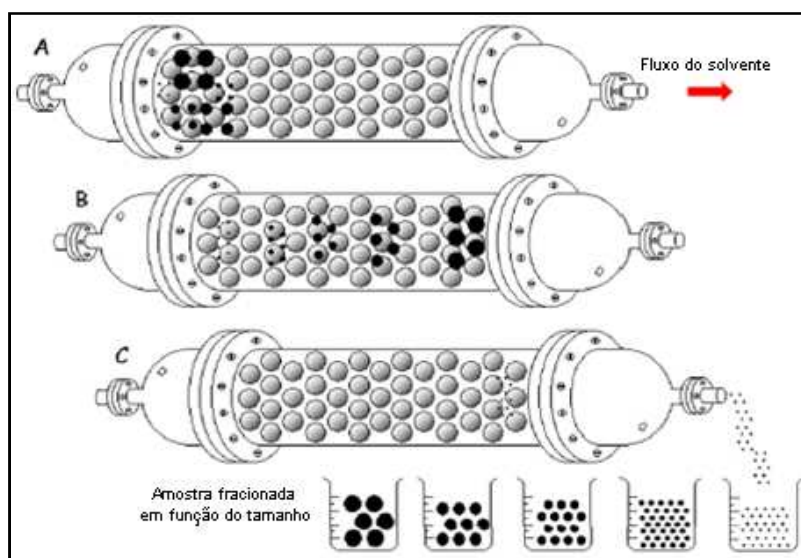


Figura 3.6. Fracionamento por GPC. (LENZI, 2002).

CAPÍTULO IV

MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1. OBJETIVOS

Neste capítulo é apresentado o modelo matemático empregado neste trabalho para descrever a polimerização em massa do estireno com iniciadores mono, bi e tetrafuncionais. Os modelos foram desenvolvidos com o objetivo de verificar o efeito da multifuncionalidade do iniciador sobre a conversão de monômero e as massas molares obtidas durante a reação. Também são descritos os procedimentos de estimação dos parâmetros cinéticos para o sistema contínuo.

4.2. MECANISMO CINÉTICO

As etapas envolvidas no mecanismo cinético da polimerização via radicais livres convencional são: iniciação por decomposição do iniciador, iniciação térmica, propagação das cadeias, transferências de cadeia e terminação por combinação e desproporcionamento. No caso de iniciadores multifuncionais, etapas de decomposição de grupos não decompostos e reiniciação da cadeia estão presentes.

No caso específico de radicais de poliestireno, com temperaturas acima de 80 °C, a terminação ocorre quase que exclusivamente por combinação (MOORE, 1989). Dessa forma, a etapa de terminação por desproporcionamento foi desconsiderada neste estudo.

4.2.1. Iniciador Monofuncional

O mecanismo cinético proposto para descrever a polimerização com iniciadores monofuncionais é mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Etapas da reação de polimerização com iniciador monofuncional.

Iniciação por decomposição do iniciador monofuncional	$I \xrightarrow{k_d} 2R_{in}$ $R_{in} + M \xrightarrow{k_p'} R_1$
Iniciação térmica	$M + M \xrightleftharpoons{k_1} AH$ $AH + M \xrightarrow{k_2} A \cdot + M \cdot$ $A \cdot + M \xrightarrow{k_3} R_1$ $M \cdot + M \xrightarrow{k_4} R_1$ $3M \xrightarrow{k_{dm}} 2R_1$
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1} \quad (n \geq 1)$
Transferência de cadeia para o monômero	$R_n + M \xrightarrow{k_{trm}} P_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
Transferência de cadeia para a impureza	$R_n + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
Transferência de cadeia para o solvente	$R_n + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
Terminação por combinação	$R_n + R_m \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \quad (n, m \geq 1)$

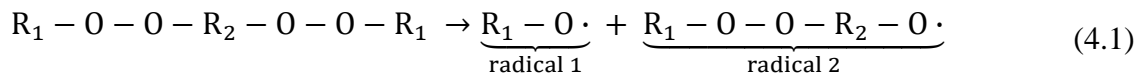
Fonte: HUI e HAMIELEC (1972), MELO (2009) e LONA e MACHADO (2010).

Na Tabela 4.1, AH representa a 1-feniltetralina, $A \cdot$ é o radical do 1-feniltetralina formado durante a etapa intermediária da iniciação térmica e $M \cdot$ é o radical fenila também formado durante a etapa intermediária da iniciação térmica, conforme mostrado na Figura 2.8. I representa o iniciador monofuncional, R_{in} é o radical primário sem grupo peróxido não dissociado, proveniente da decomposição do iniciador, M é o monômero, S é o solvente, X é a impureza, R_n é o radical de tamanho n sem grupo peróxido não dissociado e P_n é o polímero morto de tamanho n sem grupo peróxido não dissociado.

As seguintes hipóteses foram consideradas para proposição desse mecanismo cinético: hipótese da cadeia longa (ou seja, todas as cadeias apresentam a mesma velocidade de propagação) e a hipótese de que os radicais não poliméricos reagem com os monômeros na mesma velocidade que os radicais poliméricos (KALFAS *et al.*, 1993a).

4.2.2. Iniciador Bifuncional

A decomposição dos iniciadores bifuncionais ocorre pela ruptura homolítica da ligação $O \cdot O$. A Equação (4.1) descreve a primeira homólise de uma molécula de diperoxido:



Considera-se que a segunda homólise da molécula do diperoxido, radical 2, ocorreu somente após a homólise do primeiro radical (VILLALOBOS *et al.*, 1991). A homólise do radical 2 presente nos polímeros dormentes causa a reiniciação da cadeia.

O mecanismo de polimerização com iniciador bifuncional utilizado neste trabalho foi baseado no estudo de ALMEIDA (2004), com as seguintes modificações: as etapas de transferência para a 1-feniltetralina, agente de transferência de cadeia e formação de oligômeros foram desconsideradas e a etapa de transferência para impureza foi inserida no mecanismo. Para a proposição do mecanismo cinético, apresentado na Tabela 4.2, algumas hipóteses foram consideradas:

- Os radicais primários são considerados indistinguíveis nas suas atividades para a polimerização do estireno (hipótese da mesma reatividade do radical);
- A estabilidade térmica dos grupos peróxidos não decompostos nos polímeros dormentes é independente do tamanho da cadeia desses polímeros (hipótese de cadeia longa);
- As constantes cinéticas são consideradas idênticas para os radicais com e sem grupos peróxidos não decompostos;
- Todas as constantes cinéticas são independentes do tamanho da cadeia (hipótese de cadeia longa);
- O fator de eficiência de iniciação/reiniciação (f) é considerado o mesmo para todas as espécies, incluindo polímeros, radicais e iniciador.

Tabela 4.2. Etapas da reação de polimerização com iniciador bifuncional.

Iniciação por decomposição do iniciador bifuncional	$I_2 \xrightarrow{k_d} R_{in} + \tilde{R}_{in}$
	$R_{in} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1$
	$\tilde{R}_{in} + M \xrightarrow{k_{p'}} \tilde{R}_1$
Iniciação térmica	$3M \xrightarrow{k_{dm}} 2R_1$ (conforme Tabela 4.1)
Propagação	$R_n + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1} \quad (n \geq 1)$
	$\tilde{R}_n + M \xrightarrow{k_p} \tilde{R}_{n+1} \quad (n \geq 1)$
Transferência de cadeia para o monômero	$R_n + M \xrightarrow{k_{trm}} P_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
	$\tilde{R}_n + M \xrightarrow{k_{trm}} \tilde{P}_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
Transferência de cadeia para a impureza	$R_n + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
	$\tilde{R}_n + X \xrightarrow{k_{trx}} \tilde{P}_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
Transferência de cadeia para o solvente	$R_n + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
	$\tilde{R}_n + S \xrightarrow{k_{trs}} \tilde{P}_n + R_1 \quad (n \geq 1)$
Terminação por combinação	$R_n + R_m \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m} \quad (n, m \geq 1)$
	$R_n + \tilde{R}_m \xrightarrow{k_{tc}} \tilde{P}_{n+m} \quad (n, m \geq 1)$
	$\tilde{R}_n + \tilde{R}_m \xrightarrow{k_{tc}} \hat{P}_{n+m} \quad (n, m \geq 1)$
Decomposição	$\tilde{P}_n \xrightarrow{k_{d1}} R_{in} + R_n \quad (n \geq 2)$
	$\hat{P}_n \xrightarrow{2k_{d1}} R_{in} + \tilde{R}_n \quad (n \geq 2)$

Fonte: ALMEIDA (2004).

Na Tabela 4.2, I_2 é o iniciador bifuncional, R_{in} é o radical primário sem grupo peróxido não dissociado (radical 1) e \tilde{R}_{in} é o radical primário com um grupo peróxido não dissociado (radical 2), conforme mostrado na Equação (4.1). M é o monômero, S é o solvente, X é a impureza, R_n é o radical de tamanho n sem grupo peróxido não dissociado, \tilde{R}_n é o radical de tamanho n com um grupo peróxido não dissociado, P_n é o polímero morto de tamanho n sem grupo peróxido não dissociado, \tilde{P}_n é o polímero dormente de tamanho n com um grupo peróxido não dissociado e \hat{P}_n é o polímero dormente de tamanho n com dois grupos peróxidos não dissociados.

4.2.3. Iniciador Tetrafuncional

O mecanismo cinético proposto por SCORAH *et al.* (2006) para descrever a polimerização do estireno com iniciadores tetrafuncionais foi utilizado neste trabalho, com algumas modificações: as etapas de terminação intramolecular e por desproporcionamento foram desconsideradas, a transferência de cadeia para impureza foi inserida no mecanismo e o valor da constante de propagação para adição da primeira unidade de monômero ao radical do iniciador ($k_{p'}$) foi considerado igual ao valor da constante de propagação (k_p). Com o objetivo de reduzir a complexidade do modelo, as seguintes hipóteses foram consideradas:

- As moléculas de radicais não possuem mais que dois sítios ativos;
- A cadeia pode possuir no máximo dois núcleos; ou seja, não mais do que dois radicais “estrelas” podem estar acoplados. Como consequência, podem ser encontrados no máximo seis grupos não decompostos na molécula de polímero;
- Todos os grupos funcionais possuem a mesma constante de decomposição. Essa hipótese também é importante para justificar a modelagem proposta nas seções seguintes. A relaxação dessa hipótese, eventualmente baseada em dados experimentais, impõe necessariamente o uso de outro tipo de modelagem;
- A molécula de iniciador original não pode sofrer decomposição simultânea de dois ou mais grupos funcionais;
- O fator de eficiência de iniciação/reiniciação (f) é considerado o mesmo para todas as espécies, incluindo polímeros, radicais e iniciador.

Dessa forma, a seguinte nomenclatura é adotada para as possíveis espécies presentes no mecanismo: $R_n^{u,a,c}$ radical com u grupos não decompostos, a sítios ativos, c núcleos e cadeia de tamanho n , sendo $0 \leq u \leq 6$; $1 \leq a \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$; $n \geq 1$. $P_n^{u,a,c}$ é o polímero morto com índices similares aos descritos para os radicais, exceto $a = 0$. Para melhor entendimento dessa nomenclatura, um exemplo é mostrado na Figura 4.1.

O mecanismo simplificado está mostrado na Tabela 4.3 e o mecanismo completo encontra-se na Tabela A.1 no Apêndice A.

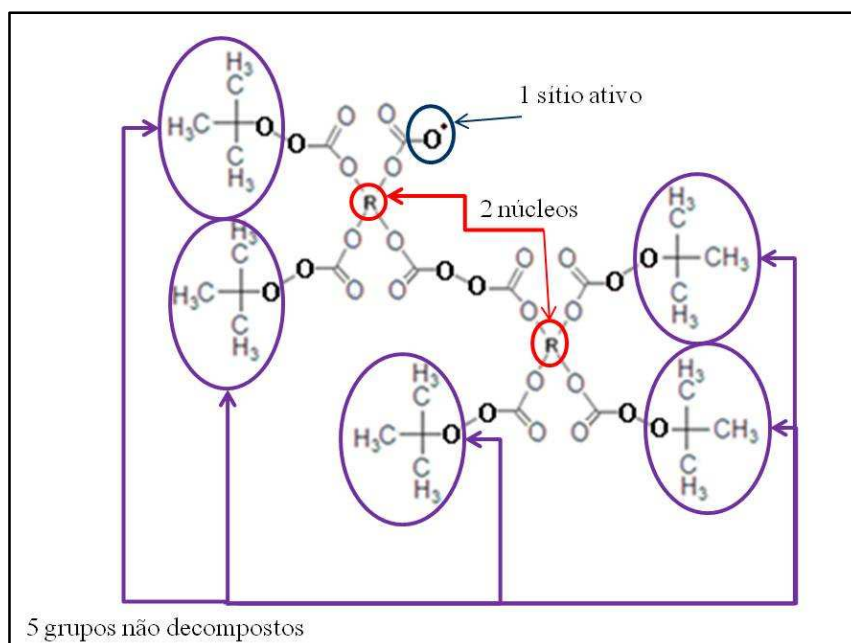


Figura 4.1. Radical $R_n^{5,1,2}$.

Tabela 4.3. Etapas da reação de polimerização com iniciador tetrafuncional. Mecanismo simplificado.

Decomposição do iniciador	$I_u \xrightarrow{ufk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_{in}^{(u-1),1,1}$ $\xrightarrow{u(1-f)k_d} I_{(u-1)}$ <p>para $u=4,3,2,1$</p>
Iniciação por decomposição do iniciador tetrafuncional	$R_{in}^{0,1,0} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{0,1,0}$ $R_{in}^{u,1,1} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{u,1,1}, \text{ para } u=3,2,1,0$
Iniciação térmica	$3M \xrightarrow{k_{dm}} 2R_1^{0,1,0} \text{ (conforme Tabela 4.1)}$ <p>2 núcleos</p>
Propagação	$R_n^{u,1,2} + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}^{u,1,2}, \text{ para } u=5,4,3,2,1,0$
	$R_n^{u,2,2} + M \xrightarrow{2k_p} R_{n+1}^{u,2,2}, \text{ para } u=4,3,2,1,0$ <p>1 núcleo</p>
	$R_n^{u,1,1} + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}^{u,1,1}, \text{ para } u=3,2,1,0$
	$R_n^{u,2,1} + M \xrightarrow{2k_p} R_{n+1}^{u,2,1}, \text{ para } u=2,1,0$ <p>0 núcleo</p>
	$R_n^{0,1,0} + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}^{0,1,0}$

	2 núcleos
Transferência de cadeia para o monômero ($Y=M$), solvente ($Y=S$) e impureza ($Y=X$)	$R_n^{u,1,2} + Y \xrightarrow{k_{try}} P_n^{u,0,2} + R_1^{0,1,0}$, para $u=5,4,3,2,1,0$
	$R_n^{u,2,2} + Y \xrightarrow{2k_{try}} R_n^{u,1,2} + R_1^{0,1,0}$, para $u=4,3,2,1,0$
	1 núcleo
	$R_n^{u,1,1} + Y \xrightarrow{k_{try}} P_n^{u,0,1} + R_1^{0,1,0}$, para $u=3,2,1,0$
	$R_n^{u,2,1} + Y \xrightarrow{2k_{try}} R_n^{u,1,1} + R_1^{0,1,0}$, para $u=2,1,0$
	0 núcleo
	$R_n^{0,1,0} + Y \xrightarrow{k_{try}} P_n^{0,0,0} + R_1^{0,1,0}$
	2 núcleos
Terminação por combinação	$R_n^{u,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{u,0,2}$, para $u=5,4,3,2,1,0$
	$R_n^{u,2,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{u,1,2}$, para $u=4,3,2,1,0$
	1 núcleo
	$R_n^{u,1,1} + R_m^{v,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{(u+v),0,2}$,
	para $u=3,2,1,0$; $v=u, (u-1), (u-2), \dots, 0$
	$R_n^{u,1,1} + R_m^{v,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{(u+v),1,2}$, para $u=3,2,1,0$; $v=2,1,0$
	$R_n^{u,1,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{u,0,1}$, para $u=3,2,1,0$
$R_n^{u,2,1} + R_m^{v,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{(u+v),2,2}$,	
para $u=2,1,0$; $v=u, (u-1), (u-2), \dots, 0$	
	$R_n^{u,2,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} P_{m+n}^{u,1,1}$, para $u=2,1,0$
	0 núcleo
	$R_n^{0,1,0} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{0,0,0}$
	a) Polímero dormente
	2 núcleos
Decomposição dos grupos não decompostos	$P_n^{u,0,2} \xrightarrow{ufk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_n^{(u-1),1,2}$
	$\xrightarrow{u(1-f)k_d} P_n^{(u-1),0,2}$, para $u=6,5,4,3,2,1$
	1 núcleo
	$P_n^{u,0,1} \xrightarrow{ufk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_n^{(u-1),1,1}$
	$\xrightarrow{u(1-f)k_d} P_n^{(u-1),0,1}$, para $u=3,2,1$

	b) Radicais
	2 núcleos
Decomposição dos grupos não decompostos	$R_n^{u,1,2} \xrightarrow{ufk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_n^{(u-1),2,2}$ $\xrightarrow{u(1-f)k_d} R_n^{(u-1),1,2}, \text{ para } u=5,4,3,2,1$
	1 núcleo
	$R_n^{u,1,1} \xrightarrow{ufk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_n^{(u-1),2,1}$ $\xrightarrow{u(1-f)k_d} R_n^{(u-1),1,1}, \text{ para } u=3,2,1$

Na Tabela 4.3, I_4 é o iniciador tetrafuncional, I_3, I_2, I_1 são produtos da reação de degradação do grupo funcional do iniciador, $R_{in}^{3,1,1}, R_{in}^{2,1,1}, R_{in}^{1,1,1}, R_{in}^{0,1,1}$ são radicais tipo “estrelas” provenientes da decomposição do iniciador, $R_{in}^{0,1,0}$ é o radical linear proveniente da decomposição do iniciador, M é o monômero, S é o solvente e X é a impureza.

4.3. BALANÇO MATERIAL

O modelo matemático proposto para o processo de polimerização em massa do estireno conduzida em modos batelada e contínuo, obtido a partir dos mecanismos cinéticos apresentados, constitui um sistema de equações algébrico-diferenciais que representa o balanço molar das espécies presentes.

4.3.1. Método dos momentos

A caracterização do polímero produzido, em geral, pode ser feita a partir dos valores de massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderal (M_w) e índice de polidispersão (PD), que podem ser calculados com auxílio do método dos momentos, aplicado às equações de balanço de massa das espécies macromoleculares (LAURENCE *et al.*, 1994; RAY, 1972 *apud* ARAÚJO, 2010). O método dos momentos se propõe a resolver um número finito de equações de balanço, tendo em vista que na reação de polimerização seria necessário resolver um número infinito de equações diferenciais para representar os balanços de massa para cada uma das espécies presentes na reação. Dessa forma, o uso de uma técnica matemática que acopla essas equações é

bastante útil. O método, mostrado com detalhes no Apêndice B, consiste em calcular os momentos estatísticos de distribuição do número de cadeias vivas (radicais) e mortas (polímero) no reator e restringir a análise de massa molar às grandezas estatísticas. Usualmente, os três primeiros momentos são os mais importantes, pois contêm todas as informações necessárias para a determinação das massas molares médias ponderais e numéricas (LAURENCE *et al.*, 1994; MELO, 2009).

As Equações (4.2) e (4.3) definem o k -ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias vivas e mortas, respectivamente:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} n^k R_n \quad (4.2)$$

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} n^k P_n \quad (4.3)$$

sendo k um número inteiro que define a ordem do momento para o cálculo de M_n , M_w e PD . R_n e P_n representam as quantidade em mols de cadeias vivas (radicais) e cadeias mortas (polímeros), respectivamente, com tamanho n .

Com estas definições, os momentos de ordem zero para as cadeias vivas e mortas representam as quantidades globais de radical livre e polímero, respectivamente. Os momentos de primeira ordem para as cadeias vivas e mortas representam as quantidades de monômero incorporadas nos radicais livres e polímeros, respectivamente. Os momentos de segunda ordem não têm interpretação física, mas representam a heterogeneidade de distribuição de massas molares (LAURENCE *et al.*, 1994; MELO, 2009).

4.3.2. Sistema em batelada

No sistema em batelada, o volume do meio reacional (V) é calculado a partir da soma dos volumes do monômero, polímero e da pequena quantidade de solvente, conforme mostrado na Equação (4.4).

$$V = \underbrace{\frac{MM \times M}{\rho_M}}_{\text{volume do monômero}} + \underbrace{\frac{MM \times C_{pol}}{\rho_P}}_{\text{volume do polímero}} + \underbrace{\frac{MMe \times S}{\rho_S}}_{\text{volume do solvente}}, \quad (4.4)$$

sendo MM a massa molar do monômero, MMe a massa molar do solvente (etilbenzeno), M números de mols de monômero, S número de mols de solvente, C_{pol} número de mols de unidades de monômero no polímero, representado pelo somatório dos momentos de primeira ordem, e ρ_M , ρ_P e ρ_S , as massas específicas do monômero, polímero e solvente, respectivamente, mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Expressões para o cálculo da massa específica em g/L em função da temperatura (K).

$\rho_M = 924 - 0,918(T - 273,15)$	(4. 5)	(SCORAH <i>et al.</i> , 2006)
$\rho_P = 1080 - 0,605(T - 273,15)$	(4. 6)	(SCORAH <i>et al.</i> , 2006)
$\rho_S = 1166 - 1,359T + 1,81 \cdot 10^{-3}T^2 - 2,245 \cdot 10^{-6}T^3$	(4. 7)	(CASTOR JR., 2010)

As equações que descrevem o sistema com iniciadores mono, bi e tetrafuncionais são apresentadas a seguir. A dedução e aplicação da técnica dos momentos nas equações de balanço são mostradas em detalhe no Apêndice B.

4.3.2.1 Iniciador monofuncional

O modelo matemático apresentado para o processo de polimerização em massa do estireno conduzida em sistema batelada com iniciador monofuncional foi obtido a partir do mecanismo cinético mostrado na Tabela 4.1. As equações de balanço são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Equações de balanço para sistema com iniciador monofuncional.

Balanço para o iniciador		
$\frac{dI}{dt} = -k_d I = r_I$	(4.8)	
Balanço para o radical do iniciador		
$\frac{dR_{in}}{dt} = -k_p R_{in} M + 2fk_d I \xrightarrow{QSSA} k_p R_{in} M = 2fk_d I$	(4.9)	

Balço para o monômero

$$\frac{dM}{dt} = -2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - (k_p + k_{trm}) \left(\frac{M}{V}\right) \left(\frac{\lambda_0}{V}\right) V - 2fk_d I = r_M \quad (4.10)$$

Balço para a impureza ou agente de transferência de cadeia

$$\frac{dX}{dt} = -k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \left(\frac{\lambda_0}{V}\right) V = r_X \quad (4.11)$$

Balço para o solvente

$$\frac{dS}{dt} = -k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \left(\frac{\lambda_0}{V}\right) V = r_S \quad (4.12)$$

Momento de ordem k para os radicais

$$k = 0: \frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - k_{tc} \frac{\lambda_0^2}{V} = r_{\lambda_0} \quad (4.13)$$

$$k = 1: \frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_1) + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_1) + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_1) - k_{tc} \frac{\lambda_1}{V} \lambda_0 = r_{\lambda_1} \quad (4.14)$$

$$k = 2: \frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_2) + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_2) + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_2) - k_{tc} \frac{\lambda_2}{V} \lambda_0 = r_{\lambda_2} \quad (4.15)$$

Momento de ordem k para o polímero morto

$$k = 0: \frac{d\mu_0}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_0^2 = r_{\mu_0} \quad (4.16)$$

$$k = 1: \frac{d\mu_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 + k_{tc} \lambda_0 \lambda_1 = r_{\mu_1} \quad (4.17)$$

$$k = 2: \frac{d\mu_2}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) = r_{\mu_2} \quad (4.18)$$

As expressões usadas para o cálculo da massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderal (M_w) e índice de polidispersão (PD) são mostradas a seguir:

$$M_n = \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \times MM \quad (4.19)$$

$$M_w = \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \times MM \quad (4.20)$$

$$PD = \frac{(\mu_2 + \lambda_2)(\mu_0 + \lambda_0)}{(\mu_1 + \lambda_1)^2} = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.21)$$

A conversão da reação, expressa em porcentagem, pode ser obtida pela seguinte relação:

$$\chi = \frac{(\mu_1 + \lambda_1)}{(\mu_1 + \lambda_1 + M)} \times 100 \quad (4.22)$$

4.3.2.2 Iniciador bifuncional

O modelo matemático apresentado para o processo de polimerização em massa do estireno conduzida em sistema batelada com iniciador bifuncional foi obtido a partir do mecanismo cinético apresentado na Tabela 4.2. As equações de balanço são apresentadas na Tabela 4.6 e a dedução completa encontra-se no Apêndice B.

Tabela 4.6. Equações de balanço para sistema com iniciador bifuncional.

Balanço para o iniciador

$$\frac{dI}{dt} = -2k_d I = r_I \quad (4.23)$$

Balanço para o radical do iniciador R_{in}

$$\begin{aligned} \frac{dR_{in}}{dt} &= -k_p R_{in} M + 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0) \xrightarrow{QSSA} \\ k_p R_{in} M &= 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Balanço para o radical do iniciador \tilde{R}_{in}

$$\frac{d\tilde{R}_{in}}{dt} = -k_p \tilde{R}_{in} M + 2fk_d I \xrightarrow{QSSA} k_p \tilde{R}_{in} M = 2fk_d I \quad (4.25)$$

Balanço para o monômero

$$\frac{dM}{dt} = -2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - (k_p + k_{trm}) \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - 4fk_d I - fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0) = r_M \quad (4.26)$$

Balço para a impureza ou agente de transferêcia de cadeia

$$\frac{dX}{dt} = -k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) = r_X \quad (4.27)$$

Balço para o solvente

$$\frac{dS}{dt} = -k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) = r_S \quad (4.28)$$

Momento de ordem k para os radicais sem grupo peróxido não dissociado

$$k = 0: \frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_dI + fk_{d1}(2\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_o + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_o + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_o - \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^2 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \tilde{\lambda}_o = r_{\lambda_0} \quad (4.29)$$

$$k = 1: \frac{d\lambda_1}{dt} = 2fk_dI + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1 \lambda_0 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1 \tilde{\lambda}_o = r_{\lambda_1} \quad (4.30)$$

$$k = 2: \frac{d\lambda_2}{dt} = 2fk_dI + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_o + \tilde{\lambda}_o) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2 \lambda_0 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2 \tilde{\lambda}_o = r_{\lambda_2} \quad (4.31)$$

Momento de ordem k para os radicais com um grupo peróxido não dissociado

$$k = 0: \frac{d\tilde{\lambda}_0}{dt} = 2fk_dI - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 - \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_0^2 + 2fk_{d1}\hat{\mu}_0 = r_{\tilde{\lambda}_0} \quad (4.32)$$

$$k = 1: \frac{d\tilde{\lambda}_1}{dt} = 2fk_dI + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1 \tilde{\lambda}_0 - \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_1 \tilde{\lambda}_0 + 2fk_{d1}\hat{\mu}_1 = r_{\tilde{\lambda}_1} \quad (4.33)$$

$$k = 2: \frac{d\tilde{\lambda}_2}{dt} = 2fk_dI + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2 \tilde{\lambda}_0 - \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_2 \tilde{\lambda}_0 + 2fk_{d1}\hat{\mu}_2 = r_{\tilde{\lambda}_2} \quad (4.34)$$

Momento de ordem k para polímero morto sem grupo peróxido não dissociado

$$k = 0: \frac{d\mu_0}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^2 = r_{\mu_0} \quad (4.35)$$

$$k = 1: \frac{d\mu_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \lambda_1 = r_{\mu_1} \quad (4.36)$$

$$k = 2: \frac{d\mu_2}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) = r_{\mu_2} \quad (4.37)$$

Momento de ordem k para polímero dormente com um grupo peróxido não dissociado

$$k = 0: \frac{d\tilde{\mu}_0}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 - k_{d1} \tilde{\mu}_0 = r_{\tilde{\mu}_0} \quad (4.38)$$

$$k = 1: \frac{d\tilde{\mu}_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1 \tilde{\lambda}_0 + \tilde{\lambda}_1 \lambda_0) - k_{d1} \tilde{\mu}_1 = r_{\tilde{\mu}_1} \quad (4.39)$$

$$k = 2: \frac{d\tilde{\mu}_2}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1 \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0 \lambda_2) - k_{d1} \tilde{\mu}_2 = r_{\tilde{\mu}_2} \quad (4.40)$$

Momento de ordem k para polímero dormente com dois grupos peróxidos não dissociados

$$k = 0: \frac{d\hat{\mu}_0}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_0^2 - 2k_{d1} \hat{\mu}_0 = r_{\hat{\mu}_0} \quad (4.41)$$

$$k = 1: \frac{d\hat{\mu}_1}{dt} = \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_1 \tilde{\lambda}_0 - 2k_{d1} \hat{\mu}_1 = r_{\hat{\mu}_1} \quad (4.42)$$

$$k = 2: \frac{d\hat{\mu}_2}{dt} = \frac{k_{tc}}{V} (\tilde{\lambda}_0 \tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_1^2) - 2k_{d1} \hat{\mu}_2 = r_{\hat{\mu}_2} \quad (4.43)$$

As expressões usadas para o cálculo da massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderal (M_w) e índice de polidispersão (PD) são mostradas a seguir:

$$M_n = \frac{(\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1)}{(\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \hat{\mu}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0)} \times MM \quad (4.44)$$

$$M_w = \frac{(\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \hat{\mu}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2)}{(\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1)} \times MM \quad (4.45)$$

$$PD = \frac{(\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \hat{\mu}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2)(\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \hat{\mu}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0)}{(\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1)^2} = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.46)$$

A conversão da reação, expressa em porcentagem, pode ser obtida pela seguinte relação:

$$\chi = \frac{(\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1)}{(\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \hat{\mu}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1 + M)} \times 100 \quad (4.47)$$

4.3.2.3 Iniciador tetrafuncional

O modelo matemático apresentado para o processo de polimerização em massa do estireno conduzida em sistema batelada com iniciador tetrafuncional foi obtido a partir do mecanismo cinético apresentado na Tabela 4.3. As equações de balanço são apresentadas na Tabela 4.6 e a dedução completa encontra-se no Apêndice B.

Tabela 4.7. Equações de balanço para sistema com iniciador tetrafuncional.

Balanço para o iniciador

$$\frac{dI_4}{dt} = -4k_d I_4 = r_I \quad (4.48)$$

Balanço para os produtos da reação de decomposição do iniciador

$$\frac{dI_u}{dt} = -uk_d I_u + (u+1)(1-f)k_d I_{(u+1)}, \text{ para } u=3,2,1 = r_{I_u} \quad (4.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{dR_{in}^{0,1,0}}{dt} = & f k_d (4I_4 + 3I_3 + 2I_2 + I_1 + 6\mu_0^{6,0,2} + 5\mu_0^{5,0,2} + 4\mu_0^{4,0,2} + 3\mu_0^{3,0,2} + 2\mu_0^{2,0,2} + \\ & \mu_0^{1,0,2} + 3\mu_0^{3,0,1} + 2\mu_0^{2,0,1} + \mu_0^{1,0,1} + 5\lambda_0^{5,1,2} + 4\lambda_0^{4,1,2} + 3\lambda_0^{3,1,2} + 2\lambda_0^{2,1,2} + \lambda_0^{1,1,2} + 3\lambda_0^{3,1,1} + \\ & 2\lambda_0^{2,1,1} + \lambda_0^{1,1,1}) - k_p' MR_{in}^{0,1,0} \end{aligned} \quad (4.50)$$

Aplicando QSSA $\therefore f k_d (4I_4 + 3I_3 + 2I_2 + I_1 + 6\mu_0^{6,0,2} + 5\mu_0^{5,0,2} + 4\mu_0^{4,0,2} + 3\mu_0^{3,0,2} + 2\mu_0^{2,0,2} + \mu_0^{1,0,2} + 3\mu_0^{3,0,1} + 2\mu_0^{2,0,1} + \mu_0^{1,0,1} + 5\lambda_0^{5,1,2} + 4\lambda_0^{4,1,2} + 3\lambda_0^{3,1,2} + 2\lambda_0^{2,1,2} + \lambda_0^{1,1,2} + 3\lambda_0^{3,1,1} + 2\lambda_0^{2,1,1} + \lambda_0^{1,1,1}) = k_p' MR_{in}^{0,1,0}$ (4.51)

$$\frac{dR_{in}^{u,1,1}}{dt} = (u + 1)fk_d I_{(u+1)} - k_p MR_{in}^{u,1,1}, \text{ para } u=3,2,1,0 \quad (4.52)$$

$$\text{Aplicando QSSA } \therefore (u + 1)fk_d I_{(u+1)} = k_p MR_{in}^{u,1,1}, \text{ para } u=3,2,1,0 \quad (4.53)$$

Balanço para o monômero

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} = & -2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - (k_p + k_{trm}) \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_{\text{TOTAL}} - fk_d (4I_4 + 3I_3 + 2I_2 + I_1 + \\ & 6\mu_0^{6,0,2} + 5\mu_0^{5,0,2} + 4\mu_0^{4,0,2} + 3\mu_0^{3,0,2} + 2\mu_0^{2,0,2} + \mu_0^{1,0,2} + 3\mu_0^{3,0,1} + 2\mu_0^{2,0,1} + \mu_0^{1,0,1} + 5\lambda_0^{5,1,2} + \\ & 4\lambda_0^{4,1,2} + 3\lambda_0^{3,1,2} + 2\lambda_0^{2,1,2} + \lambda_0^{1,1,2} + 3\lambda_0^{3,1,1} + 2\lambda_0^{2,1,1} + \lambda_0^{1,1,1}) - \sum_{u=0}^3 (u + 1)fk_d I_{(u+1)} = r_M \end{aligned} \quad (4.54)$$

Balanço para a impureza ou agente de transferência de cadeia

$$\frac{dX}{dt} = -k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_{\text{TOTAL}} = r_X \quad (4.55)$$

Balanço para o solvente

$$\frac{dS}{dt} = -k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_{\text{TOTAL}} = r_S \quad (4.56)$$

Momento de ordem k para os radicais $R_n^{u,a,c}$

$$\frac{d\lambda_k^{u,a,c}}{dt} = r_{\lambda_k^{u,a,c}}, \quad (4.57)$$

para $k = 0,1,2; u = 5,4,3,2,1,0; a = 1,2; c = 0,1,2$

Momento de ordem k para os polímeros mortos/dormentes $P_n^{u,a,c}$

$$\frac{d\mu_k^{u,a,c}}{dt} = r_{\mu_k^{u,a,c}}, \quad (4.58)$$

para $k = 0,1,2; u = 6,5,4,3,2,1,0; a = 0; c = 0,1,2$

As equações (4.57) e (4.58) são mostradas com detalhes no Apêndice B.

Para simplificar a notação das equações, o termo λ_{TOTAL} é definido, representando o número de mols total de todos os radicais, conforme mostrado pela equação (4.59).

$$\lambda_{\text{TOTAL}} = \lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + 2\lambda_{0T}^{2,2} \quad (4.59)$$

As expressões para o cálculo da massa molar média numérica (M_n), massa molar média ponderal (M_w) e índice de polidispersão (PD) são mostradas a seguir:

$$M_n = \frac{(\mu_1^{6,0,2} + \mu_1^{5,0,2} + \mu_1^{4,0,2} + \mu_1^{3,0,2} + \mu_1^{2,0,2} + \mu_1^{1,0,2} + \mu_1^{0,0,2} + \mu_1^{3,0,1} + \mu_1^{2,0,1} + \mu_1^{0,01} + \mu_1^{0,0,0} + \lambda_1^{5,1,2} + \lambda_1^{4,2,2} + \lambda_1^{4,1,2} + \lambda_1^{3,2,2} + \lambda_1^{3,1,2} + \lambda_1^{2,2,2} + \lambda_1^{2,1,2} + \lambda_1^{1,2,2} + \lambda_1^{1,1,2} + \lambda_1^{0,2,2} + \lambda_1^{3,1,1} + \lambda_1^{2,2,1} + \lambda_1^{2,1,1} + \lambda_1^{1,2,1} + \lambda_1^{1,1,1} + \lambda_1^{0,2,1} + \lambda_1^{0,1,1} + \lambda_1^{0,1,0})}{(\mu_0^{6,0,2} + \mu_0^{5,0,2} + \mu_0^{4,0,2} + \mu_0^{3,0,2} + \mu_0^{2,0,2} + \mu_0^{1,0,2} + \mu_0^{0,0,2} + \mu_0^{3,0,1} + \mu_0^{2,0,1} + \mu_0^{0,01} + \mu_0^{0,0,0} + \lambda_0^{5,1,2} + \lambda_0^{4,2,2} + \lambda_0^{4,1,2} + \lambda_0^{3,2,2} + \lambda_0^{3,1,2} + \lambda_0^{2,2,2} + \lambda_0^{2,1,2} + \lambda_0^{1,2,2} + \lambda_0^{1,1,2} + \lambda_0^{0,2,2} + \lambda_0^{3,1,1} + \lambda_0^{2,2,1} + \lambda_0^{2,1,1} + \lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{1,1,1} + \lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{0,1,1} + \lambda_0^{0,1,0})} \times MM \quad (4.60)$$

$$M_w = \frac{(\mu_2^{6,0,2} + \mu_2^{5,0,2} + \mu_2^{4,0,2} + \mu_2^{3,0,2} + \mu_2^{2,0,2} + \mu_2^{1,0,2} + \mu_2^{0,0,2} + \mu_2^{3,0,1} + \mu_2^{2,0,1} + \mu_2^{0,01} + \mu_2^{0,0,0} + \lambda_2^{5,1,2} + \lambda_2^{4,2,2} + \lambda_2^{4,1,2} + \lambda_2^{3,2,2} + \lambda_2^{3,1,2} + \lambda_2^{2,2,2} + \lambda_2^{2,1,2} + \lambda_2^{1,2,2} + \lambda_2^{1,1,2} + \lambda_2^{0,2,2} + \lambda_2^{3,1,1} + \lambda_2^{2,2,1} + \lambda_2^{2,1,1} + \lambda_2^{1,2,1} + \lambda_2^{1,1,1} + \lambda_2^{0,2,1} + \lambda_2^{0,1,1} + \lambda_2^{0,1,0})}{(\mu_1^{6,0,2} + \mu_1^{5,0,2} + \mu_1^{4,0,2} + \mu_1^{3,0,2} + \mu_1^{2,0,2} + \mu_1^{1,0,2} + \mu_1^{0,0,2} + \mu_1^{3,0,1} + \mu_1^{2,0,1} + \mu_1^{0,01} + \mu_1^{0,0,0} + \lambda_1^{5,1,2} + \lambda_1^{4,2,2} + \lambda_1^{4,1,2} + \lambda_1^{3,2,2} + \lambda_1^{3,1,2} + \lambda_1^{2,2,2} + \lambda_1^{2,1,2} + \lambda_1^{1,2,2} + \lambda_1^{1,1,2} + \lambda_1^{0,2,2} + \lambda_1^{3,1,1} + \lambda_1^{2,2,1} + \lambda_1^{2,1,1} + \lambda_1^{1,2,1} + \lambda_1^{1,1,1} + \lambda_1^{0,2,1} + \lambda_1^{0,1,1} + \lambda_1^{0,1,0})} \times MM \quad (4.61)$$

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (4.62)$$

A conversão da reação, expressa em porcentagem, pode ser obtida pela seguinte relação:

$$\chi = \frac{(\mu_1^{6,0,2} + \mu_1^{5,0,2} + \mu_1^{4,0,2} + \mu_1^{3,0,2} + \mu_1^{2,0,2} + \mu_1^{1,0,2} + \mu_1^{0,0,2} + \mu_1^{3,0,1} + \mu_1^{2,0,1} + \mu_1^{0,01} + \mu_1^{0,0,0} + \lambda_1^{5,1,2} + \lambda_1^{4,2,2} + \lambda_1^{4,1,2} + \lambda_1^{3,2,2} + \lambda_1^{3,1,2} + \lambda_1^{2,2,2} + \lambda_1^{2,1,2} + \lambda_1^{1,2,2} + \lambda_1^{1,1,2} + \lambda_1^{0,2,2} + \lambda_1^{3,1,1} + \lambda_1^{2,2,1} + \lambda_1^{2,1,1} + \lambda_1^{1,2,1} + \lambda_1^{1,1,1} + \lambda_1^{0,2,1} + \lambda_1^{0,1,1} + \lambda_1^{0,1,0})}{(\mu_1^{6,0,2} + \mu_1^{5,0,2} + \mu_1^{4,0,2} + \mu_1^{3,0,2} + \mu_1^{2,0,2} + \mu_1^{1,0,2} + \mu_1^{0,0,2} + \mu_1^{3,0,1} + \mu_1^{2,0,1} + \mu_1^{0,01} + \mu_1^{0,0,0} + \lambda_1^{5,1,2} + \lambda_1^{4,2,2} + \lambda_1^{4,1,2} + \lambda_1^{3,2,2} + \lambda_1^{3,1,2} + \lambda_1^{2,2,2} + \lambda_1^{2,1,2} + \lambda_1^{1,2,2} + \lambda_1^{1,1,2} + \lambda_1^{0,2,2} + \lambda_1^{3,1,1} + \lambda_1^{2,2,1} + \lambda_1^{2,1,1} + \lambda_1^{1,2,1} + \lambda_1^{1,1,1} + \lambda_1^{0,2,1} + \lambda_1^{0,1,1} + \lambda_1^{0,1,0} + M)} \times 100 \quad (4.63)$$

4.3.3. Sistema contínuo

Para a modelagem matemática do sistema contínuo, constituído por dois reatores em série, admitiu-se o controle perfeito de nível; ou seja, volume constante equivalente à altura de líquido. Para isso, as vazões volumétricas de saída foram calculadas pelo balanço de massa global, de modo a manter o volume constante nos dois reatores. As demais considerações e hipóteses utilizadas foram as mesmas já discutidas anteriormente e mostradas no Apêndice A, para a dedução das equações de balanço.

O balanço de massa global é mostrado pela Equação (4.64), sendo válido ressaltar que a variação da massa específica do meio reacional foi considerada.

$$V \frac{d\rho}{dt} = F_{entrada} - F_{saída} \cdot \rho \quad \therefore F_{saída} = \frac{F_{entrada}}{\rho} - \frac{V d\rho}{\rho dt} \quad (4.64)$$

Na Equação (4.64), V é o volume do meio reacional, $F_{entrada}$ é a vazão de alimentação em g/h, $F_{saída}$ é a vazão de saída em L/h e ρ é a massa específica do meio reacional, expressa pela Equação (4.65):

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_M}{\rho_M} + \frac{w_S}{\rho_S} + \frac{w_P}{\rho_P} \quad (4.65)$$

sendo w_M , w_S e w_P as frações mássicas de monômero, solvente e polímero, respectivamente, mostradas pelas Equações (4.66), (4.67) e (4.68) e ρ_M , ρ_P e ρ_S , as

massas específicas do monômero, polímero e solvente, respectivamente, mostradas na Tabela 4.4.

$$w_M = \frac{M \times MM}{M \times MM + S \times MMe + Mn \times Cpol} \quad (4.66)$$

$$w_S = \frac{S \times MMe}{M \times MM + S \times MMe + Mn \times Cpol} \quad (4.67)$$

$$w_P = \frac{Mn \times Cpol}{M \times MM + S \times MMe + Mn \times Cpol} \quad (4.68)$$

Derivando a Equação (4.65) e considerando o reator isotérmico, obtém-se:

$$-\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{\rho_M} \frac{dw_M}{dt} + \frac{1}{\rho_S} \frac{dw_S}{dt} + \frac{1}{\rho_P} \frac{dw_P}{dt} \quad (4.69)$$

Dessa forma, $\frac{d\rho}{dt}$ pode ser obtido na forma:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho^2 \left(\frac{1}{\rho_M} \frac{dw_M}{dt} + \frac{1}{\rho_S} \frac{dw_S}{dt} + \frac{1}{\rho_P} \frac{dw_P}{dt} \right) \quad (4.70)$$

Assim, para os dois reatores, obtém-se:

$$F_{saída1} = \frac{F_{entrada}}{\rho_1} + V_1 \cdot \rho_1 \left(\frac{1}{\rho_{M1}} \frac{dw_{M1}}{dt} + \frac{1}{\rho_{S1}} \frac{dw_{S1}}{dt} + \frac{1}{\rho_{P1}} \frac{dw_{P1}}{dt} \right) \quad (4.71)$$

$$F_{saída2} = \frac{F_{saída1} \cdot \rho_1}{\rho_2} + V_2 \cdot \rho_2 \left(\frac{1}{\rho_{M2}} \frac{dw_{M2}}{dt} + \frac{1}{\rho_{S2}} \frac{dw_{S2}}{dt} + \frac{1}{\rho_{P2}} \frac{dw_{P2}}{dt} \right) \quad (4.72)$$

O modelo matemático apresentado para o processo de polimerização em massa do estireno conduzida em sistema contínuo com iniciador foi obtido a partir das equações já mostradas nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, acrescidas dos termos de entrada e

saída. A equação genérica para todas as espécies presentes nos sistemas é mostrada a seguir para os dois reatores:

$$\frac{dY_1}{dt} = r_{Y_1} + \frac{F_{entrada} \times w_Y}{MM_Y} - \frac{F_{saída1} \times Y_1}{V_1} \quad (4.73)$$

$$\frac{dY_2}{dt} = r_{Y_2} + \frac{F_{saída1} \times Y_1}{V_1} - \frac{F_{saída2} \times Y_2}{V_2} \quad (4.74)$$

sendo Y o número de mols da espécie presente no sistema, w_Y a fração mássica da espécie na alimentação, MM_Y a massa molar da espécie e r_Y a taxa para cada uma das espécies apresentada nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7.

É válido ressaltar que, para simulação do modelo para o sistema contínuo, foi inserido um arquivo de dados contendo as temperaturas dos dois reatores e as vazões de alimentação, coletadas ao longo do tempo da polimerização. Com o objetivo de permitir uma melhor representação da realidade experimental, interpolações lineares desses dados foram realizadas e utilizadas na resolução das equações do modelo. Na Tabela 4.8 está mostrado um exemplo com alguns dados desse arquivo.

Tabela 4.8. Exemplo do arquivo de dados.

Etapas	Tempo (h)	Vazão de alimentação (g/h)	Temperatura do 1º reator (°C)	Temperatura do 2º reator (°C)
Período de aquecimento	0,0	0	13,54	12,82
	0,33	0	25,96	32,57
	0,75	0	96,69	110,56
	1,00	0	112,94	135,97
	1,28	0	121,00	140,00
Sistema em batelada por 1 hora nos dois reatores	1,29	0	127,0	138,0
	1,86	0	129,0	141,0
	2,03	0	130,0	143,0
	2,20	0	130,0	141,0
	2,29	0	131,0	139,0

Sistema contínuo	2,53	369	127,0	138,0
	2,86	372	129,0	141,0
	3,03	378	130,0	143,0
	3,20	370	129,0	142,0
	3,45	387	131,0	139,0
	3,86	391	127,0	138,0

	7,20	394	129,0	139,0
	7,36	397	129,0	140,0
	7,70	388	129,0	139,2
	7,78	388	129,0	139,8

4.3.4. Efeito gel

O modelo de efeito gel utilizado neste trabalho está baseado na Teoria do Volume Livre (CAVALCANTI *et al.*, 1997; MELO, 2009). Os volumes livres para o monômero, solvente e polímero são calculados de acordo com as Equações (4.75), (4.76) e (4.77).

$$V_{fM} = 0,025 + \alpha_M(T - T_{gM}) \frac{V_M}{V} \quad (4.75)$$

$$V_{fS} = 0,025 + \alpha_S(T - T_{gS}) \frac{V_S}{V} \quad (4.76)$$

$$V_{fP} = 0,025 + \alpha_P(T - T_{gP}) \frac{V_P}{V} \quad (4.77)$$

em que α é o coeficiente de expansão térmica, T_g é a temperatura de transição vítrea, V_M é o volume do monômero, V_{fM} é o volume livre do monômero, V_S é o volume do solvente, V_{fS} é o volume livre do solvente, V_{fP} é o volume livre do polímero, V_P é o volume do polímero e V é o volume total do meio reacional. O volume livre total V_f é a soma dos volumes livres do monômero, solvente e do polímero.

A equação de efeito gel é descrita a seguir:

$$k_{tc} = k_{tco} \cdot \exp \left[-A \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fo}} \right) \right], \quad (4.78)$$

sendo A um parâmetro que depende do monômero e do iniciador. V_{fo} é definido como o volume livre calculado no início da reação, de maneira que $1/V_f$ será sempre um valor maior que $1/V_{fo}$, mantendo o valor dentro da exponencial sempre negativo. Dessa forma, a Equação (4.78) representa um mecanismo de redução da taxa de terminação (MELO, 2009).

Os valores dos parâmetros utilizados para a descrição do efeito gel estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Parâmetros utilizados na teoria do volume livre.

$\alpha_M = 0,001 \text{ K}^{-1}$	(VILLALOBOS <i>et al.</i> , 1993)
$\alpha_P = 0,00048 \text{ K}^{-1}$	(VILLALOBOS <i>et al.</i> , 1993)
$\alpha_S = 0,00079 \text{ K}^{-1}$	(CASTOR JR., 2010)
$T_{gM} = 185,0 \text{ K}$	(VILLALOBOS <i>et al.</i> , 1993)
$T_{gP} = 370,0 \text{ K}$	(VILLALOBOS <i>et al.</i> , 1993)
$T_{gS} = 123,0 \text{ K}$	(CASTOR JR., 2010)
$A \begin{cases} 0,42 \text{ * (para TBEC)} \\ 0,58 \text{ (para JWEB50)} \end{cases}$	(SCORAH <i>et al.</i> , 2006)
* A=0,42 também foi utilizado para o modelo com iniciadores bifuncionais	

4.4. CÁLCULO DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLARES

As massas molares médias, numérica e ponderal, são duas propriedades muito importantes para caracterização da qualidade do polímero. No entanto, uma forma mais detalhada de caracterizar o polímero é definir a distribuição das massas molares, que quantifica a fração de cadeias como função do tamanho.

Para as cadeias vivas, a hipótese do estado quasi-estacionário (QSSA) foi considerada, tendo em vista que as reações dos radicais livres são tão rápidas que é possível considerar o termo de acúmulo $\frac{dR_n}{dt}$ igual a zero.

Para o sistema com iniciador monofuncional conduzido em batelada, as equações (B.1.1) e (B.1.2) se tornam:

Para $n=1$:

$$R_1 = \frac{\overbrace{2fk_dI + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n}^a}{\underbrace{k_p \left(\frac{M}{V}\right) + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} R_n}_b} \quad (4.79)$$

Para $n \geq 2$

$$R_n = \frac{\overbrace{k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_{n-1}}^a}{\underbrace{\left(k_p \left(\frac{M}{V}\right) + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{\infty} R_m \right)}_b} \quad (4.80)$$

Para o sistema contínuo, os termos de entrada e saída são considerados nas equações apresentadas acima, conforme mostrado para o primeiro e segundo reatores nas Equações (4.81) e (4.82):

$$R_{1n} = \frac{a_1}{b_1 + \frac{F_{saída1}}{V_1}} \quad (4.81)$$

$$R_{2n} = \frac{a_2 - R_{1n} \cdot \frac{F_{saída1}}{V_1}}{b_2 + \frac{F_{saída2}}{V_2}} \quad (4.82)$$

em que a_1 e a_2 são as funções a e b_1 e b_2 são as funções b definidas nas Equações (4.79) e (4.80) para o primeiro e segundo reatores.

Para as cadeias mortas e dormentes, a técnica de Euler implícito, mostrado na Equação (4.83), foi empregada.

$$P_{i,n} = P_{i-1,n} + h \cdot f(i, P_{i,n}), \quad (4.83)$$

em que i é o tempo, n é o tamanho da cadeia, h é o passo de integração e o valor de $P_{i,n}$ é calculado por meio da resolução desta equação não linear.

Para o sistema com iniciador monofuncional conduzido em batelada, as Equações (B.1.16) e (B.1.17) se tornam:

Para $n = 1$:

$$P_{i,1} = P_{i-1,1} + h \underbrace{\left(k_{trm} \left(\frac{M_i}{V} \right) R_1 + k_{trx} \left(\frac{X_i}{V} \right) R_1 + k_{trs} \left(\frac{S_i}{V} \right) R_1 \right)}_f \quad (4.84)$$

Para $n \geq 2$:

$$P_{i,n} = P_{i-1,n} + h \underbrace{\left(k_{trm} \left(\frac{M_i}{V} \right) R_n + k_{trx} \left(\frac{X_i}{V} \right) R_n + k_{trs} \left(\frac{S_i}{V} \right) R_n + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} \right)}_f \quad (4.85)$$

Para o sistema contínuo, os termos de entrada e saída são considerados nas equações apresentadas acima, conforme mostrado para o primeiro e segundo reatores nas Equações (4.86) e (4.87):

$$P_{1,i,n} = \frac{P_{1,i-1,n} + h \cdot f_1}{1 + h \frac{F_{saída1}}{V_1}} \quad (4.86)$$

$$P_{2,i,n} = \frac{P_{2,i-1,n} + h \cdot (f_2 + P_{1,i,n} \cdot \frac{F_{saída1}}{V_1})}{1 + h \frac{F_{saída2}}{V_2}} \quad (4.87)$$

em que f_1 e f_2 são as funções f definidas nas Equações (4.84) e (4.85) para o primeiro e segundo reatores, respectivamente.

O mesmo procedimento foi realizado para os radicais e cadeias mortas/dormentes presentes no sistema com iniciadores bi e tetrafuncionais, cujas equações de balanço estão definidas no Apêndice B.

4.5. PARÂMETROS CINÉTICOS

Os parâmetros cinéticos necessários para conduzir as simulações estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Parâmetros cinéticos utilizados para o sistema batelada.

$k_{dm} = 7,884 \times 10^8 \exp\left(\frac{-27440}{RT}\right) L^2/mol^2.h$	(ASTEASUAIN <i>et al.</i> , 2007)
$k_p = 3,816 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-7067}{RT}\right) L/mol.h$	(TSOUKAS <i>et al.</i> , 1982)
$k_{tco} = 6,120 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-2268}{RT}\right) L/mol.h$	(KALFAS <i>et al.</i> , 1993b)
$k_{trm} = 8,316 \times 10^9 \exp\left(\frac{-12670}{RT}\right) L/mol.h$	(OLIVEIRA <i>et al.</i> , 1998)
$k_{trs} = 7,085 \times 10^7 \exp\left(\frac{-12523}{RT}\right) L/mol.h$	(MOORE, 1998)
$k_{trx} = 4,0960 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-7067}{RT}\right) L/mol.h$	(MOORE, 1998)
$k_{p'} = k_p$	
Fator de eficiência do iniciador $f = 0,7$	(SCORAH <i>et al.</i> , 2006)
Constantes de decomposição do iniciador:	
Luperox®TBEC: $k_d = 2,033 \times 10^{17} \exp\left(\frac{-31500}{RT}\right) 1/h$	(ATOFINA, fornecedor)
Luperox®331: $k_d = 1,249 \times 10^{19} \exp\left(\frac{-17128}{T}\right) 1/h$	(ATOFINA, fornecedor)
$k_{d1} = 6,541 \times 10^{22} \exp\left(\frac{-21361}{T}\right) 1/h$	(VILLALOBOS <i>et al.</i> , 1991)
Trigonox®101: $k_d = 3,204 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-23473}{RT}\right) 1/h$	(ANKONOBEL, fornecedor)
$k_{d1} = 2,012 \times 10^{18} \exp\left(\frac{-30387}{RT}\right) 1/h$	(CHOI e LEI, 1987)
Luperox®JWEB50: $k_d = 8,964 \times 10^{18} \exp\left(\frac{-34300}{RT}\right) 1/h$	(ATOFINA, fornecedor)

R=1,987 cal/mol

Na Tabela 4.10, k_{dm} é a constante de iniciação térmica, k_p é a constante de propagação, k_{tc} é a constante de terminação por combinação, k_{trm} é a constante de transferência para o monômero, k_{trs} é a constante de transferência para o solvente, k_{trx} é a constante de transferência para a impureza, k_d e k_{d1} são as constantes de

decomposição do iniciador e k_{pr} é a constante de propagação para adição da primeira unidade de monômero ao radical do iniciador.

4.6. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

O modelo matemático é uma tentativa de explicar a realidade, baseado nas observações e em um conjunto de hipóteses admitidas. Nenhum modelo é capaz de descrever a realidade completamente porque todo dado experimental é corrompido por erros de medida e porque nem todas as variáveis podem ser controladas ou medidas precisamente durante os testes experimentais (PINTO e SCHWAAB, 2007).

A estimação de parâmetros de um modelo é um problema de otimização, no qual se deseja minimizar a diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor real experimental, de forma a encontrar um conjunto de parâmetros que faz com que o modelo reproduza os dados experimentais da melhor forma possível, respeitadas as incertezas características da medição (PINTO e SCHWAAB, 2007). A Figura 4.2 ilustra a metodologia para a estimação de parâmetros.

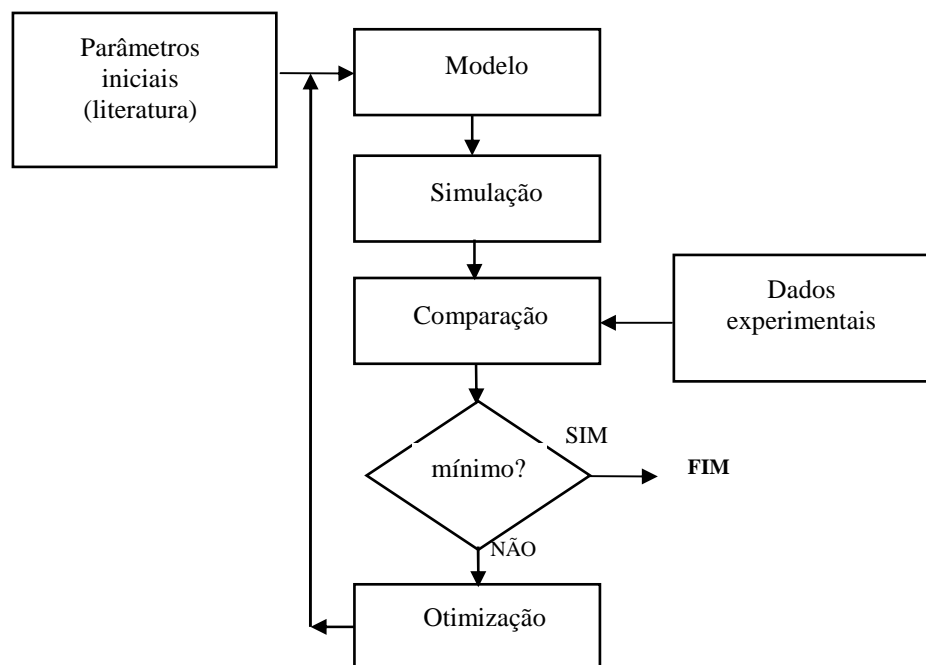


Figura 4.2. Metodologia para estimação de parâmetros.

Como os parâmetros a serem estimados possuem ordens de grandeza diferentes, conforme mostrado pela Tabela 4.10, uma mudança de variável foi proposta:

$$p = \log\left(\frac{par}{par_{ref}}\right) \quad (4.88)$$

$$par = 10^p \times par_{ref}, \quad (4.89)$$

sendo par_{ref} o vetor com os valores de referência, p o vetor a ser de fato estimado e par o vetor dos parâmetros ajustados.

Existem diferentes técnicas para estimação de parâmetros. Dentre as mais comuns, encontra-se a técnica de mínimos quadrados, que procura minimizar os quadrados dos desvios do modelo em relação aos dados experimentais. A função objetivo utilizada nessa técnica é dada pela Equação (4.90).

$$S(p) = F^T(p) \cdot F(p) = \sum_{i=1}^m f_i^2(p) \quad (4.90)$$

sendo

$$f_i(p) = y^{experimental} - y^{calculado}(p) \quad (4.91)$$

Como a conversão e as massas molares médias são variáveis de saída independentes, duas funções-objetivo foram utilizadas nesse trabalho, conforme mostrado pelas Equações (4.92) e (4.93).

$$S_1 = \left(1 - \frac{X_{1^{o}reator} sim}{X_{1^{o}reator} exp}\right)^2 + \left(1 - \frac{X_{2^{o}reator} sim}{X_{2^{o}reator} exp}\right)^2 \quad (4.92)$$

$$S_2 = \left(1 - \frac{Mn_{2^{o}reator} sim}{Mn_{2^{o}reator} exp}\right)^2 + \left(1 - \frac{Mw_{2^{o}reator} sim}{Mw_{2^{o}reator} exp}\right)^2 \quad (4.93)$$

sendo sim os valores calculados e exp os dados experimentais.

A minimização da função objetivo foi realizada por dois métodos: Busca Randômica Adaptativa e Complex. Esses métodos, conhecidos como métodos de busca ou diretos, não utilizam derivadas da função objetivo e não requerem regularidade e continuidade da mesma.

O método Complex é similar ao método dos poliedros flexíveis, sem a restrição de usar somente $n+1$ vértices. A ideia básica do método consiste em deformar um poliedro a cada iteração, de modo que este caminhe em uma direção descendente. Para isso, quatro operações são realizadas: reflexão, expansão, redução e contração (SECCHI e BISCAIA, 2009). Porém, o encerramento da busca pode ocorrer em uma região de ponto de mínimo local. Por isso, o método Busca Randômica Adaptativa (SECCHI e PERLINGEIRO, 1989), método de otimização global, baseado em busca aleatória memorizada, foi também utilizado para a minimização da função objetivo.

4.6.1. Análise de Sensibilidade

Para avaliação da influência dos parâmetros cinéticos na conversão e massas molares médias do polímero, conforme modelo cinético desenvolvido, define-se a sensibilidade normalizada da variável y em relação ao parâmetro p (W_y), conforme a Equação (4.94) a seguir (PERLINGEIRO, 2005):

$$W_y = \frac{\partial[y(p)/y(\bar{p})]}{\partial(p/\bar{p})} = \frac{\partial y(p)}{\partial(p)} \cdot \frac{\bar{p}}{y(\bar{p})} \quad (4.94)$$

Utilizando o método das diferenças finitas, tem-se:

$$\frac{\partial y(p)}{\partial p} \approx \frac{y(\bar{p} + \Delta p) - y(\bar{p})}{\Delta p} \quad (4.95)$$

Dessa forma, a matriz sensibilidade paramétrica é obtida por:

$$W_y \approx \frac{y(\bar{p} + \Delta p) - y(\bar{p})}{\Delta p} \cdot \frac{\bar{p}}{y(\bar{p})} \quad (4.96)$$

sendo \bar{p} o parâmetro base (literatura), Δp a variação do parâmetro base, $y(\bar{p} + \Delta p)$ o valor da variável calculada com a variação do parâmetro, $y(\bar{p})$ o valor da variável calculada com o parâmetro base.

As simulações foram realizadas elevando-se individualmente em 10% os valores dos fatores pré-exponenciais dos parâmetros cinéticos selecionados.

4.7. RESOLUÇÃO MATEMÁTICA

O principal objetivo do modelo matemático apresentado é permitir a obtenção da conversão, massas molares médias numérica e ponderal, índice de polidispersão e distribuições de massas molares para comparação com os respectivos dados experimentais. As equações de balanço foram integradas numericamente com a técnica de BDF (*Backward Differentiation Formula*), implementada no código DASSLC (SECCHI, 2010) que faz uso da técnica de previsão-correção com passo e ordem variáveis, com tolerâncias absolutas e relativas de 1×10^{-6} . Foi adotado como tempo final de integração o tempo da reação, em torno de 6,5 h e 0,01 h como intervalo para reportagem dos resultados. Para a distribuição de massas molares, foi empregada a técnica de Euler implícito, com passos de integração de 0,01 h. O código foi implementado em linguagem C em computador pessoal, com a seguinte configuração: Intel® Core™ 2 Duo, 2GB de memória RAM, 250GB de HD.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

5.1. OBJETIVOS

Este capítulo tem como objetivo fundamental apresentar os resultados experimentais e simulados, referentes à polimerização em massa do estireno com iniciadores multifuncionais. Apresentam-se resultados de conversão, massas molares médias e distribuições de massas molares obtidos nos modos batelada e contínuo. Ainda foi realizada uma comparação do desempenho dos iniciadores empregados.

5.2. SISTEMA DE REAÇÃO EM TUBOS DE ENSAIO

As reações em sistema batelada foram realizadas para a validação do modelo cinético, conforme condições já mostradas na Tabela 3.2. Foram realizadas variações de concentrações dos iniciadores para avaliar o efeito do tempo de meia-vida dos mesmos.

5.2.1. Conversão e massas molares médias

Nas Figuras 5.1 e 5.2 estão apresentadas as trajetórias das conversões de monômero e das massas molares médias experimentais para todas as reações realizadas.

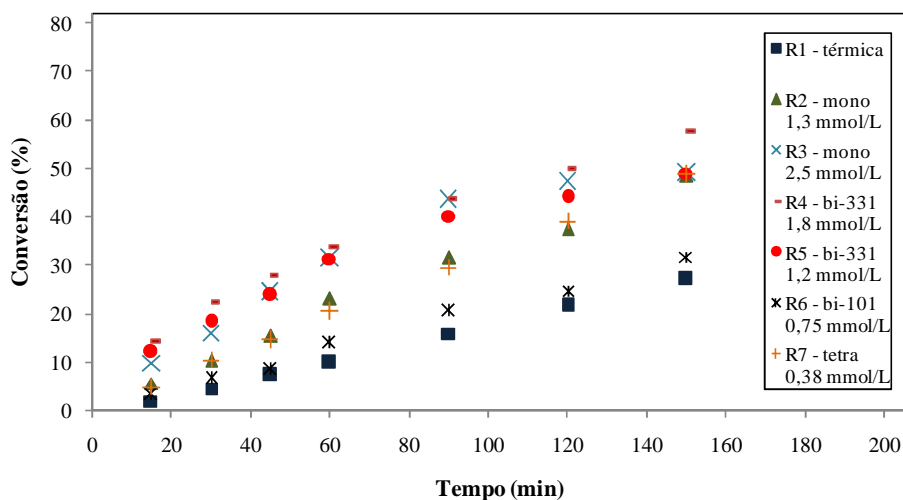


Figura 5.1. Evolução da conversão no sistema em batelada.

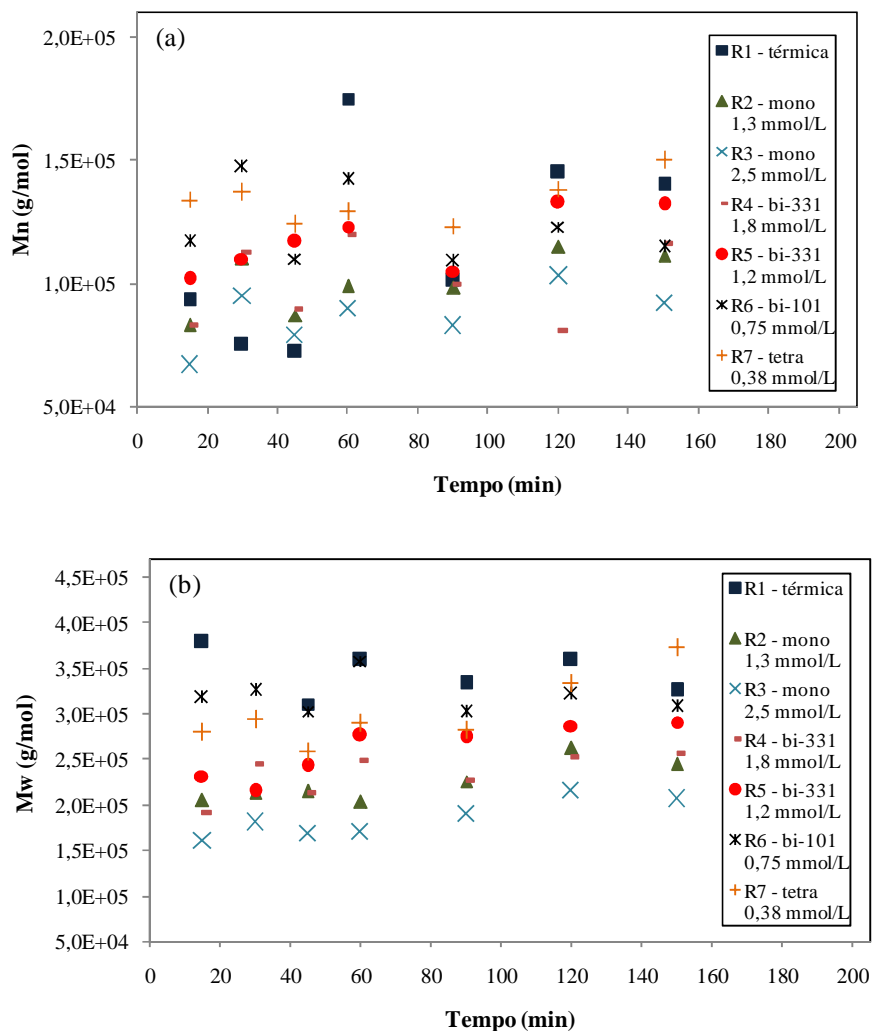


Figura 5.2. Evolução da massa molar no sistema em batelada. Em (a) Massa molar numérica.

Em (b) Massa molar ponderal.

A reação R1, conduzida sem iniciador, representa apenas a iniciação térmica do monômero. WALLING *et al.* (1946) investigaram a polimerização de estireno a altas temperaturas e observaram a natureza quase linear da conversão do estireno a poliestireno (MERMIER *et al.*, 2011), conforme observado na Figura 5.1. Ainda é válido ressaltar que a conversão alcançada sob essa condição esteve em torno de 25%, o que caracteriza a menor conversão obtida, em comparação com as demais reações estudadas, o que está em conformidade com ODIAN (2004).

Os resultados da conversão e massas molares médias simuladas e a comparação com os dados experimentais para R1 são mostrados nas Figuras 5.3 e 5.4.

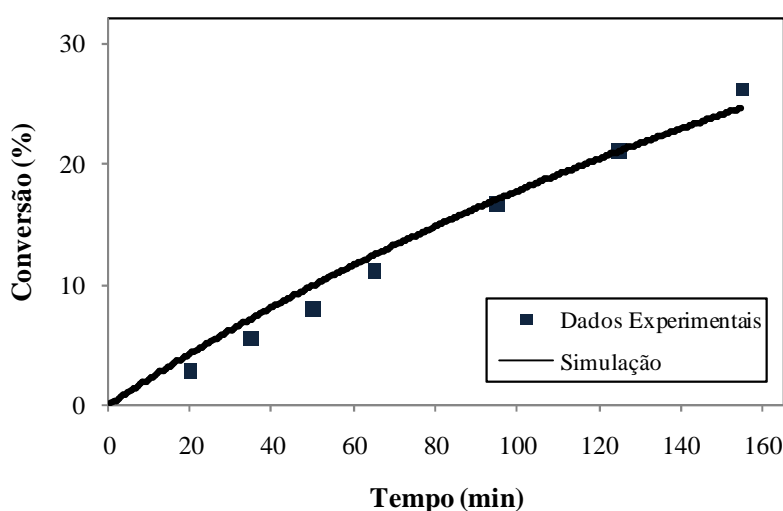


Figura 5.3. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão para R1 em batelada.

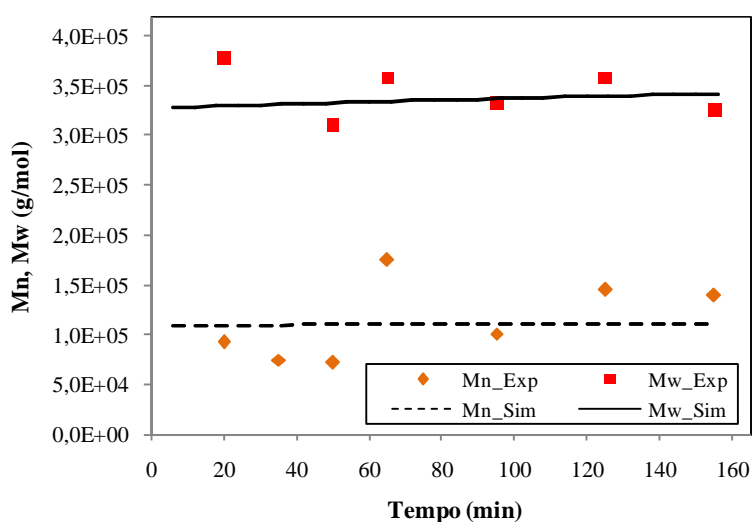


Figura 5.4. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R1 em batelada.

A modelagem da iniciação térmica foi baseada no trabalho de HUI e HAMIELEC (1972) e, conforme esperado, o modelo de terceira ordem apresentou resultados satisfatórios para conversão e massas molares médias, sendo que erros experimentais e o erro do GPC flutuam em torno de 10%.

Os resultados experimentais e simulados para as reações com iniciador monofuncional Luperox®TBEC, nas concentrações de 1,3 e 2,5 mmol/L, são apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6.

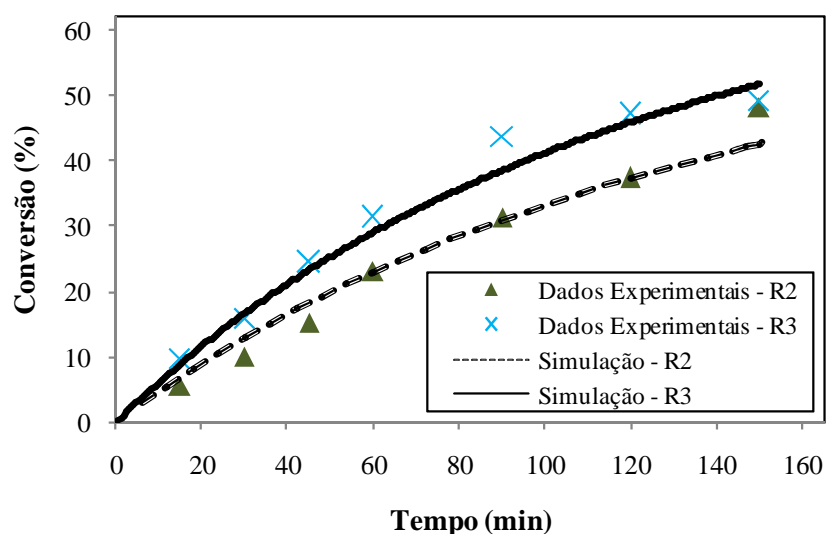


Figura 5.5. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão para R2 e R3 em batelada.

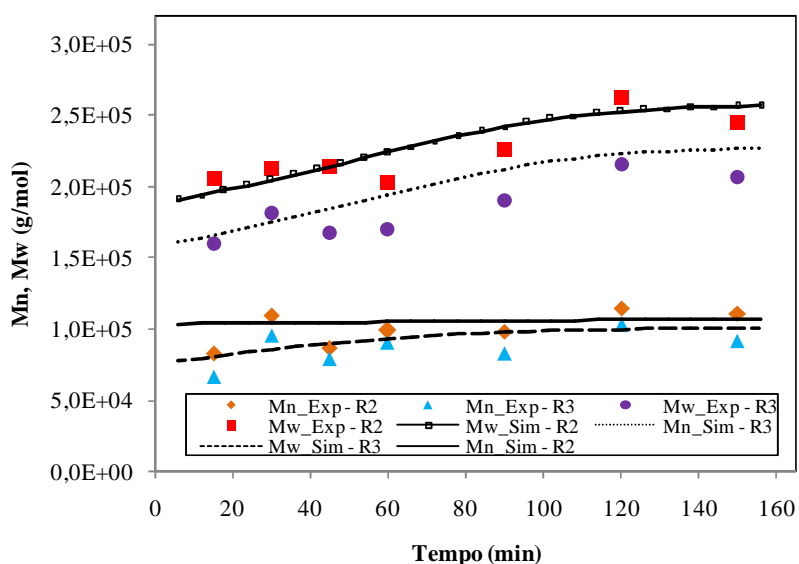


Figura 5.6. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R2 e R3 em batelada.

De acordo com as Figuras 5.3 e 5.5, pode-se observar que a adição do iniciador monofuncional resultou em um aumento da conversão. Para o tempo final da reação, a conversão passou de 25%, quando realizada apenas sob condição de iniciação térmica, para cerca de 49% com o emprego do iniciador. Em contrapartida, ao comparar as Figuras 5.4 e 5.6, verifica-se uma redução das massas molares médias, o que já era esperado. O aumento da concentração de radicais resulta necessariamente na redução de massa molar (VILLALOBOS *et al.*, 1991).

De modo a confrontar a resposta das simulações com a realidade experimental, duas concentrações diferentes do iniciador monofuncional foram avaliadas. Como em R3 foi utilizada 2,5 mmol/L, concentração maior que a utilizada em R2 (1,3 mmol/L), é esperada a obtenção de conversões maiores em R3, conforme mostrado na Figura 5.5. Nesse contexto, é válido observar que a evolução das massas molares médias, mostradas na Figura 5.6 também está de acordo com o esperado, pois para as condições de R3, nas quais foram obtidas as maiores conversões, menores massas molares foram observadas. Esse efeito pode ser melhor visualizado na massa molar ponderal, Mw.

Os resultados experimentais e simulados para as reações com os iniciadores bifuncionais Luperox®331 (R4 e R5) e Trigonox®101 (R6) estão mostrados nas Figuras 5.7 a 5.9.

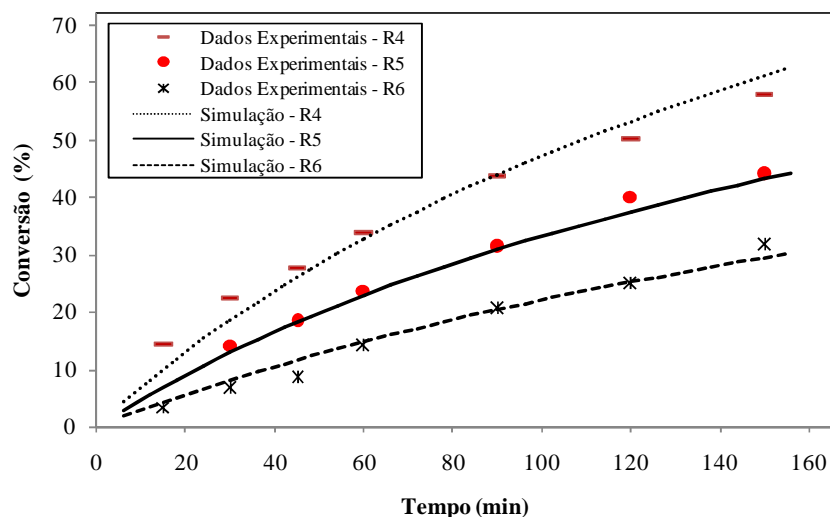


Figura 5.7. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão para R4, R5 e R6 em batelada.

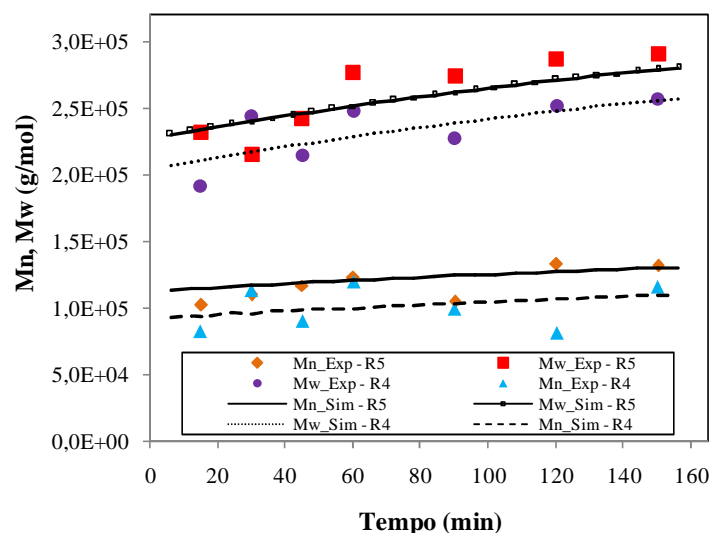


Figura 5.8. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R4 e R5 em batelada.

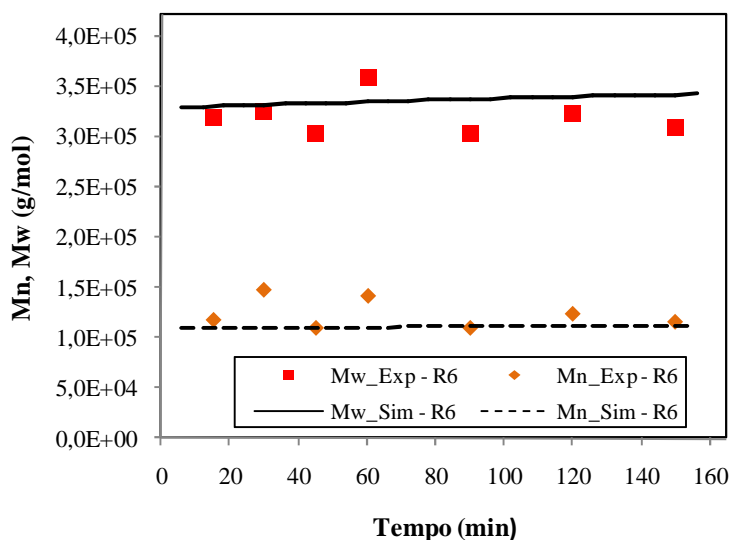


Figura 5.9. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R6 em batelada.

Com base nas Figuras 5.1 e 5.7, observa-se que a reação R6, obtida com o iniciador Trigonox®101, apresenta baixas conversões, similares às da reação R1, o que pode ser atribuído ao elevado tempo de meia vida desse iniciador, cerca de 260 minutos, conforme mostrado na Tabela 3.1, prevalecendo os efeitos da iniciação térmica. As trajetórias das massas molares médias, apresentadas na Figura 5.9, também são similares às obtidas para R1.

Em relação ao iniciador Luperox®331, duas reações com concentrações diferentes foram realizadas: R4, com 1,8 mmol/L e R5, com 1,2 mmol/L. O mesmo

comportamento observado para o iniciador monofuncional também foi verificado nesse caso. De acordo com a Figura 5.7, conversões maiores foram obtidas para R4, conforme já esperado, devido à maior concentração de iniciador utilizada. Em contrapartida, para essa condição, observa-se a redução da massa molar, conforme mostrado na Figura 5.8. Nesse caso, o efeito da redução da massa molar foi significativo tanto na massa molar numérica quanto na massa molar ponderal.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 são apresentadas comparações das conversões e massas molares médias ponderais obtidas com iniciadores mono e bifuncionais.

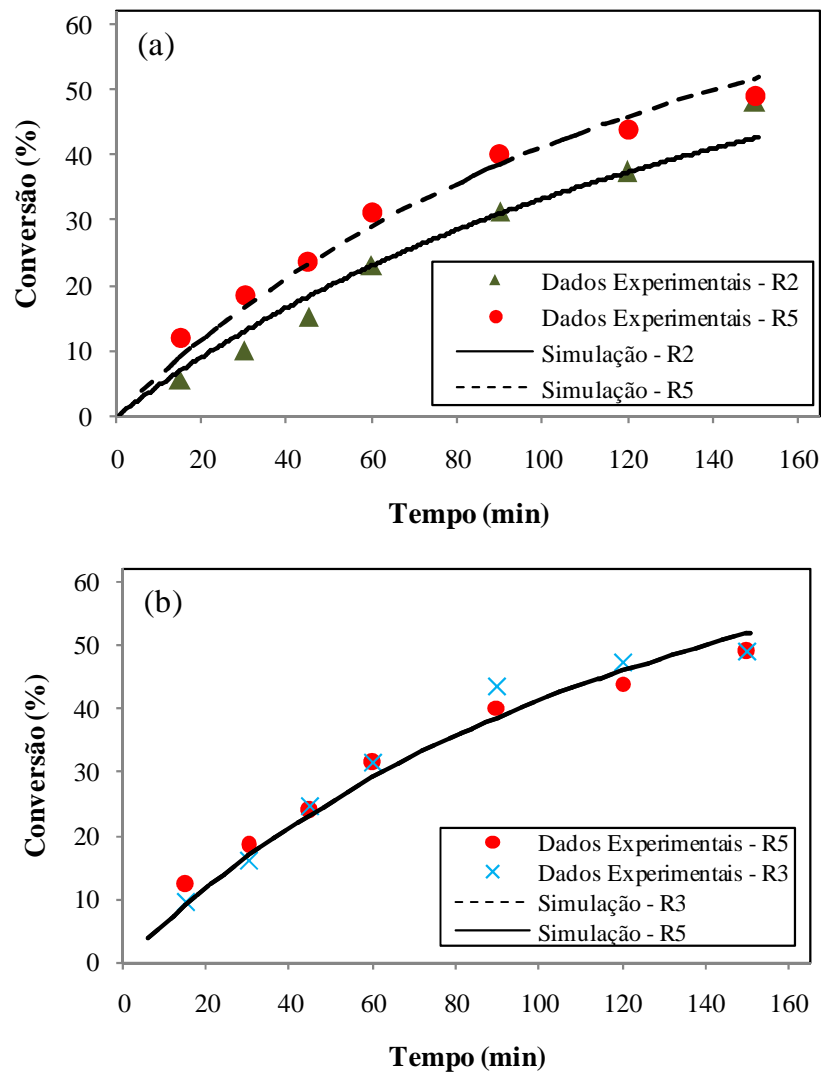


Figura 5.10. Comparação das conversões em batelada. Em (a) R5 e R2. Em (b) R5 e R3.

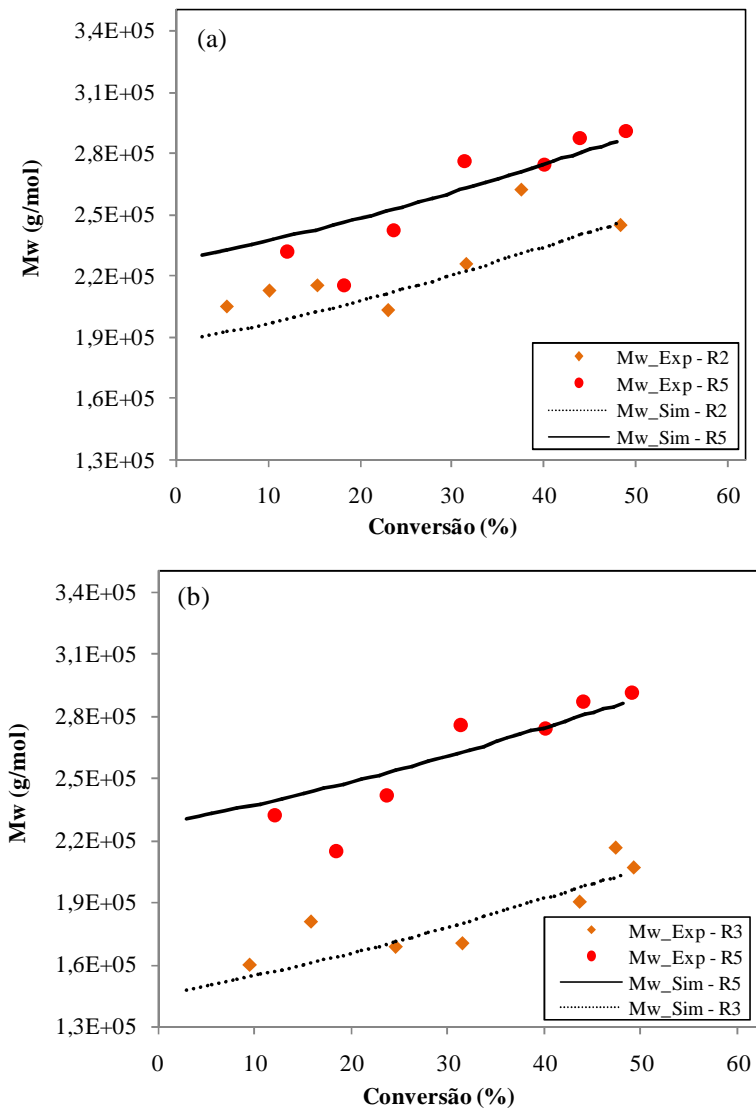


Figura 5.11. Comparação da massa molar média ponderal em batelada. Em (a) R5 e R2. Em (b) R5 e R3.

Em relação às conversões, observa-se que o emprego do iniciador bifuncional na concentração equivalente à concentração padrão utilizada para o iniciador monofuncional, resulta em um aumento da conversão, conforme mostrado na Figura 5.10(a). Na Figura 5.10(b), foram obtidas conversões similares para os dois iniciadores, sendo válido ressaltar que a concentração utilizada para o iniciador monofuncional em R3 foi 2,5 mmol/L; ou seja, o dobro da concentração padrão desse iniciador foi necessário, para que a mesma conversão obtida com o bifuncional fosse alcançada. Este resultado era esperado, tendo em vista que o mesmo número de radicais foi formado em cada iniciador, considerando que ambos apresentam a mesma eficiência.

A adição do iniciador bifuncional provoca um aumento expressivo das massas molares, conforme mostrado nas Figuras 5.11(a) e (b), sugerindo o crescimento

adicional das cadeias após a decomposição de grupamentos peróxidos nas cadeias “dormentes”. A observação das Figuras 5.10(a) e 5.11(a) permite a comprovação do efeito da bifuncionalidade do iniciador, pois se verifica que o aumento da conversão é acompanhado pelo aumento das massas molares, corroborando com os dados observados na literatura.

Nas Figuras 5.12 e 5.13 são apresentados os resultados experimentais e simulados para as reações com o iniciador tetrafuncional Luperox®JWEB50. A comparação com os resultados obtidos para as reações com iniciador bifuncional Luperox®331 também é mostrada.

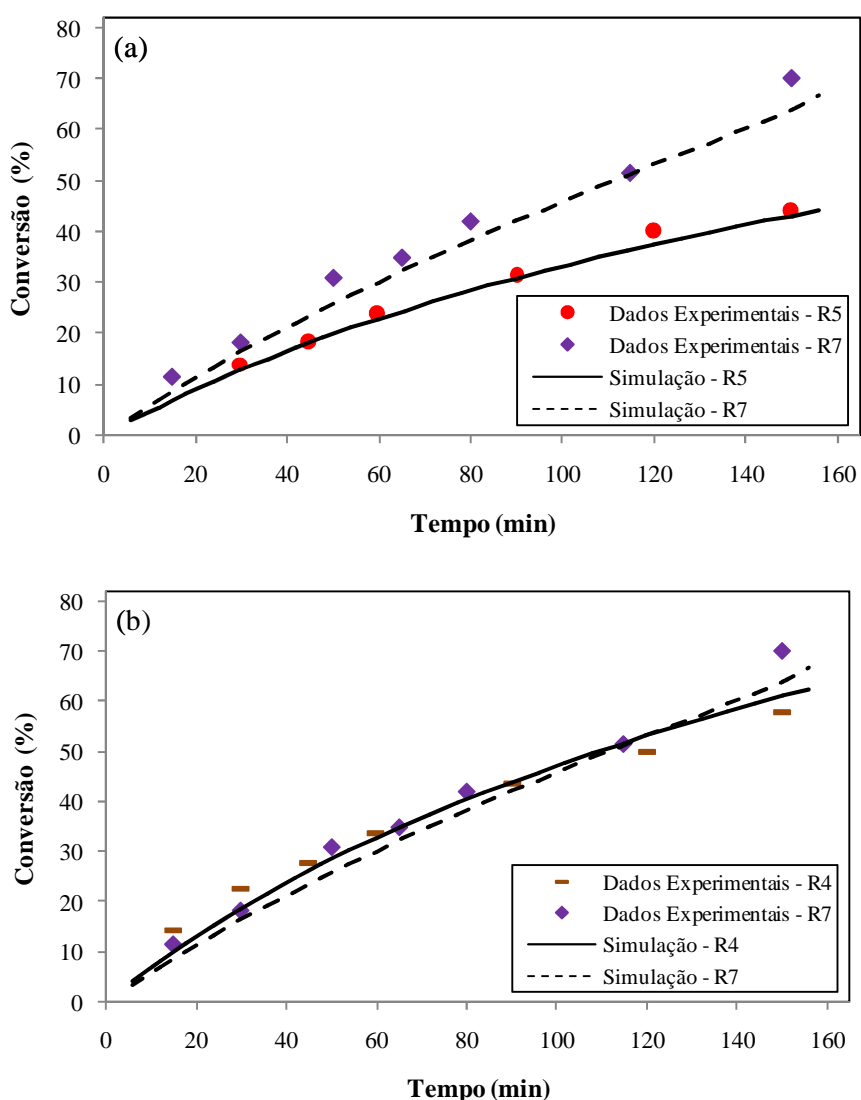


Figura 5.12. Comparação entre dados experimentais e simulados de conversão em batelada.

Em (a) R7 e R5. Em (b) R7 e R4.

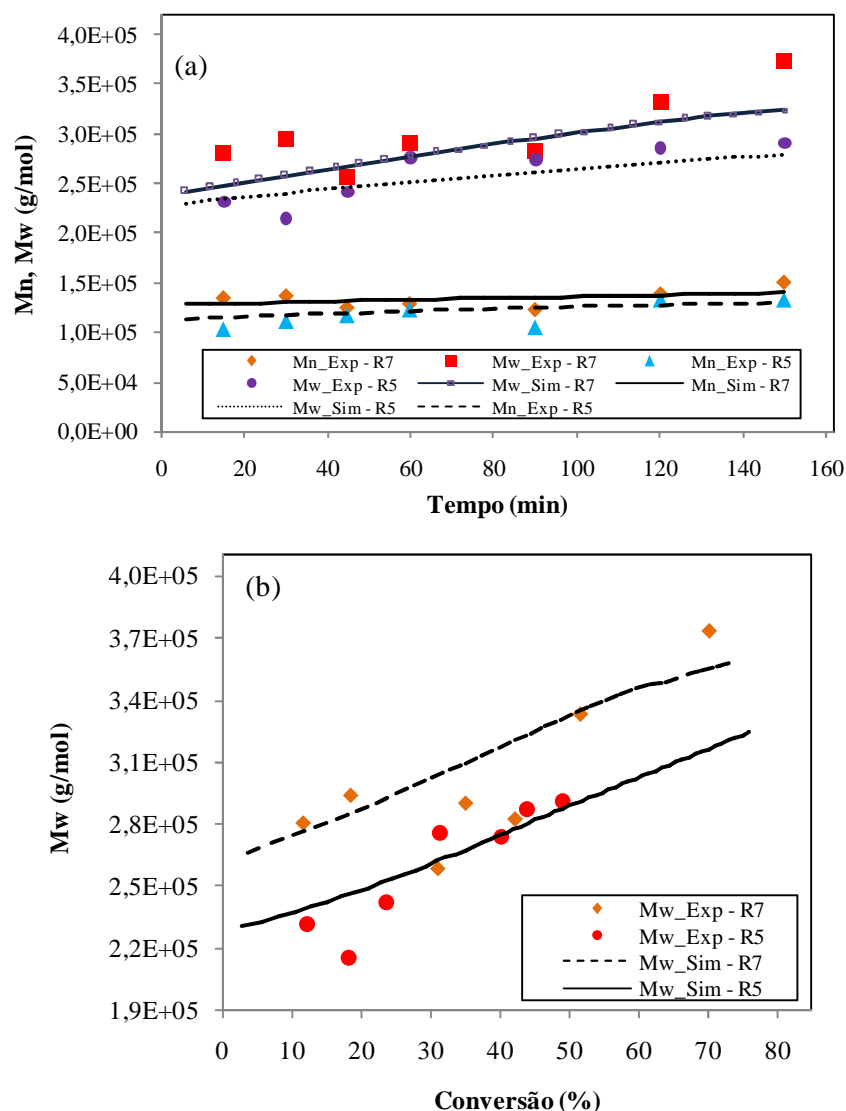


Figura 5.13. Em (a) Comparação entre dados experimentais em batelada e simulados de massas molares médias para R7 e R5. Em (b) Comparação da massa molar média ponderal para R7 e R5.

De acordo com a Figura 5.12, observa-se que a conversão final em R7 atinge 70%, o que resulta na maior conversão obtida para todas as reações estudadas. A Figura 5.12(a) apresenta uma comparação das conversões obtidas com os iniciadores tetra e bifuncionais, utilizados em concentrações equivalentes à concentração padrão. Observa-se que o emprego do iniciador tetrafuncional provoca um aumento de 43% da conversão final obtida com o bifuncional.

Na Figura 5.12(b) é novamente mostrada uma comparação dos dois iniciadores, sendo que a concentração do iniciador bifuncional utilizada em R4 é 50% maior que a utilizada em R5. Verifica-se que as conversões são similares; porém, mesmo empregando o iniciador tetrafuncional na concentração equivalente à padrão, a

conversão final ainda continua 20% maior que a obtida em R4. Vale lembrar que a massa molar média obtida em R4 é inferior àquela obtida em R5.

Em relação às massas molares, observa-se, na Figura 5.13(a) que as maiores massas obtidas também são provenientes do emprego do iniciador tetrafuncional, pois com 150 minutos de reação, consegue-se atingir 370.000 g/mol, valor superior ao encontrado nas demais reações. O crescimento contínuo das massas molares, conforme observado na Figura 5.13(b), pode ser atribuído ao aparecimento de ramificações resultantes da decomposição sequencial dos grupamentos peróxidos, o que permite que etapas de iniciação, propagação e terminação das cadeias ocorram múltiplas vezes, conforme observado por SCORAH *et al.* (2006). É importante ressaltar que o iniciador tetrafuncional apresenta o mesmo comportamento já mencionado para o iniciador bifuncional, permitindo aumento de conversão e obtenção de elevadas massas molares simultaneamente. Na Figura 5.13(a), observa-se um aumento mais pronunciado na massa molar ponderal, enquanto que a massa molar numérica é praticamente similar à obtida com o iniciador bifuncional, o que continua sendo uma vantagem. Devido à natureza da polimerização via radicais livres convencional, o aumento observado na conversão, implicaria em uma redução expressiva das massas molares.

Dessa forma, é possível afirmar que o melhor rendimento da reação é obtido quando o iniciador Luperox®JWEB50 é utilizado. Ainda deve ser mencionado que o efeito da multifuncionalidade do iniciador é observado com o emprego de uma concentração 70% menor que a utilizada com o iniciador monofuncional.

Em relação à modelagem matemática, observa-se que os resultados simulados representam a realidade experimental tanto para conversão de monômero como para as massas molares médias, sendo válido ressaltar que a existência de inevitáveis erros experimentais devem ser considerados na interpretação das curvas.

5.2.2. Distribuição de massas molares

As distribuições de massas molares mostradas nessa seção foram obtidas no tempo final da reação, 150 minutos. As distribuições são comparadas como obtidas experimentalmente (MELO, 2009). A comparação das curvas de distribuição de massas molares para a reação realizada sem adição de iniciador é mostrada na Figura 5.14. Observa-se excelente ajuste entre os dados experimentais e calculados.

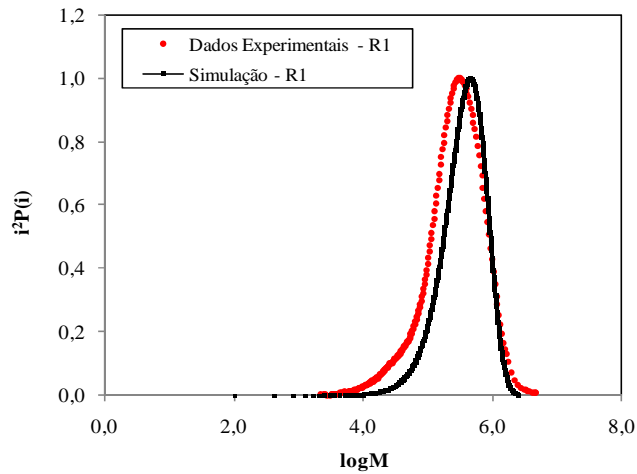


Figura 5.14. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R1 em batelada.

Na Figura 5.15 estão mostradas as curvas para as reações com iniciador monofuncional Luperox®TBEC. Uma vez mais, observa-se excelente ajuste entre os dados experimentais e os dados calculados nas duas condições avaliadas.

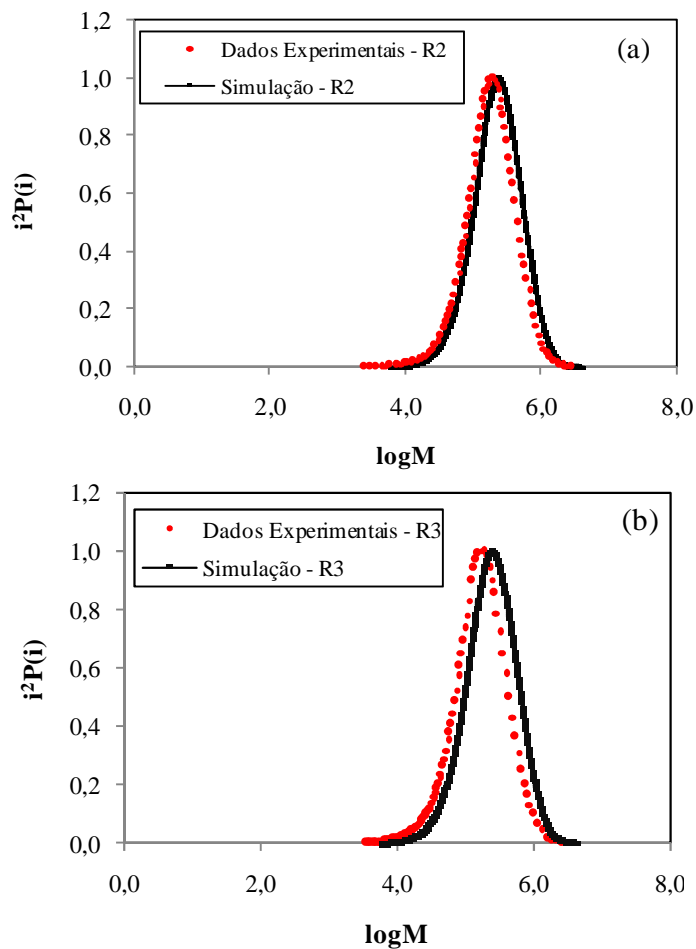


Figura 5.15. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada em batelada. Em (a) R2. Em (b) R3.

As curvas obtidas para as reações com iniciadores bifuncionais Luperox®331 e Trigonox®101 são mostradas nas Figuras 5.16 e 5.17, respectivamente. A qualidade do ajuste é uma vez mais excelente em todas as condições avaliadas.

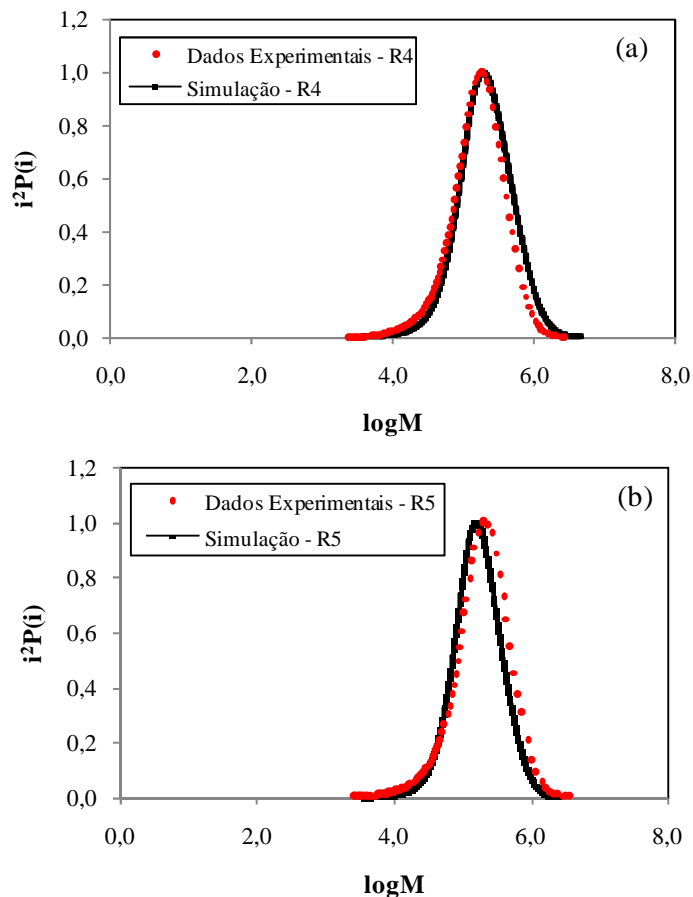


Figura 5.16. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada em batelada. Em (a) R4. Em (b) R5.

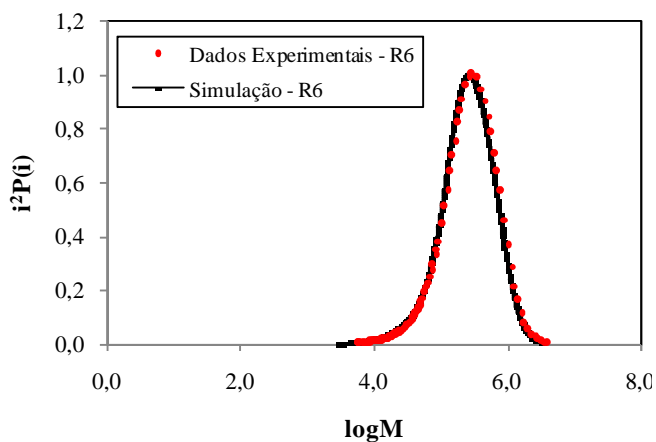


Figura 5.17. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R6 em batelada.

Na Figura 5.18 são mostradas as curvas para as reações com iniciador tetrafuncional Luperox®JWEB50. Uma vez mais, observa-se excelente ajuste entre os dados experimentais e os dados calculados.

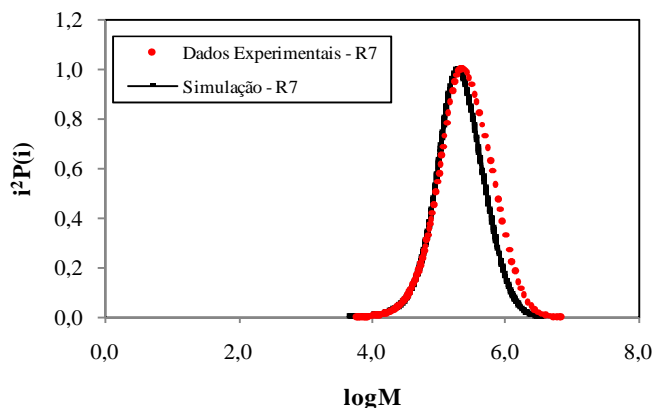


Figura 5.18. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R7 em batelada.

Observa-se que as distribuições são sempre monomodais e que os resultados das simulações apresentaram sempre boa concordância com os dados experimentais. É importante ressaltar que o erro da análise de GPC é aproximadamente igual a $\pm 10\%$, podendo ser maior ou menor, dependendo do ajuste do modelo da curva de calibração (MELO, 2009). Como para todas as reações estudadas as diferenças observadas estão na faixa do erro, é possível afirmar que a predição do modelo consegue reproduzir os dados reais de forma bastante satisfatória.

A comparação dos índices de polidispersão experimentais e simulados obtidos no tempo final das reações estudadas é mostrada na Tabela 5.1. Esta tabela mostra o efeito dos iniciadores no índice de polidispersão. Ao comparar os valores obtidos com o iniciador monofuncional, tanto em R2 como em R3, em relação ao obtido em R1, sem a presença do iniciador, observa-se que não ocorreu variação significativa da polidispersão, que continuou estreita.

Tabela 5.1. Índices de polidispersão experimentais e simulados em batelada.

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
PD exp	2,0	2,0	2,1	2,4	2,2	2,1	2,5
PD sim	1,9	2,1	2,1	2,3	2,2	2,1	2,4

Em contrapartida, ao ser adicionado um iniciador multifuncional (bi e tetra), é possível verificar que o índice de polidispersão aumenta, o que caracteriza que as cadeias poliméricas são mais heterogêneas. É razoável observar esse efeito, tendo em vista que grupamentos peróxidos não decompostos, presentes nas cadeias poliméricas dormentes, podem ser reiniciados, propagados e terminados sequencialmente. É importante observar que R6, mesmo com a presença do iniciador bifuncional Trigonox®101, apresentou índice de polidispersão similar aos obtidos em R1, R2 e R3, o que pode ser atribuído ao elevado tempo de meia vida desse iniciador, conforme já mencionado anteriormente.

Dessa forma, os resultados obtidos para o modo batelada nas cápsulas de reação se mostraram de acordo com o esperado. Porém, em relação ao índice de polidispersão, os resultados não corroboram com os dados da literatura, pois alguns trabalhos (VILLALOBOS *et al.*, 1991; ARANI *et al.*, 2010) mostraram a ocorrência de uma distribuição mais estreita na presença de iniciadores multifuncionais.

A implementação dos modelos cinéticos foi considerada como validada para esse sistema, podendo ser utilizada para modelagem de outros sistemas de bancada, como o sistema contínuo que será apresentado a seguir, e para estudos de *scale-up*.

5.3. SISTEMA CONTÍNUO EM REATOR

As reações em modo contínuo foram realizadas conforme condições já mostradas na Tabela 3.3. As concentrações dos iniciadores foram definidas de acordo com a concentração de oxigênio ativo no grupamento peróxido, expresso pelo miliequivalente grama (meq) de O₂ desejado nas reações. Os estudos foram realizados com duas concentrações diferentes, para avaliar o efeito dos iniciadores em diferentes concentrações. Ainda foi realizado o ajuste de parâmetros cinéticos do modelo.

5.3.1. Estimação de parâmetros

Para o sistema contínuo, foi observado que os resultados das simulações realizados com os parâmetros cinéticos da Tabela 4.10 não corresponderam à realidade experimental. As conversões, assim como as massas molares médias simuladas apresentaram valores sempre superiores aos experimentos, o que pode ser atribuído à presença de impurezas no sistema, que não é quantificada na modelagem matemática. É

importante observar que a presença de inibidores causa um atraso na batelada, mas pode induzir o aparecimento de fenômenos complexos em sistemas contínuos (PINTO e RAY, 1996).

Dessa forma, para identificar e selecionar os parâmetros que precisam ser reestimados para corrigir tais efeitos, a análise de sensibilidade foi realizada para o sistema com os iniciadores mono, bi e tetrafuncionais. Os resultados obtidos para as variáveis analisadas no tempo final da polimerização são apresentados nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4.

Tabela 5.2. Análise de sensibilidade para sistema contínuo com iniciador monofuncional.

Sensibilidade das variáveis de saída (%)	Conversão 1º reator	Conversão 2º reator	Mn 1º reator	Mw 1º reator	Mn 2º reator	Mw 2º reator
Parâmetros						
f	23,9	7,9	-5,9	-9,2	-29,1	-18,0
k_d	8,4	2,6	15,7	11,1	5,8	6,9
k_{dm}	11,1	16,8	-14,0	-1,8	-6,9	-7,3
k_p	69,0	48,9	109,6	95,4	98,4	99,8
k_{trm}	0,0	0,0	-49,0	-101,2	-105,1	-103,6
k_{trx}	0,0	0,0	-20,9	-23,5	-27,6	-25,5
k_{trs}	0,0	0,0	-20,6	-24,5	-36,0	-30,0
k_{tc}	-33,2	-24,4	-11,0	-12,8	-7,7	-10,6

Tabela 5.3. Análise de sensibilidade para sistema contínuo com iniciador bifuncional.

Sensibilidade das variáveis de saída (%)	Conversão 1º reator	Conversão 2º reator	Mn 1º reator	Mw 1º reator	Mn 2º reator	Mw 2º reator
Parâmetros						
f	12,3	6,4	-3,5	11,7	-1,9	1,2
k_d	2,1	-0,2	-0,6	-9,7	2,0	-1,8
k_{d1}	2,1	0,4	0,6	-13,7	0,2	1,6
k_{dm}	23,0	18,3	-11,4	-7,8	-12,4	-15,2
k_p	69,8	49,4	94,6	124,1	105,7	112,9
k_{trm}	0,0	0,0	-27,0	-119,3	-109,6	-113,0
k_{trs}	0,0	0,0	-44,0	-19,1	-19,7	-18,3
k_{trx}	0,0	0,0	-42,8	-50,3	-49,0	-46,9
k_{tc}	-33,3	-24,5	-10,6	-10,9	-8,2	-11,6

Tabela 5.4. Análise de sensibilidade para sistema contínuo com iniciador tetrafuncional.

Sensibilidade das variáveis de saída (%)	Conversão 1º reator	Conversão 2º reator	Mn 1º reator	Mw 1º reator	Mn 2º reator	Mw 2º reator
f	15,1	16,5	-0,6	3,8	-1,6	9,0
k_d	11,1	6,4	-0,8	1,7	-0,3	2,9
k_{dm}	22,6	16,1	-10,6	-12,1	-11,4	-12,8
$k_{t'}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
k_p	75,7	65,2	94,8	97,4	81,3	87,4
$k_{p'}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
k_{trm}	0,0	0,0	-27,1	-25,9	-26,5	-26,5
k_{trs}	0,0	0,0	-38,3	-43,1	-50,3	-49,0
k_{trx}	0,0	0,0	-45,1	-39,7	-57,9	-48,2
k_{tc}	-36,5	-30,9	-10,2	-13,0	-3,1	-6,5

De acordo com as matrizes de sensibilidade obtidas para os sistemas estudados, é possível observar os parâmetros que mais influenciam a conversão de monômero: fator de eficiência do iniciador (f), constante de decomposição do iniciador (k_d), constante de iniciação térmica (k_{dm}) e constantes de propagação e terminação (k_p e k_{tc}). Como a discrepância entre conversão simulada e experimental foi observada também nos resultados obtidos para reação sem a presença de iniciador, é provável que a presença de impurezas no monômero seja responsável pela obtenção de conversões mais baixas que às previstas. Dessa forma, a constante de iniciação térmica (k_{dm}) foi selecionada para ajuste da conversão e compensação da inibição.

Observa-se também nas Tabelas 5.2 a 5.4 que as constantes de transferências (k_{trm} e k_{trx}) influenciam apenas as massas molares médias, conforme esperado, o que justifica a escolha desses parâmetros para o ajuste dessas propriedades, de forma independente do ajuste para a conversão. É importante observar que a presença de impurezas pode também afetar as massas molares, por atuarem como agentes de transferência de cadeia.

A Tabela 5.5 apresenta os valores dos parâmetros estimados e a comparação com os parâmetros utilizados para o sistema batelada. O desvio-padrão entre o valor de referência e o estimado também é mostrado.

Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos estimados e desvios-padrão em relação ao valor de referência.

Referência (batelada) k_o	k_{dm} : $7,884 \times 10^8 L^2/mol^2.h$		k_{trm} : $8,316 \times 10^9 L/mol.h$		k_{trx} : $4,0960 \times 10^{11} L/mol.h$	
Sistemas	Valor estimado	Desvio padrão	Valor estimado	Desvio padrão	Valor estimado	Desvio padrão
Sem iniciador	$7,326 \times 10^8$	0,395	$9,563 \times 10^9$	0,882	$5,635 \times 10^{11}$	1,088
Mono	$6,190 \times 10^8$	1,198	$9,846 \times 10^9$	1,082	$6,242 \times 10^{11}$	1,517
Bi	L ₃₃₁	0,945	$9,641 \times 10^9$	0,937	$6,328 \times 10^{11}$	1,578
	T ₁₀₁	0,713	$9,729 \times 10^9$	0,999	$5,279 \times 10^{11}$	0,837
Tetra	$7,243 \times 10^8$	0,453	$9,527 \times 10^9$	0,856	$5,845 \times 10^{11}$	1,237

De acordo com a Tabela 5.5, observa-se que os valores estimados estão coerentes com a matriz de sensibilidade. Em relação à conversão, as constantes de iniciação térmica estimadas foram menores que os valores de referência, conforme esperado, tendo em vista que o objetivo da estimação consistia na redução da conversão simulada. Em contrapartida, as constantes de transferência estimadas se mostraram maiores que os valores de referência, o que também era esperado, já que massas molares médias menores eram desejadas na simulação.

É importante mencionar que os parâmetros ajustados continuam na mesma ordem de grandeza dos valores de referência e que os desvios-padrão observados entre o valor de referência e o valor estimado foram menores que 20%, o que mostra que o ajuste necessário não comprometeu o significado físico dos parâmetros.

5.3.2. Vazões

As vazões de alimentação experimentais para as reações estudadas são apresentadas nas Figuras 5.19 e 5.20. Deve-se ressaltar que esses dados são inseridos ao modelo e utilizados para a simulação.

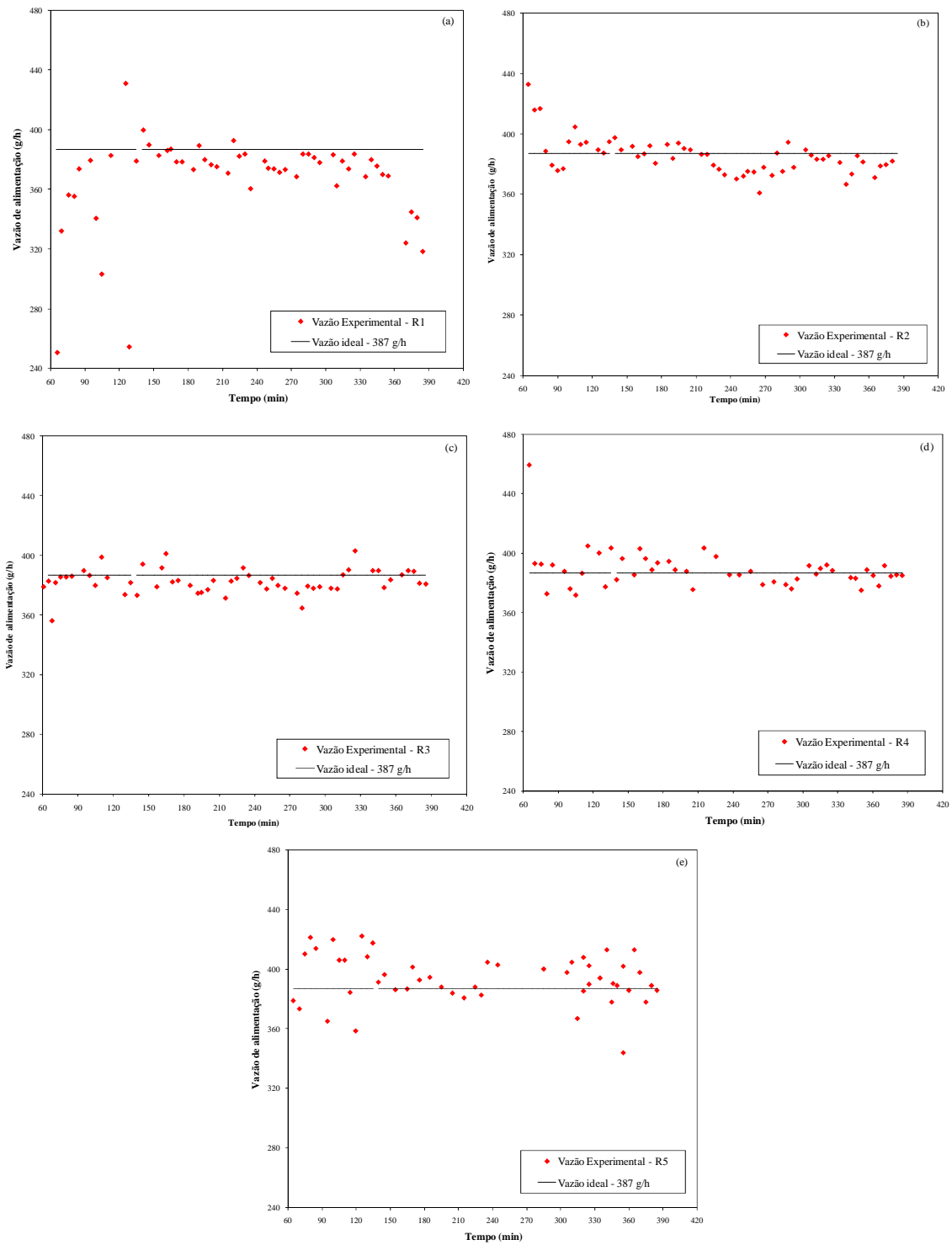


Figura 5.19. Vazões de alimentação experimentais. Em (a) reação sem adição de iniciador (R1), (b) reação com Luperox®TBEC (R2), (c) reação com Luperox®331 (R3), (d) reação com Trigonox®101 (R4), (e) reação com Luperox®JWEB50 (R5).

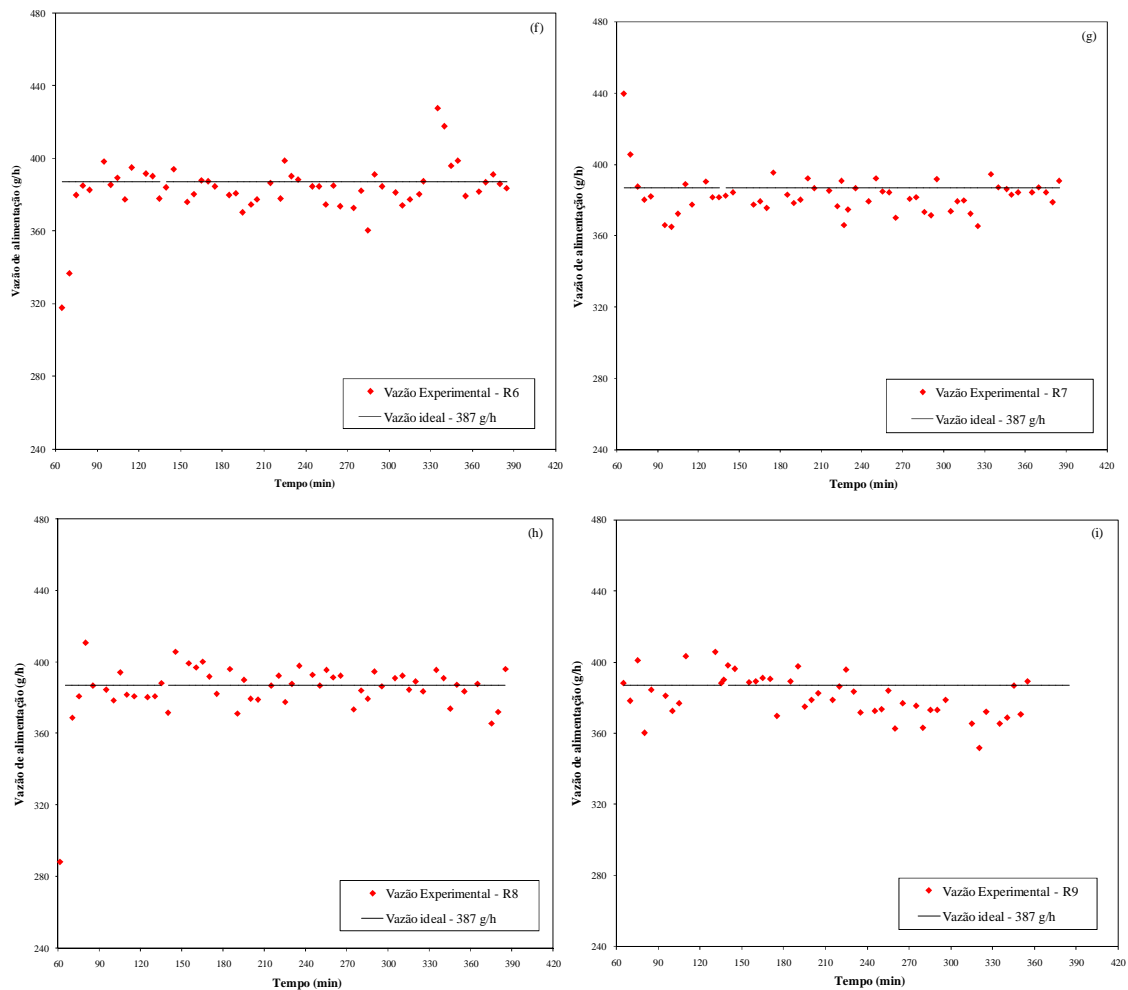


Figura 5.20. Vazões de alimentação experimentais. Em (f) reação com Luperox®TBEC (R6), (g) reação com Luperox®331 (R7), (h) reação com Trigonox®101 (R8), (i) reação com Luperox®JWEB50 (R9).

Observa-se que os valores medidos encontram-se próximos ao valor desejado para a vazão de alimentação do 1º reator, 387 g/h, ressaltando-se que as oscilações ocorreram devido ao controle da vazão ter sido realizado manualmente, por diferença de massa da solução contida na bombona de alimentação. Dessa forma, erros experimentais tanto da medida da massa como na operação da bomba devem ser considerados.

As vazões de saída para os dois reatores foram simuladas de modo a manter o volume constante, sendo considerada a variação da massa específica do meio reacional. As Figuras 5.21 e 5.22 apresentam as simulações para as reações estudadas, nas quais é possível observar que as vazões mássicas de saída dos dois reatores são praticamente iguais, o que mostra que a variação da massa específica não é significativa. As oscilações observadas podem ser atribuídas às vazões de alimentação experimentais que são utilizadas no cálculo das vazões de saída.

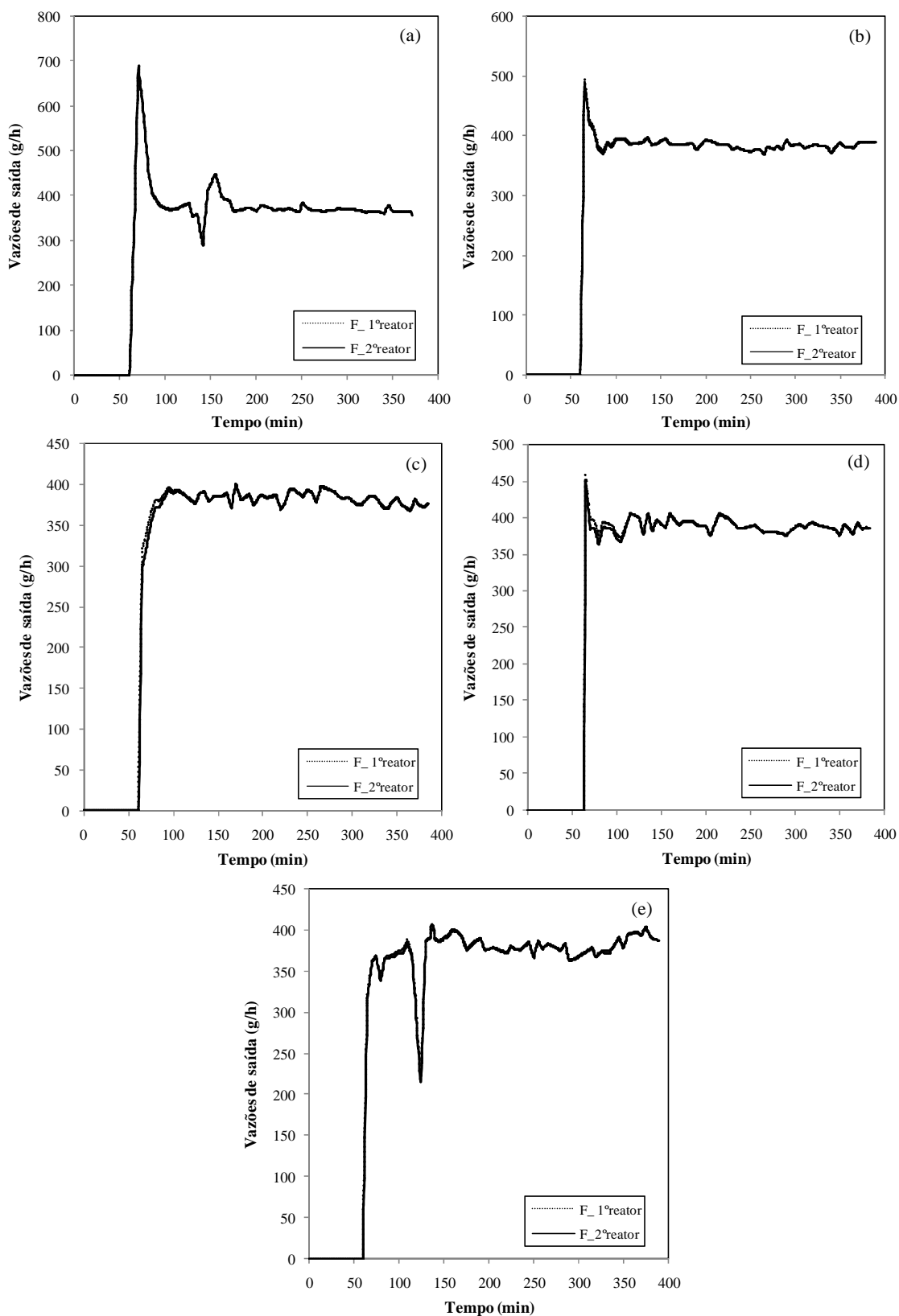


Figura 5.21. Vazões de saída simuladas para os dois reatores. Em (a) reação sem adição de iniciador (R1), (b) reação com Luperox®TBEC (R2), (c) reação com Luperox®331 (R3), (d) reação com Trigonox®101 (R4), (e) reação com Luperox®JWEB50 (R5).

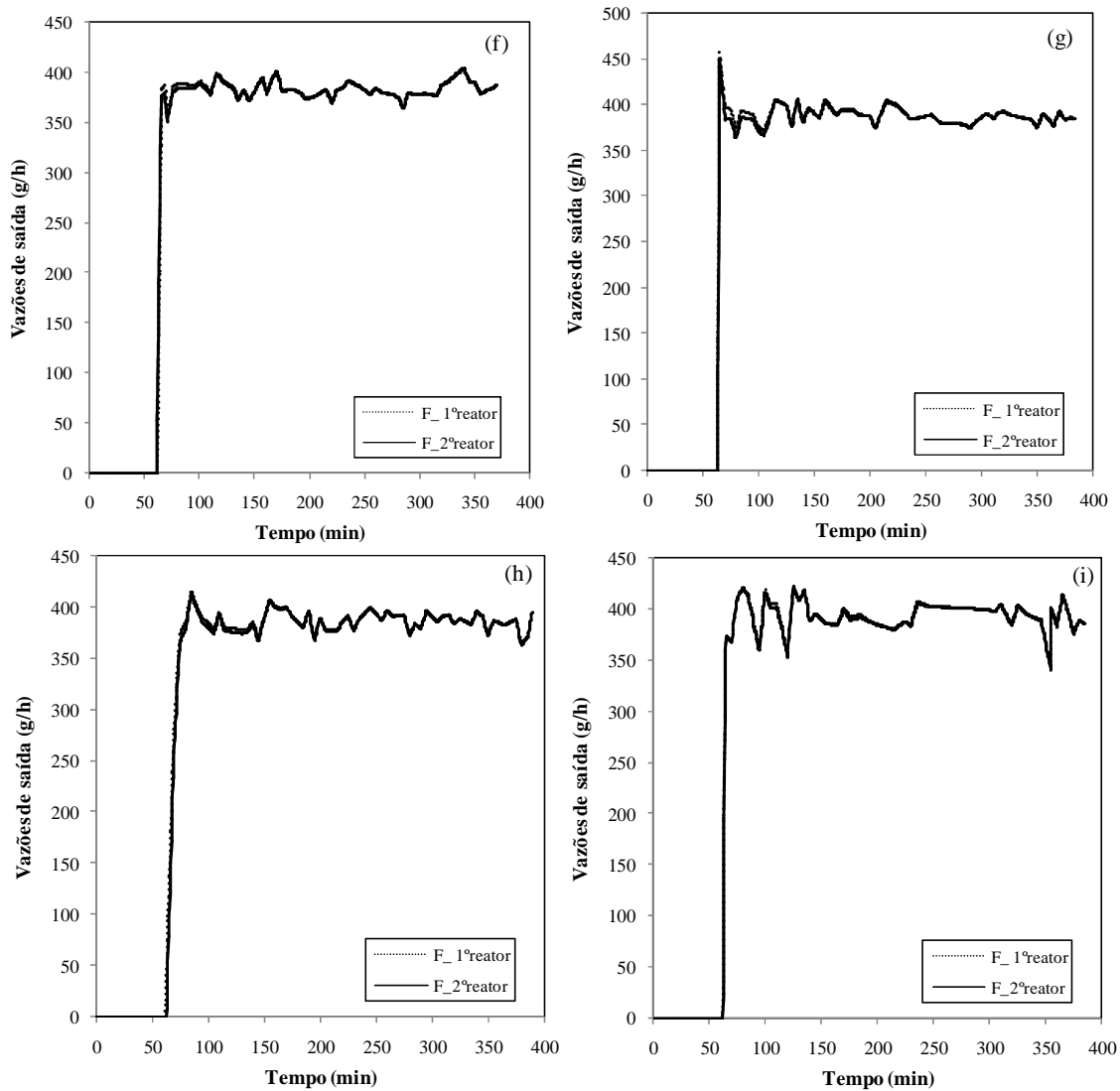


Figura 5.22. Vazões de saída simuladas para os dois reatores. Em (f) reação com Luperox®TBEC (R6), (g) reação com Luperox®331 (R7), (h) reação com Trigonox®101 (R8), (i) reação com Luperox®JWEB50 (R9).

5.3.3. Conversões e massas molares médias

Nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentadas as trajetórias das conversões e das massas molares médias experimentais e simuladas obtidas nos dois reatores para a reação sem adição de iniciador.

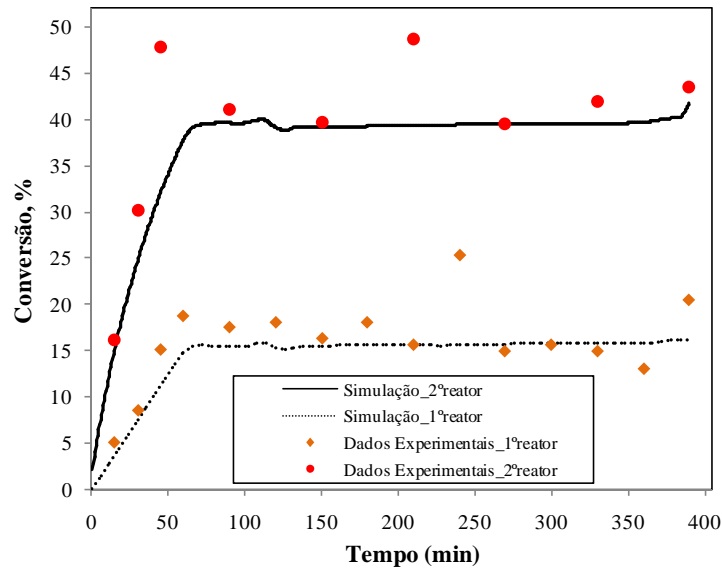


Figura 5.23. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R1 contínuo.

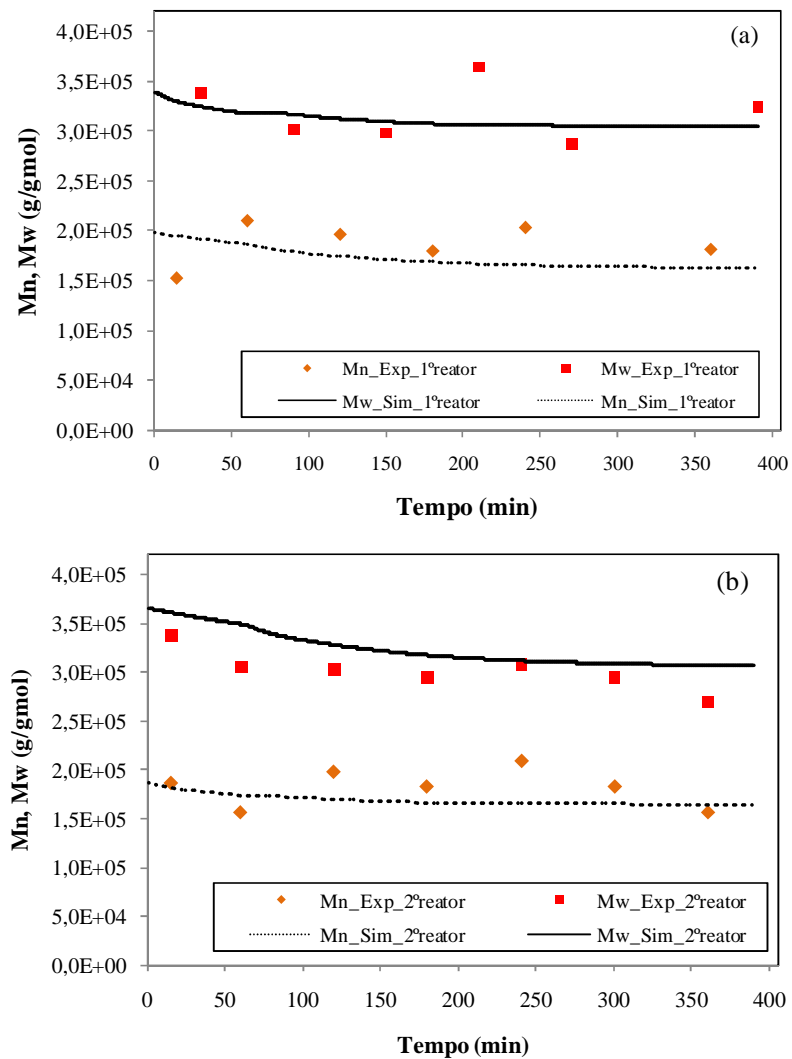


Figura 5.24. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R1 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

Observa-se que no 1º reator, R1 resulta em 15% de conversão, enquanto que no 2º reator, 45% de conversão são obtidos. Esse aumento da conversão é esperado, tendo em vista que o 2º reator encontra-se a 140 °C, temperatura maior que a temperatura do 1º reator, o que contribui para o aumento expressivo das constantes cinéticas, já que são funções da temperatura, segundo a equação de Arrhenius. Dessa forma, ocorre a elevação da taxa de iniciação térmica, resultando no aumento da conversão, conforme reportado na literatura. Outra informação importante a ser observada na curva de conversão é em relação ao estado estacionário. No caso de R1, o sistema atingiu o estado estacionário em aproximadamente 120 minutos, equivalente a dois tempos de residência dos reatores.

Em relação às massas molares médias, verifica-se uma pequena queda das massas obtidas no 2º reator, o que já era esperado, devido ao aumento da conversão e aumento da temperatura. Essa queda pode ser melhor observada nos dados de massa molar ponderal, que mostram uma redução em torno de 20% em relação à obtida no 1º reator.

Os resultados experimentais e simulados para as conversões obtidas com o iniciador monofuncional Luperox® TBEC a 0,87 mmol/L (R2) e 1,31 mmol/L (R6) são mostrados nas Figuras 5.25 e 5.26, respectivamente.

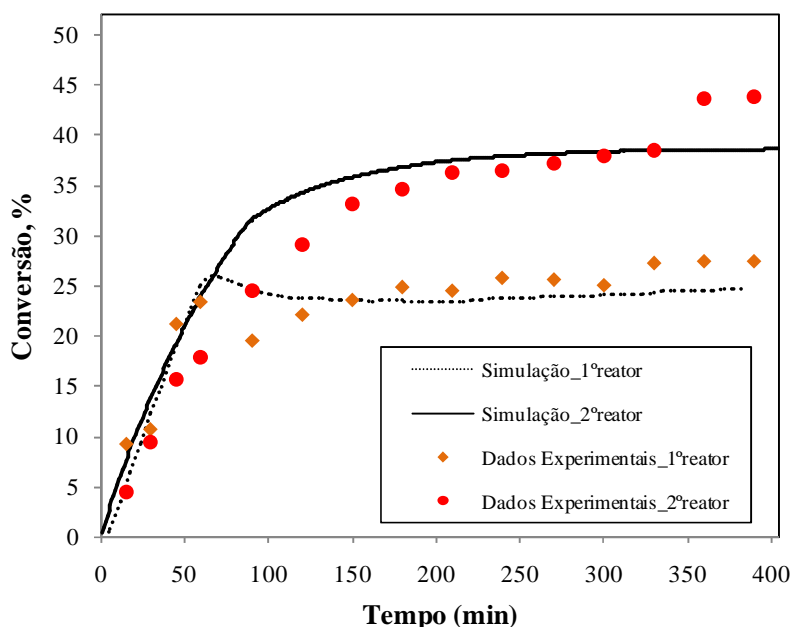


Figura 5.25. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R2 contínuo.

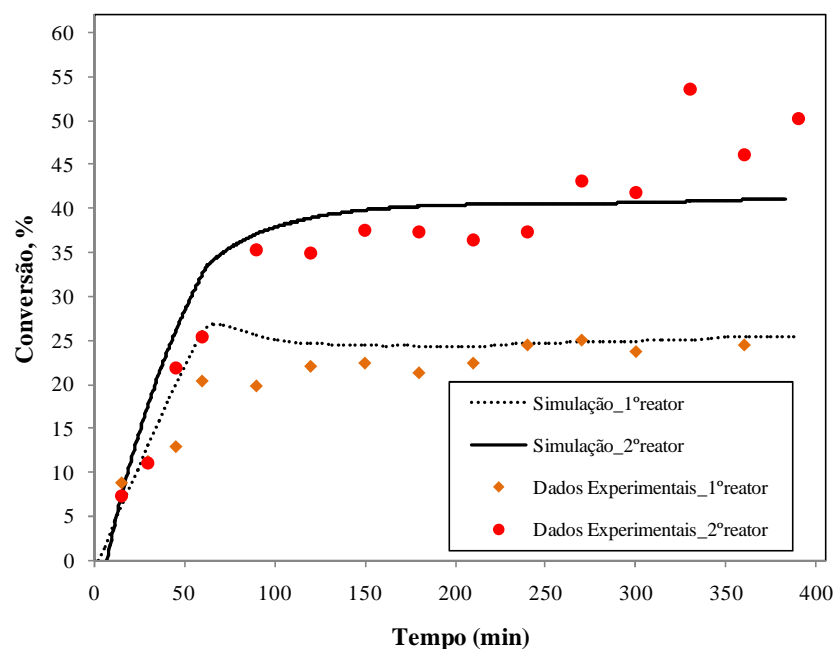


Figura 5.26. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R6 contínuo.

A Tabela 5.6 apresenta os valores das conversões simuladas no estado estacionário para os dois reatores.

Tabela 5.6. Comparação das conversões simuladas para o sistema contínuo com iniciação térmica e iniciador monofuncional.

Conversão final simulada	R1	R2	R6
1º reator	16,11	24,57	25,47
2º reator	41,83	42,46	43,84

De acordo com as Figuras 5.25 e 5.26 e Tabela 5.6, observa-se que no 1º reator não ocorreu um aumento significativo da conversão em R6, o que não era esperado, tendo em vista que foi utilizada uma maior concentração de iniciador. Em relação ao 2º reator, observa-se que as conversões finais obtidas para R2 e R6 também são similares e apresentam a mesma trajetória ao longo da reação. É válido ressaltar ainda que, ao final das duas reações, pode ser observada uma elevação da conversão experimental no 2º reator. Porém, esse aumento não é previsto pelo modelo e pode ser associado ao descontrole da reação no tempo final.

Em comparação a R1, conduzida sem adição de iniciador, observa-se que, para o 1º reator, a presença do iniciador provocou aumento na conversão. No 2º reator, a

adição do iniciador não mostrou efeito significativo, já que as conversões obtidas no estado estacionário foram similares, conforme comparação mostrada na Tabela 5.6. Conforme observado em R1, os dois sistemas também atingiram o estado estacionário em aproximadamente 120 minutos.

As massas molares médias experimentais e simuladas são apresentadas nas Figuras 5.27 e 5.28.

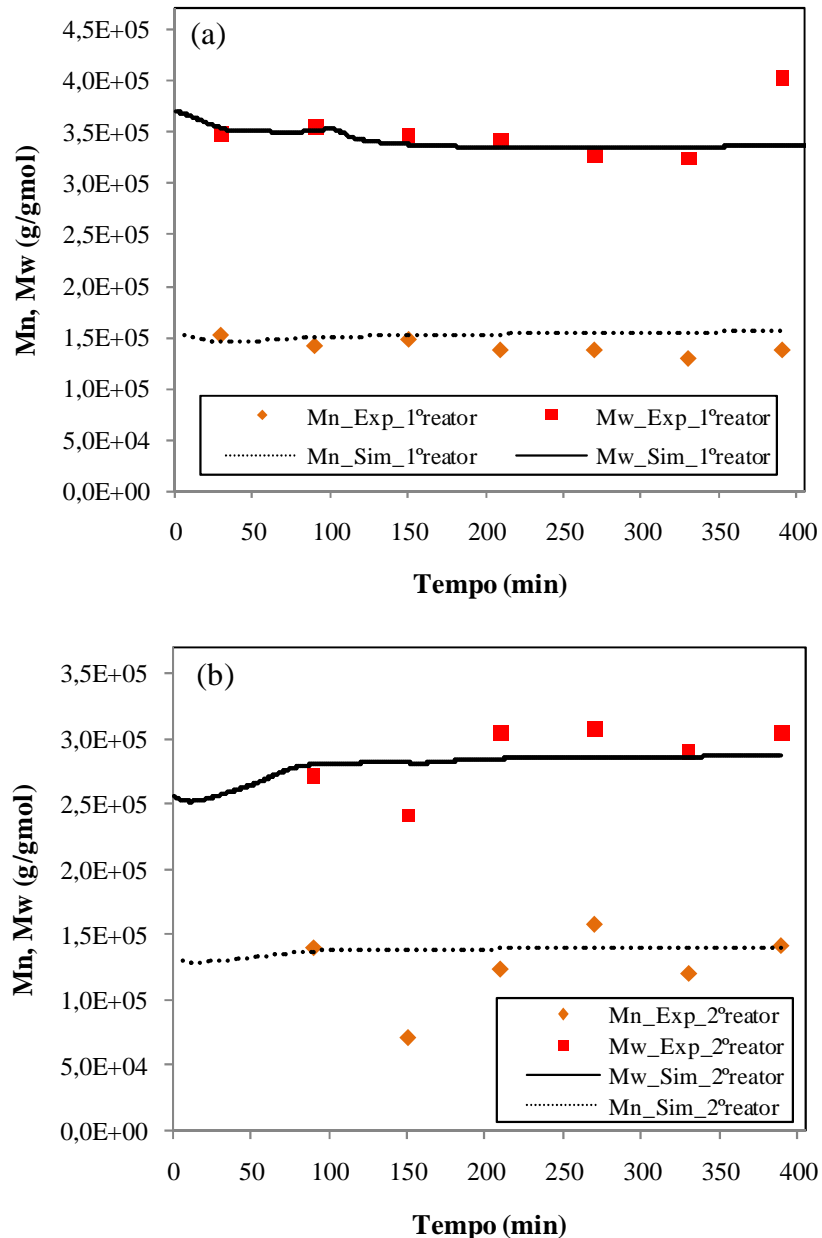


Figura 5.27. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R2 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

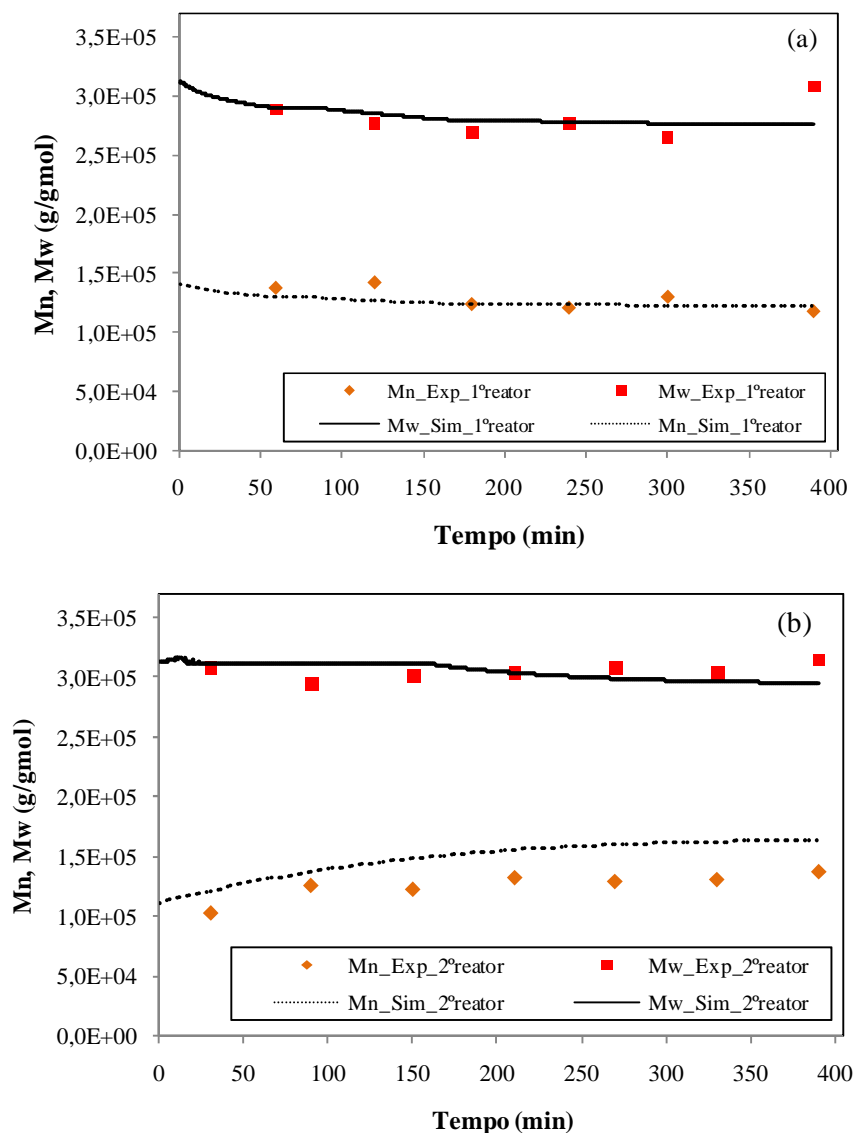


Figura 5.28. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R6 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

Verifica-se uma diminuição das massas molares no 2º reator, conforme esperado, devido à maior conversão obtida. A variação pode ser melhor visualizada nas massas molares médias ponderais obtidas em R2, apresentando uma redução no 2º reator. De acordo com as Figuras 5.27(a) e 5.28(a), verifica-se que as variações das massas molares obtidas com concentrações diferentes de iniciador, assim como a conversão, também não são significativas, pois se encontram na faixa de erro do GPC.

As Figuras 5.29 e 5.30 apresentam os resultados de conversão obtidas nas reações com o iniciador bifuncional Trigonox®101 a 0,44 mmol/L (R4) e 0,66 mmol/L (R8), respectivamente.

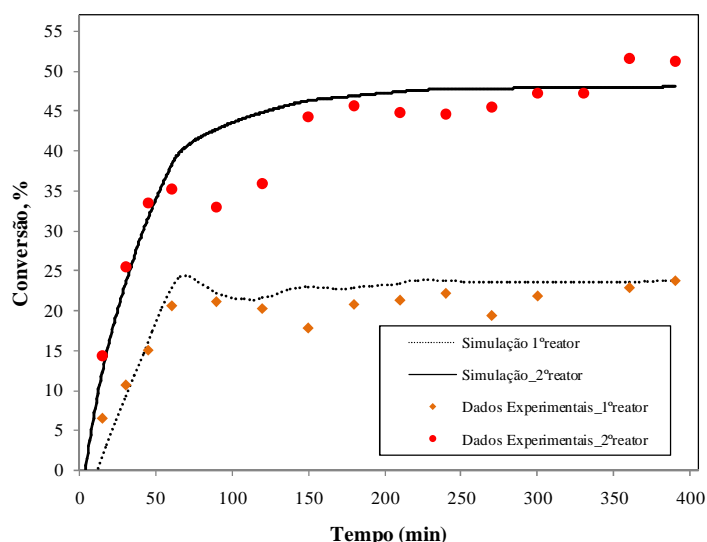


Figura 5.29. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R4 em contínuo.

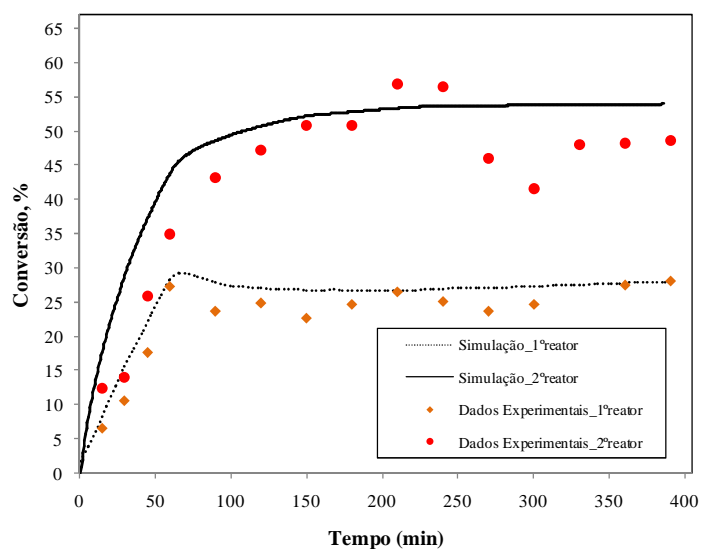


Figura 5.30. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R8 contínuo.

A Tabela 5.7 apresenta os valores das conversões simuladas no estado estacionário para os dois reatores e a comparação com as conversões obtidas para os sistemas com iniciador monofuncional.

Tabela 5.7. Comparação das conversões simuladas para o sistema contínuo com iniciadores bifuncional Trigonox®101 (R4 e R8) e monofuncional Luperox®TBEC (R2 e R6).

Conversão final simulada	R2	R4	R6	R8
1º reator	24,57	23,73	25,47	27,87
2º reator	42,46	48,00	43,84	54,00

Conforme mostrado nas Figuras 5.29 e 5.30 e na Tabela 5.7, a utilização de uma maior concentração do iniciador em R8 promoveu um aumento nas conversões finais do 1º e 2º reatores, respectivamente, em relação às obtidas com R4, conforme esperado. Porém, ao comparar o desempenho desse iniciador com o monofuncional, mostrado nas Figuras 5.25 e 5.26, verifica-se que a adição do bifuncional Trigonox®101 nas duas concentrações estudadas não promoveu efeito significativo no aumento da conversão do 1º reator, tendo em vista que as variações foram inferiores a 10%. Em contrapartida, em relação ao 2º reator, o aumento na conversão final obtida foi de 13% para R4 e 23% para R8, em relação aos resultados obtidos com iniciador monofuncional. Esse efeito, mais pronunciado no 2º reator pode ser atribuído ao seu elevado tempo de meia vida.

Ainda é relevante mencionar que os dois sistemas estudados também atingiram o estado estacionário em 120 minutos, conforme os demais sistemas já mostrados.

A comparação das massas molares médias experimentais e simuladas é mostrada nas Figuras 5.31 e 5.32.

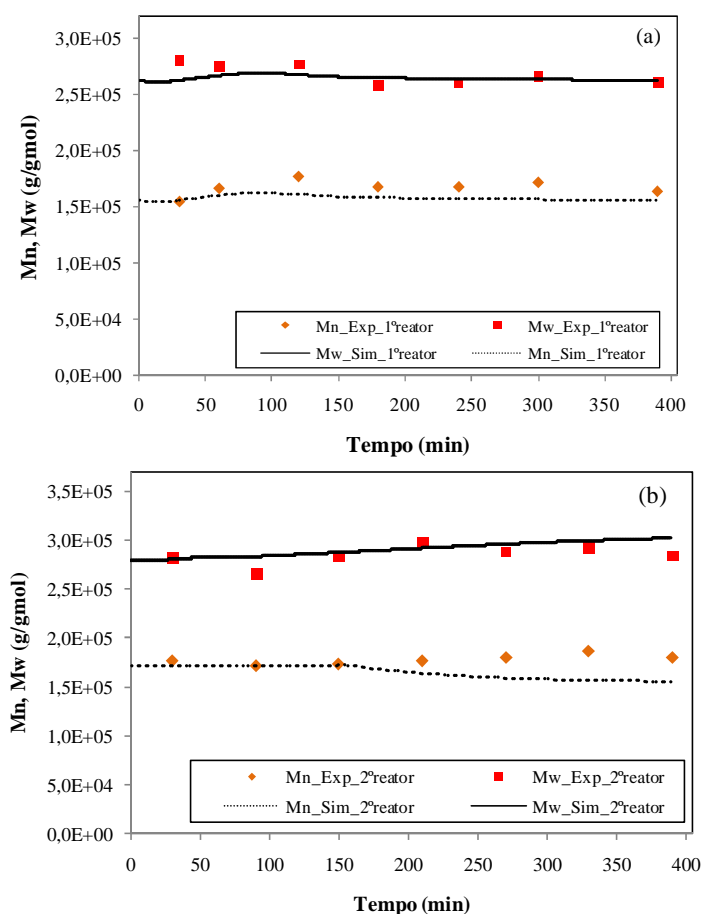


Figura 5.31. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R4 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

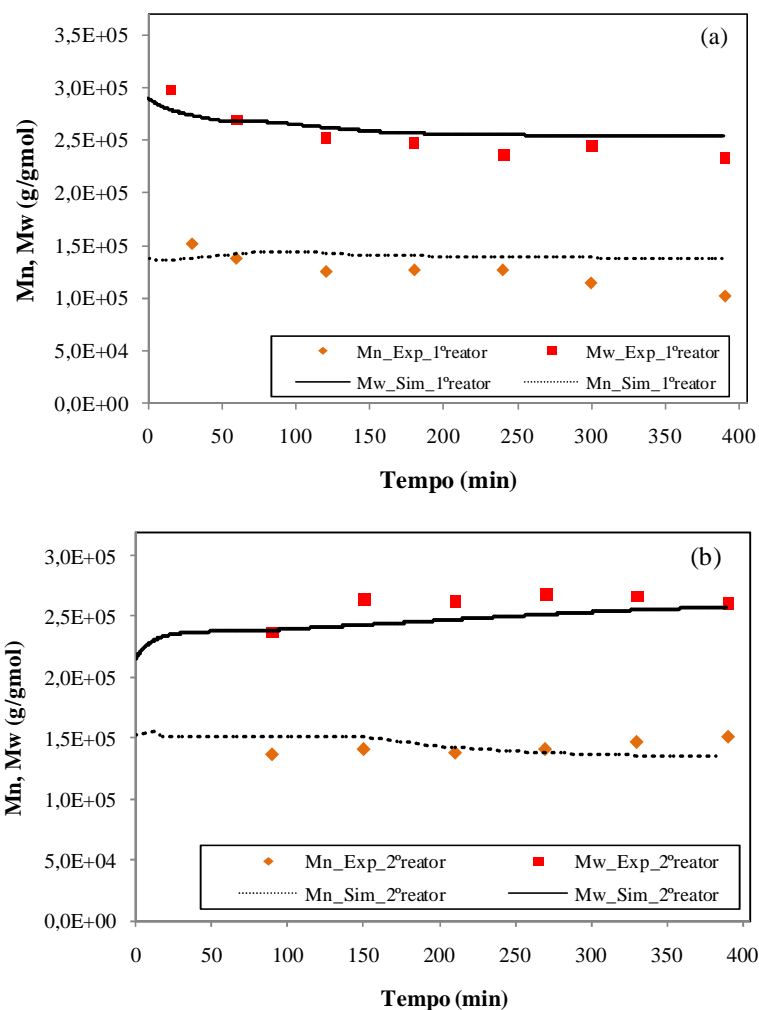


Figura 5.32. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R8 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

De acordo Figuras 5.31 e 5.32, as variações das massas molares obtidas com concentrações diferentes de iniciador não são significativas, pois se encontram na faixa de erro do GPC. Pode-se ressaltar que nas Figuras 5.31(b) e 5.32(b) é mostrado um aumento mais pronunciado da massa molar ponderal, ao mesmo tempo em que se verifica um aumento na conversão, o que corrobora com a literatura e comprova o efeito da bifuncionalidade do iniciador.

Os resultados experimentais e simulados de conversão obtidos nas reações com o iniciador bifuncional Luperox®331 a 0,44 mmol/L (R3) e 0,66 mmol/L (R7) são apresentados nas Figuras 5.33 e 5.34, respectivamente.

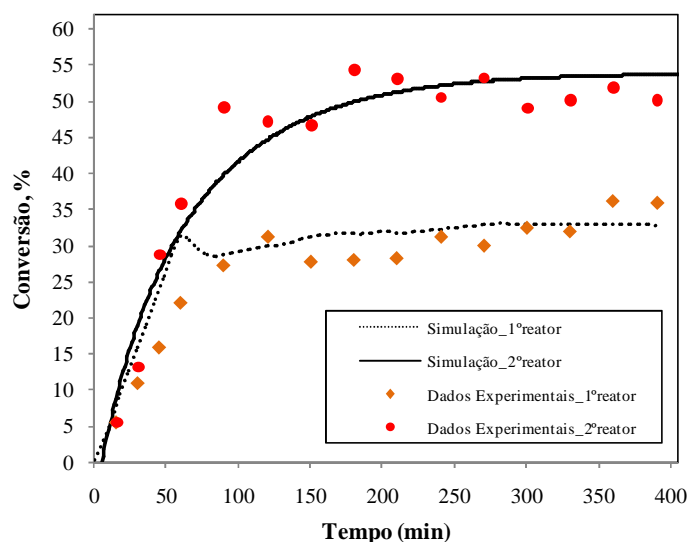


Figura 5.33. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R3 contínuo.

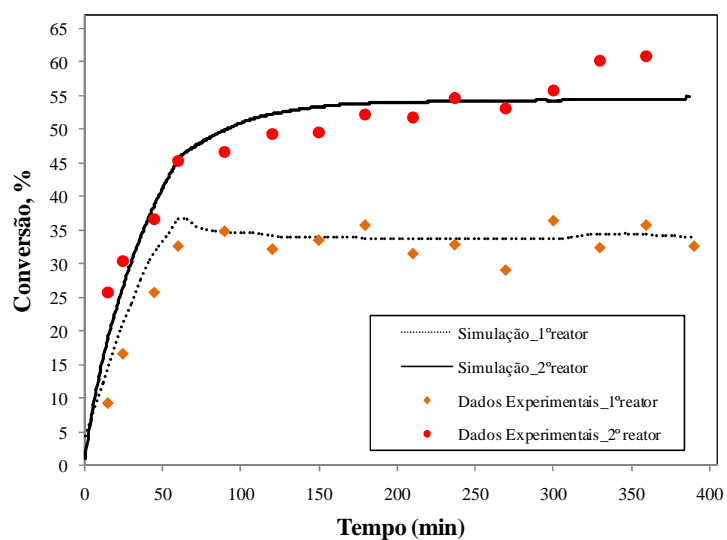


Figura 5.34. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R7 contínuo.

A Tabela 5.8 apresenta os valores das conversões simuladas no estado estacionário para os dois reatores e a comparação com as conversões obtidas para os sistemas com iniciador monofuncional.

Tabela 5.8. Comparação das conversões simuladas para o sistema com iniciadores bifuncional Luperox®331 (R3 e R7) e monofuncional Luperox®TBEC (R2 e R6).

Conversão final simulada	R2	R3	R6	R7
1º reator	24,57	32,74	25,47	34,11
2º reator	42,46	53,61	43,84	55,02

De acordo com as Figuras 5.33 e 5.34, a utilização de uma maior concentração do iniciador bifuncional Luperox®331 em R7 não resultou em aumentos significativos de conversões para os dois reatores, pois as variações se encontram na faixa de erros experimentais e da modelagem. Similarmente ao observado para o sistema com iniciador monofuncional, esse resultado não está de acordo com o esperado, já que em R6 e R7 foi feito um aumento de 50% das concentrações de iniciador de R2 e R3, respectivamente. Ressalta-se ainda que, ao final da reação R7, pode ser observada uma elevação da conversão experimental no 2º reator, conforme também verificada em R2 e R6. Esse aumento também não é previsto pelo modelo, podendo ser associado a erros experimentais. Conforme observado nos demais sistemas apresentados, os dois sistemas com iniciador Luperox®331 também atingiram o estado estacionário em 120 minutos.

Em relação ao sistema monofuncional, conforme mostrado na Tabela 5.8, a adição do iniciador Luperox®331 nas duas concentrações estudadas promoveu um aumento pronunciado para as conversões do 1º e 2º reatores, respectivamente. O efeito do iniciador foi mais expressivo no 1º reator, o que pode ser atribuído ao seu tempo de meia vida menor que 60 minutos na temperatura utilizada.

A Tabela 5.9 apresenta a comparação das conversões simuladas no estado estacionário para as reações realizadas com os dois iniciadores bifuncionais estudados.

Tabela 5.9. Comparação das conversões simuladas para o sistema contínuo com iniciadores bifuncionais Trigonox®101 (R4 e R8) e Luperox®331 (R3 e R7).

Conversão final simulada	R3	R4	R7	R8
1º reator	32,74	23,73	34,11	27,87
2º reator	53,61	48,00	55,02	54,00

Comparando-se os iniciadores, o Luperox®331 foi melhor em relação ao Trigonox®101, tendo em vista que promoveu um aumento significativo das conversões do 1º reator para as duas concentrações utilizadas. Porém, em relação ao 2º reator, verifica-se um aumento da conversão em R3, mas para R7, a variação não foi significativa. Essa diferença observada pode ser associada aos diferentes tempos de meia vida dos iniciadores.

Nas Figuras 5.35 e 5.36 são apresentadas as massas molares médias experimentais e simuladas obtidas para as duas reações realizadas com o iniciador Luperox®331.

Observa-se na Figura 5.35, que não ocorreram variações significativas das massas molares obtidas para o 1º e 2º reatores em R3. Em contrapartida, a Figura 5.36(a) mostra que o aumento da concentração do iniciador em R7 provocou significativas variações das massas molares ao longo da reação. Esse efeito é mostrado claramente nos resultados do 1º reator, onde o iniciador tem um efeito mais expressivo, representado pelo aumento da conversão já discutido. Na Figura 5.36(b), é válido ressaltar que a massa molar ponderal apresenta uma tendência de crescimento, ao mesmo tempo em que se verificou aumento da conversão no 2º reator, o que representa o efeito da bifuncionalidade do iniciador.

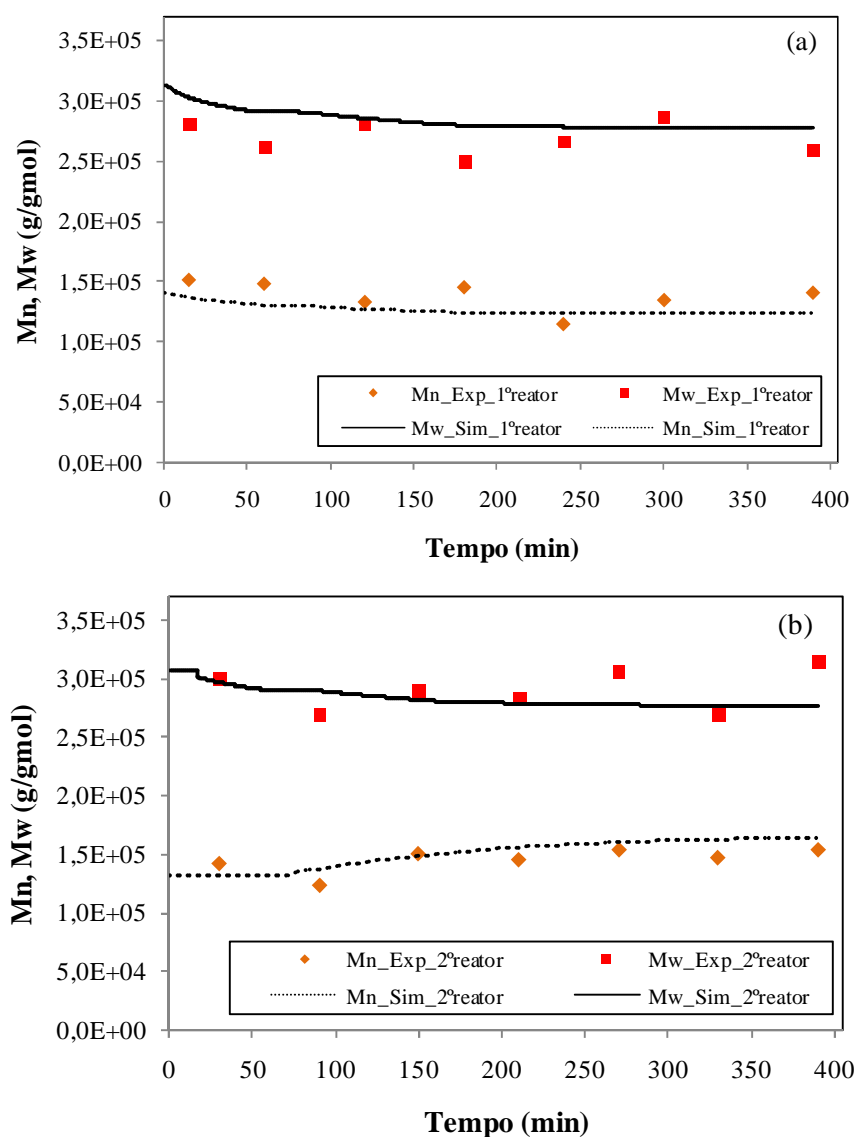


Figura 5.35. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R3 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

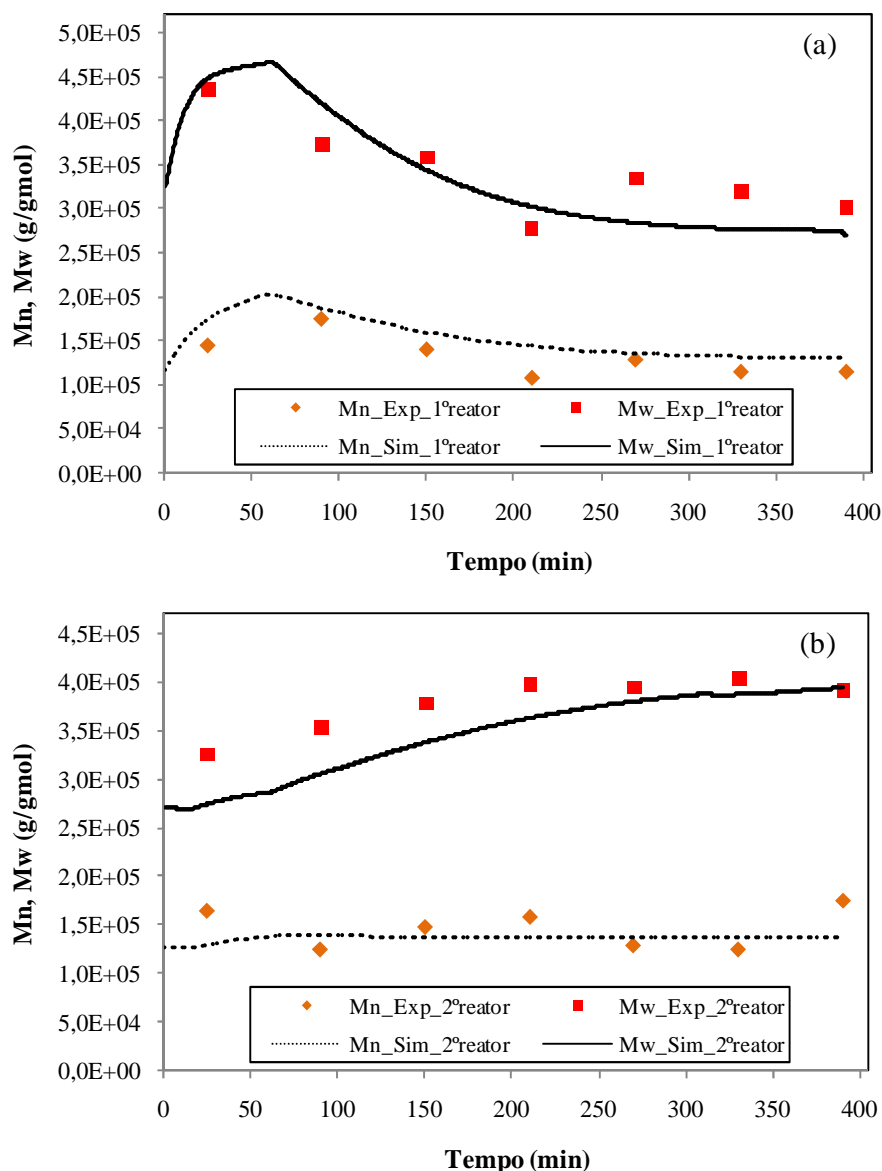


Figura 5.36. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R7 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

Ainda, ao comparar as massas molares obtidas com o iniciador monofuncional Luperox®TBEC, mostradas nas Figuras 5.27 e 5.28, verifica-se que o emprego do iniciador bifuncional resulta em massas molares maiores ou da mesma ordem de grandeza que as apresentadas pelo iniciador monofuncional, com a vantagem do aumento da conversão.

Os resultados experimentais e simulados de conversão obtidos nas reações com o iniciador tetrafuncional Luperox®JWEB50 a 0,22 mmol/L (R5) e 0,33 mmol/L (R9) são apresentados nas Figuras 5.37 e 5.38, respectivamente.

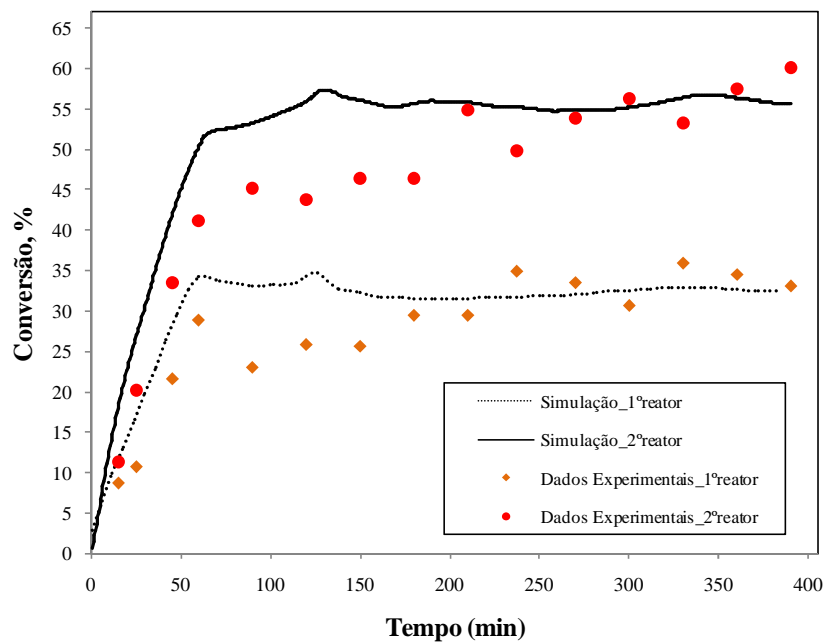


Figura 5.37. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R5 contínuo.

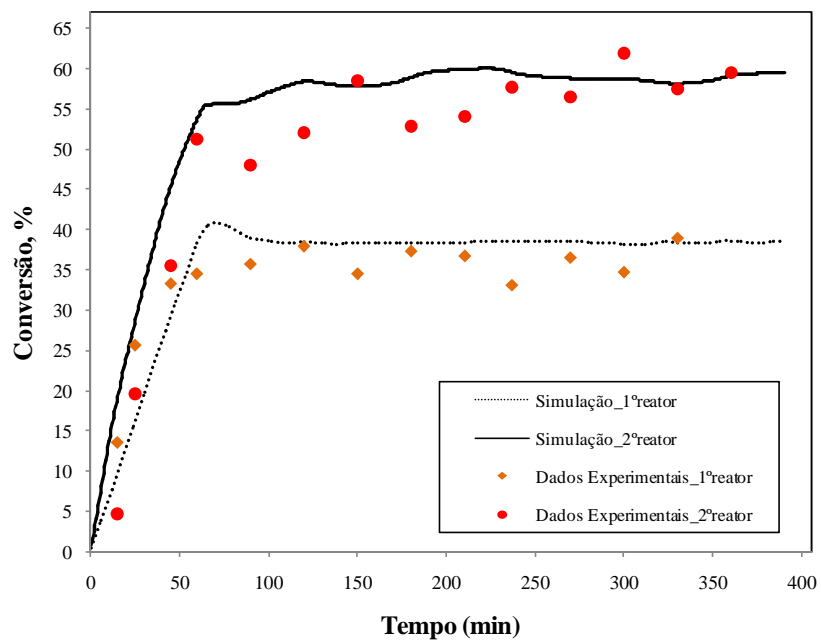


Figura 5.38. Comparação das conversões experimentais e simuladas para R9 contínuo.

Ainda, uma comparação do desempenho dos iniciadores utilizados é mostrada nas Tabelas 5.10 e 5.11.

Tabela 5.10. Conversões simuladas obtidas com os iniciadores Luperox®TBEC (R2), Luperox®331 (R3) e Luperox®JWEB50 (R5) para $meq=0,168$.

Conversão final simulada	R2	R3	R5
1º reator	24,57	32,74	33,18
2º reator	42,46	53,61	55,64

Tabela 5.11. Conversões simuladas obtidas com os iniciadores Luperox®TBEC (R6), Luperox®331 (R7) e Luperox®JWEB50 (R9) para $meq=0,252$.

Conversão final simulada	R6	R7	R9
1º reator	25,47	34,11	38,44
2º reator	43,84	55,02	59,49

De acordo com as Figuras 5.37 e 5.38 e as informações apresentadas nas Tabelas 5.10 e 5.11, a utilização de uma maior concentração do iniciador em R9 resultou em um aumento de 16% na conversão final do 1º reator em relação à R5. Em relação ao 2º reator, também se observa que a conversão final obtida para R9 representa um aumento de aproximadamente 7% em relação à R5. Conforme esperado, o efeito do iniciador na conversão foi mais expressivo no 1º reator, o que também deve estar associado ao seu tempo de meia vida. Novamente o estado estacionário é atingido com 120 minutos de reação.

É válido ressaltar que a adição do iniciador tetrafuncional em R9 permitiu a obtenção das maiores conversões nos dois reatores em relação aos demais sistemas estudados. Observa-se que os iniciadores bi e tetrafuncionais adicionados na concentração para 0,168 meq, resultaram em conversões similares nos dois reatores, conforme mostrado na Tabela 5.10. Como esse resultado não era esperado, provavelmente ocorreu algum problema na condução de R5, como controle das vazões e temperatura dos reatores, que foi repassada para a modelagem através do arquivo contendo os dados operacionais. Em contrapartida, quando adicionado na concentração para 0,252 meq, verifica-se que o iniciador tetrafuncional promove um aumento de 12% e 8% nas conversões do 1º e 2º reatores, respectivamente, em relação ao desempenho do iniciador bifuncional.

As massas molares médias experimentais e simuladas obtidas para as duas reações realizadas com o iniciador Luperox®JWEB50 são mostradas nas Figuras 5.39 e

5.40. O mesmo comportamento observado para o iniciador bifuncional é verificado com a utilização do tetrafuncional. As massas molares obtidas nos dois reatores estão na mesma ordem de grandeza que as obtidas com iniciador monofuncional e ainda é observada, principalmente no 2º reator, representado pelas Figuras 5.39(b) e 5.40(b), a tendência de crescimento contínuo das massas molares, representando a principal motivação para o emprego de iniciadores multifuncionais, que consiste no aumento da conversão sem a redução das massas molares, observada na cinética convencional de polimerização via radicais livres.

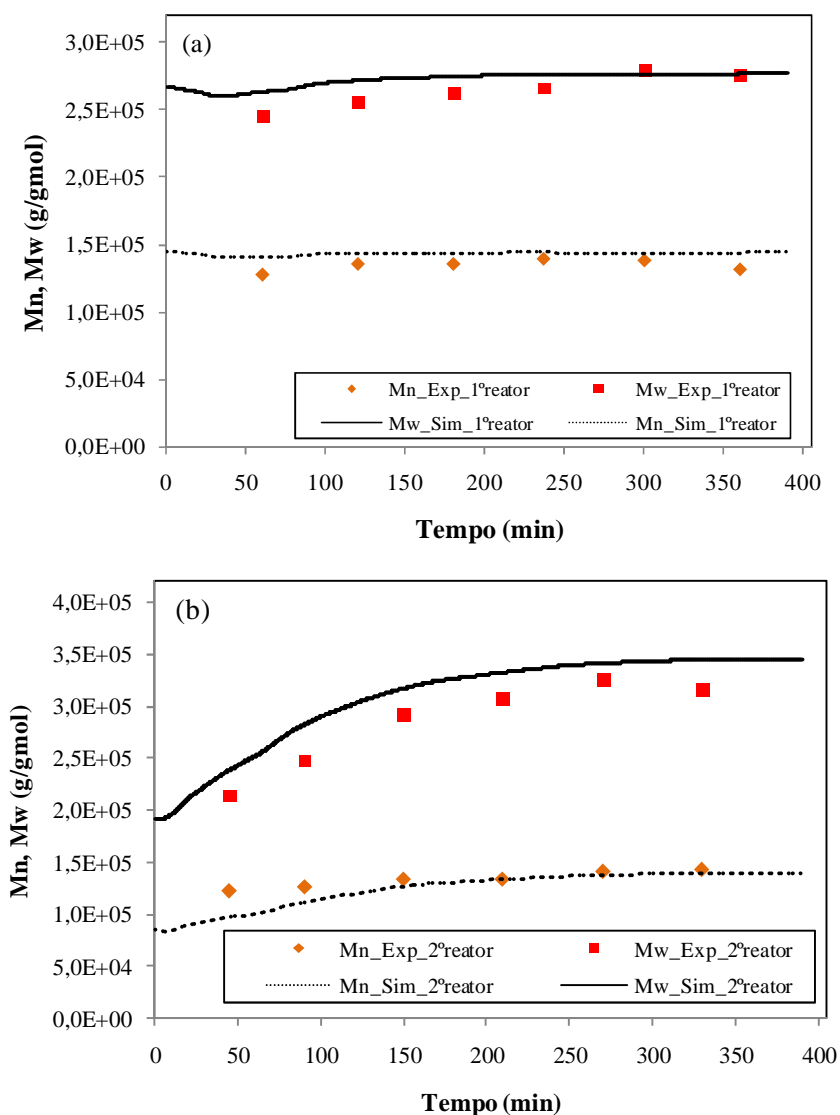


Figura 5.39. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R5 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

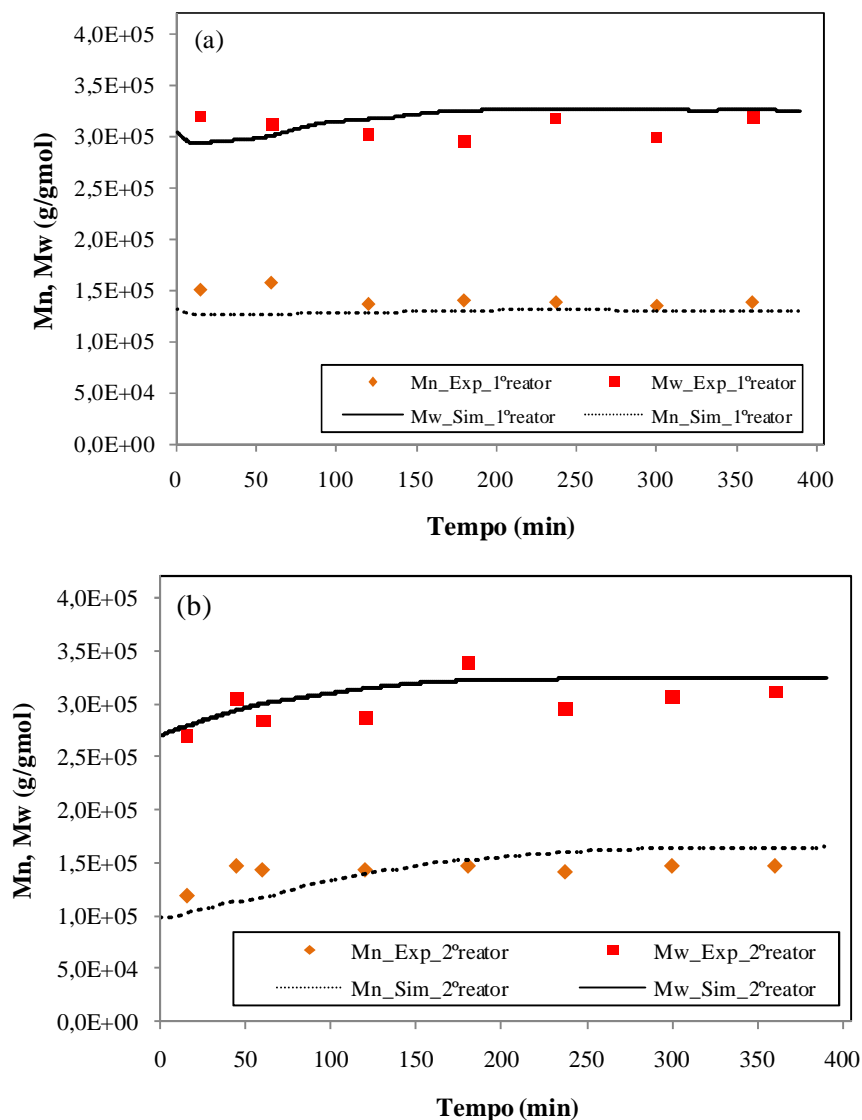


Figura 5.40. Comparação entre dados experimentais e simulados de massas molares médias para R9 contínuo. Em (a) Massas molares obtidas no 1º reator. Em (b) Massas molares obtidas no 2º reator.

Em relação à modelagem matemática, é possível observar que o modelo representou consideravelmente bem a realidade experimental, tendo em vista a complexidade do sistema contínuo, em relação ao sistema batelada, abordado anteriormente. É importante mencionar que três parâmetros foram estimados para o ajuste de conversão e massas molares médias, conforme as funções objetivo já mencionadas e ainda, que os dados operacionais de temperaturas dos reatores e vazão de alimentação foram utilizados para a simulação, exercendo grande influência na predição do modelo. Ainda é válido mencionar que nas curvas de conversão simuladas para o 1º reator, observa-se uma descontinuidade que ocorre com 60 minutos de reação, o que pode ser atribuída ao início da alimentação do iniciador ao sistema.

5.2.2. Distribuição de massas molares

As curvas de distribuições de massas molares mostradas nessa seção foram obtidas no tempo final da reação, 390 minutos. As distribuições são comparadas como obtidas experimentalmente (MELO, 2009).

A comparação das curvas de distribuição de massas molares experimentais e simuladas para a reação realizada sem adição de iniciador é mostrada na Figura 5.41. Observa-se excelente ajuste entre os dados experimentais e calculados.

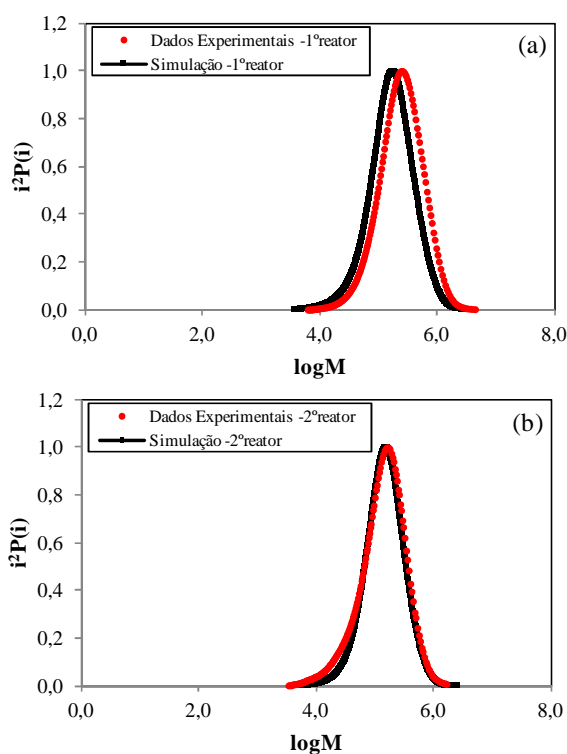


Figura 5.41. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R1 contínuo.

Em (a) 1° reator. Em (b) 2° reator.

Nas Figuras 5.42 e 5.43 estão mostradas as curvas para as reações com iniciador monofuncional Luperox®TBEC a 0,87 mmol/L (R2) e 1,31 mmol/L (R6), respectivamente. Uma vez mais, observa-se excelente ajuste entre os dados experimentais e os dados calculados nas condições estudadas.

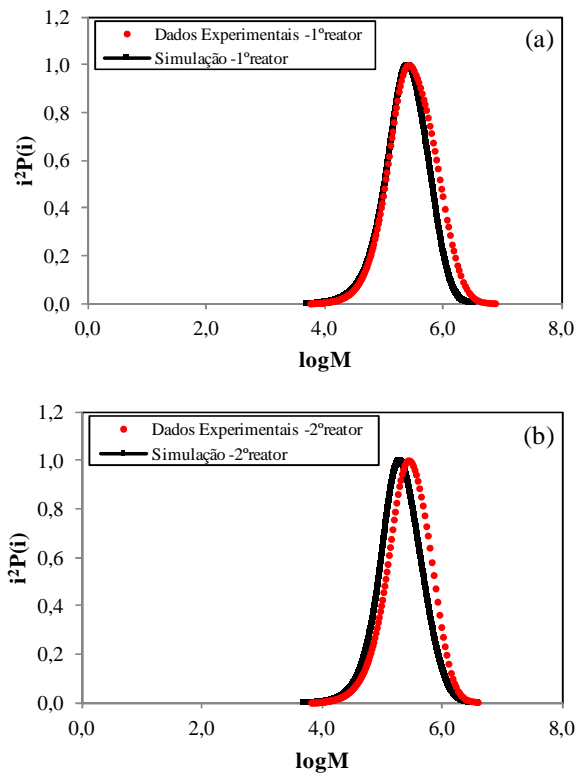


Figura 5.42. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R2 contínuo.
Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.

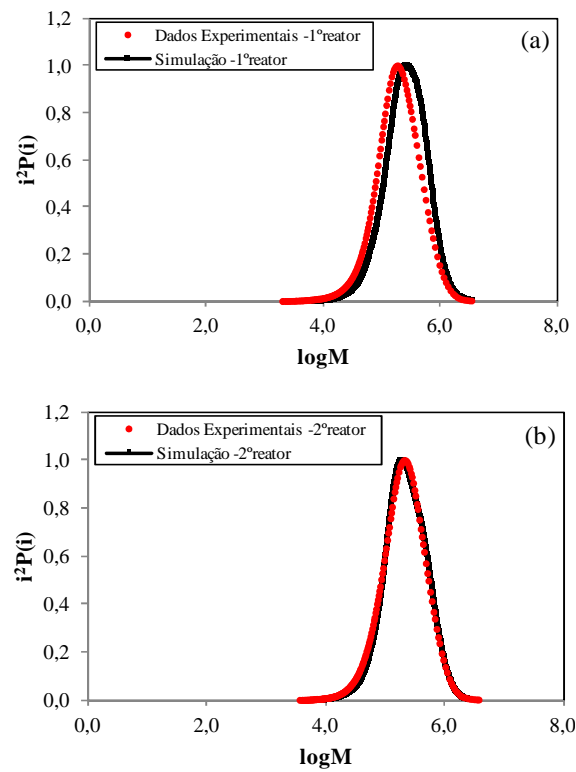


Figura 5.43. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R6 contínuo.
Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.

As curvas obtidas para as reações com iniciadores bifuncionais Luperox®331 a 0,44 mmol/L (R4) e 0,66 mmol/L (R8) são mostradas nas Figuras 5.44 e 5.45, respectivamente. A qualidade do ajuste é excelente em todas as condições estudadas.

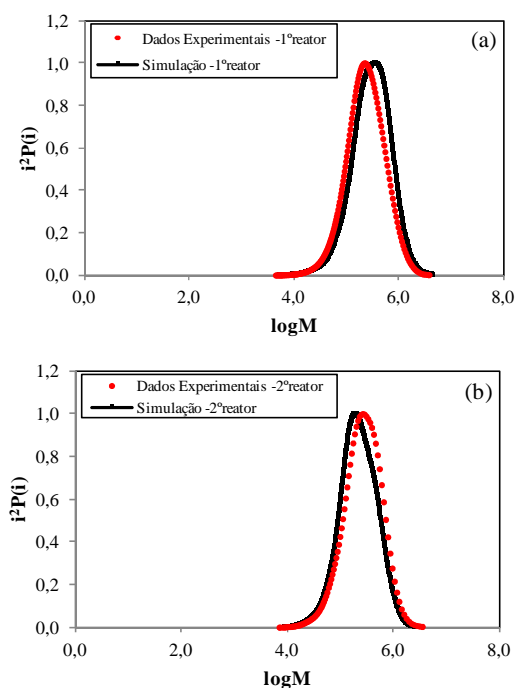


Figura 5.44. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R3 contínuo. Em (a) 1° reator. Em (b) 2° reator.

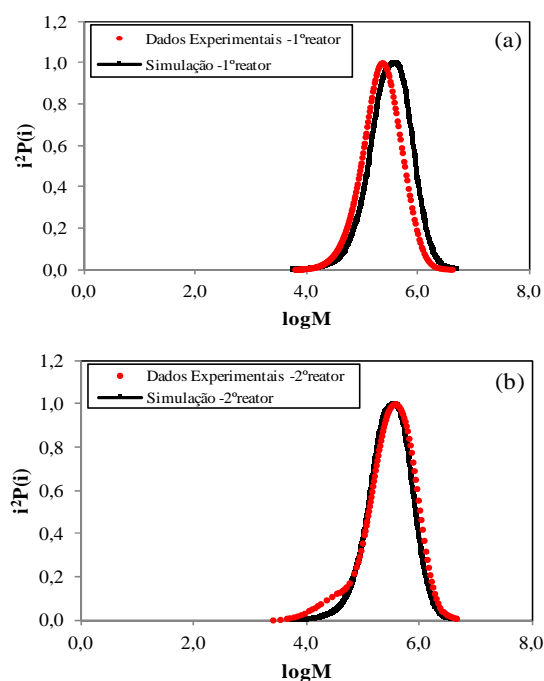


Figura 5.45. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R7 contínuo. Em (a) 1° reator. Em (b) 2° reator.

Nas Figuras 5.46 e 5.47 são mostradas as curvas obtidas para as reações com iniciador bifuncional Trigonox®101 a 0,44 mmol/L (R4) e 0,66 mmol/L (R8), respectivamente.

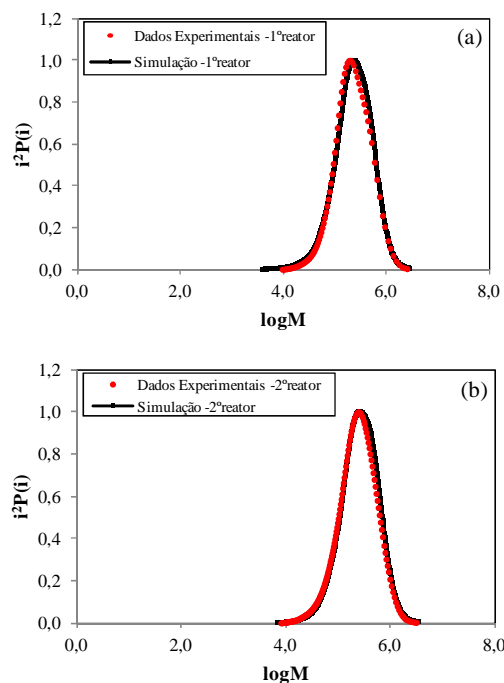


Figura 5.46. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R4 contínuo.
Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.

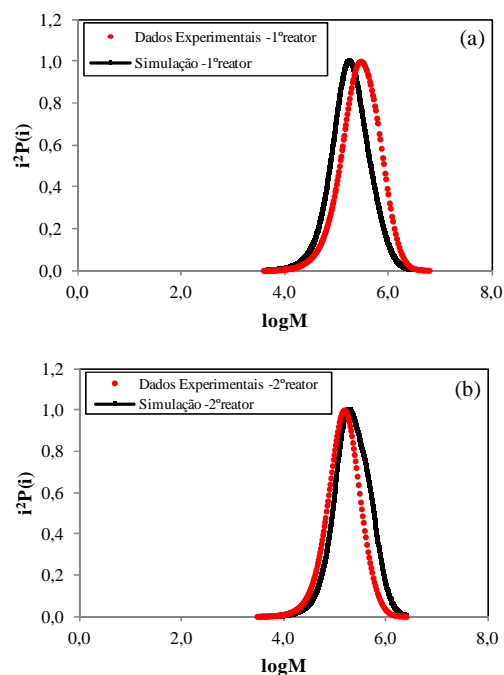


Figura 5.47. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R8 contínuo.
Em (a) 1º reator. Em (b) 2º reator.

As curvas obtidas para as reações com iniciador tetrafuncional Luperox®JWEB50 a 0,22 mmol/L (R5) e 0,33 mmol/L (R9) são mostradas nas Figuras 5.48 e 5.49, respectivamente.

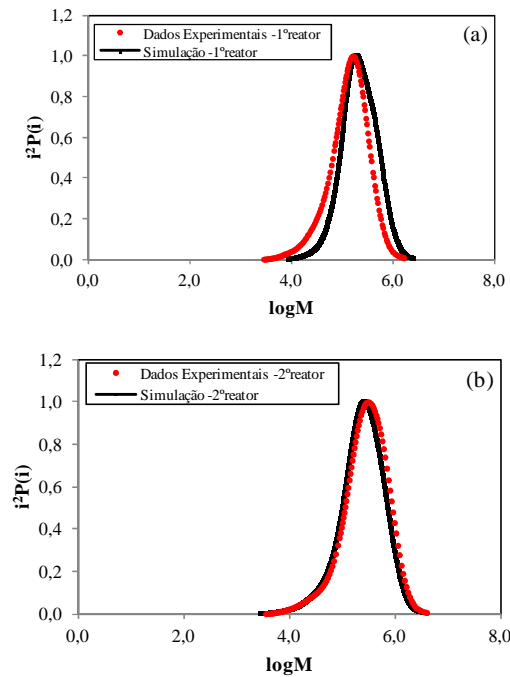


Figura 5.48. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R5 contínuo.
Em (a) 1° reator. Em (b) 2° reator.

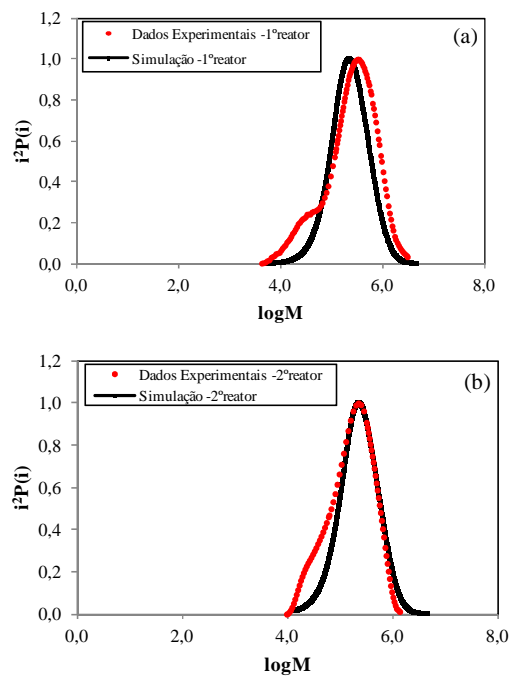


Figura 5.49. Curvas de distribuição de massa molar experimental e simulada para R9 contínuo.
Em (a) 1° reator. Em (b) 2° reator.

Observa-se a ocorrência de uma distribuição monomodal das massas molares para todas as reações realizadas no sistema contínuo, sendo válido ressaltar que os desvios observados nas curvas de distribuições experimentais da Figura 5.49 não foram reproduzidos pela simulação, o que requer uma maior investigação e entendimento. Ainda deve ser mencionado que a diferença entre as curvas experimentais e simuladas foi mais acentuada para os resultados do 1º reator, mas considerando que o erro da análise de GPC é aproximadamente igual a $\pm 10\%$, é válido afirmar que a predição do modelo consegue reproduzir de forma razoável os dados experimentais. Outra observação importante se refere ao fato da curva experimental ser mais larga que a simulada, porém essa diferença pode estar relacionada a efeito numérico.

A comparação dos índices de polidispersão experimentais e simulados obtidos no tempo final das reações estudadas é mostrada nas Tabela 5.12 e 5.13, onde se observa o efeito dos iniciadores no índice de polidispersão. Ao comparar os valores experimentais obtidos com o iniciador monofuncional Luperox®TBEC, tanto em R2 como em R6, em relação ao obtido em R1, sem a presença do iniciador, observa-se que ocorreu uma variação significativa da polidispersão. Em R2, observa-se um aumento de 39% e 15% para o 1º e 2º reator, respectivamente. E em R6, verifica-se um aumento de 20% e 24% para o 1º e 2º reator, respectivamente. Esse aumento com a adição do iniciador monofuncional não era esperado, pois conforme reportado na literatura, os valores obtidos para a polidispersão desses sistemas seria em torno de 2,0.

Tabela 5.12. Índices de polidispersão experimentais e simulados para as reações contínuas conduzidas no 1º reator.

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
PD exp	1,9	2,2	2,2	1,6	2,8	2,2	2,3	2,0	2,6
PD sim	1,8	2,2	2,0	1,7	2,5	1,9	2,2	1,8	2,3

Tabela 5.13. Índices de polidispersão experimentais e simulados para as reações contínuas conduzidas no 2º reator.

Reação	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9
PD exp	1,8	2,1	2,0	1,6	2,5	2,1	2,2	1,7	2,4
PD sim	1,7	2,0	1,9	1,8	2,5	2,0	1,9	1,9	2,4

Em relação ao iniciador bifuncional Luperox®331, representado pelas reações R3 e R7, observam-se que as variações do índice de polidispersão, em relação ao iniciador monofuncional para as duas concentrações utilizadas (R2 e R6), não foram significativas, pois se encontram na faixa de erro do GPC. Já para o iniciador Trigonox®101, representado por R4 e R8, verificam-se uma redução da polidispersão obtida nos dois reatores, quando comparada ao iniciador monofuncional nas duas concentrações utilizadas. Esse resultado está em conformidade com os trabalhos de VILLALOBOS *et al.* (1991) e ARANI *et al.* (2010) que reportam a obtenção de uma distribuição mais estreita para iniciadores multifuncionais. Porém nesse caso, talvez o motivo da obtenção da curva de distribuição de massa molar estreita esteja associado ao elevado tempo de meia vida do iniciador, fazendo com que o primeiro reator se comporte como se tivesse somente efeito da iniciação térmica, o que justifica índices de polidispersão similares aos obtidos em R1.

Quanto ao iniciador tetrafuncional, também foi observado um aumento na polidispersão, em relação à obtida com o homólogo monofuncional. Em R5, reação realizada com concentração equivalente a 0,168 meq, observa-se variações de 27% e 19% para o índice de polidispersão experimental obtido no 1° e 2° reator, respectivamente, enquanto que em R9, na qual foi utilizada uma maior concentração de iniciador, verifica-se variações de 18% e 14% na polidispersão obtida no 1° e 2° reator, respectivamente. Dessa forma, os resultados obtidos com iniciador tetrafuncional também mostram um aumento na polidispersão.

5.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que com o aumento da funcionalidade do iniciador é possível a obtenção de massas molares mais elevadas para a mesma conversão de monômero. Destaca-se ainda que a obtenção de distribuição mais estreita com a adição de iniciadores multifuncionais, conforme apresentada por alguns trabalhos já citados, parece ser questionada, tendo em vista que a decomposição dos grupos peróxidos nas cadeias dormentes deve afetar a etapa de terminação, fazendo com que as cadeias não terminem ao mesmo tempo, o que implica em um aumento do índice de polidispersão observado tanto nos experimentos, como nos resultados simulados.

Outra observação importante é em relação ao efeito gel, tendo em vista que a autoaceleração da conversão foi observada apenas no 2º reator, conforme esperado, já que esse efeito começa a ser mais pronunciado para conversões acima de 40%. Ainda, verifica-se que essa autoaceleração não foi muito expressiva, o que corrobora com MOORE (1989), porque a massa molar do poliestireno é primeiramente controlada pela transferência de cadeia para os dímeros de Diels-Alder e para o solvente, conforme PRYOR e COCO (1970).

Por fim, deve-se questionar o fato do mesmo valor do fator de eficiência do iniciador (f) ser utilizado para todos os iniciadores estudados, assim como a utilização da mesma constante cinética de decomposição para os quatro grupos do iniciador tetrafuncional.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A avaliação do desempenho dos iniciadores multifuncionais na polimerização em massa de estireno conduzida em modo contínuo e em múltiplos reatores foi realizada pela primeira vez na literatura.

Com base nos estudos realizados, foi possível comprovar o efeito da multifuncionalidade do iniciador, tendo em vista que altas taxas de reação e elevadas massas molares foram obtidas simultaneamente, conforme já reportado pela literatura, o que mostra a vantagem em adicionar um iniciador multifuncional ao sistema. Além disso, a influência desse iniciador na etapa de terminação também foi apresentada e os resultados mostraram a obtenção de cadeias mais heterogêneas.

Os resultados simulados mostraram que a implementação dos modelos conseguiu representar bem os dados reais de conversão, massas molares médias e distribuições de massas molares, sendo válido mencionar que as eventuais diferenças podem ser atribuídas a efeitos de inibição e problemas de mistura no reator.

Dessa forma, esses modelos podem ser usados como uma ferramenta para a comparação de desempenhos de iniciadores e predição do comportamento da polimerização em condições operacionais diferentes das estudadas neste trabalho.

6.1. SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros, deve-se investigar experimentalmente a decomposição térmica dos diferentes grupos funcionais do iniciador, tendo em vista que a utilização da mesma constante de decomposição para todos os grupos presentes deve ser avaliada e justificada.

Ainda, a influência da multifuncionalidade do iniciador em seu fator de eficiência deve ser compreendida fisicamente, de forma que esse fator não seja mais um parâmetro do modelo.

Além disso, a vazão de alimentação no 1º reator deve ser melhor controlada para evitar os desvios observados devido ao controle manual e um estudo da evolução das distribuições das massas molares obtidas com o iniciador tetrafuncional deve ser realizado, com o objetivo de caracterizar os prováveis ombros de baixa massa molar.

Outra observação se refere à realização de experimentos com misturas de iniciadores em condições de temperatura e concentração mais variadas, de forma a avaliar o efeito dessas misturas na conversão e massas molares.

Em relação à modelagem matemática, sugere-se o *scale-up* desses modelos para escala industrial e ainda a importância de um modelo genérico que seja capaz de representar a polimerização em massa de estireno com iniciadores n-funcionais, de forma que não seja necessária a implementação de vários modelos.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM: Associação Brasileira da Indústria Química.

Disponível em: <www.abiquim.org.br>. Acesso em: 8 de jan. 2012, 11:00.

ACHILIAS, D. S., KIPARASSIDES, C., 1992. "Development of a General Mathematical Framework for Modeling Diffusion-Controlled Free-Radical Polymerization Reactions". *Macromolecules*, v. 25, pp. 3739-3750.

ALMEIDA, A. S., 2004. *Simulação de Reatores de Polimerização de Estireno: Modelagem Cinética e Termodinâmica*. Dissertação de M.Sc., UFRGS, Rio Grande do Sul, Brasil.

ANKONOBEL. Disponível em:

<<http://www.polymerpds.akzonobel.com/PolymerChemicalsPDS>>

Acesso em 12 de dez. 2011, 18:30.

ARANI, Z. K., KALAJAHI M. S., NAJAFI, M., MAMAQANI, H. R., ASL, V. H., ZARAND, S. M. G., 2010. "Simulation of Styrene Free Radical Polymerization over Bi-Functional Initiators using Monte Carlo Simulation Method and Comparison with Mono-Functional Initiators". *Polymer Science*, v. 52, n. 3-4, pp. 184-192.

ARAÚJO, C. L., 2010. *Polimerização Radicalar Controlada de Estireno com Alfametil-Estireno e Metacrilato de Metila Mediada por Nitróxido em Reator Tubular*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

ARKEMA, Inc. Disponível em: <<http://www.arkema-inc.com>>

Acesso em 12 de dez. 2011, 17:40.

ASTEASUAIN, M., BRANDOLIN, A., SARMORIA, C., 2004. "Molecular weight distributions in styrene polymerization with asymmetric bifunctional initiators". *Polymer*, v. 45, n. 1, pp. 321-335.

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

ASUA, J. M. , 2007. *Polymer Reaction Engineering*. Blackwell Publishing, Oxford.

BENBACHIR, M., BENJELLOUN, D., 2001. "Investigation of free radical polymerization using diperoxyesters as bifunctional initiators". *Polymer*, v. 42, n. 18, pp. 7727-7738.

BISCAIA, E. C., SECCHI A. R., 2009. *Otimização de Processos*, COPPE/UFRJ.

CANEVALORO JR., S. V., 2003. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1ªed., Editora Artliber, São Paulo.

CANEVALORO JR., S. V., 2006. *Ciência dos Polímeros*. 2ªed., Editora Artliber, São Paulo.

CASTOR JR., C. A., 2010. *Incorporação in-situ de Cargas Poliméricas na Polimerização em Suspensão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

CAVALCANTI, M. J. R., PINTO, J. C., 1997. "Modeling and Optimization of Suspensions SAN Polymerization Reactors". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 65, pp. 1683-1701.

- CAVIN, L., ROUGE, A., MEYER, T., RENKEN, A., 2000. "Kinetic modeling of free radical polymerization of styrene initiated by the bifunctional initiator 2,5-dimethyl-2,5-bis(2-ethyl hexanoyl peroxy)hexane". *Polymer*, v. 41, n. 11, pp. 3925-3935.
- CERNA J. R., MORALES, G., EYLER, G. N., CAÑIZO, A. I., 2002. "Bulk polymerization of styrene catalyzed by bi- and trifunctional cyclic initiators". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, n. 1, pp. 1-11.
- CHEN, C., 2000. "Continuous Production of Solid Polystyrene in Back-Mixed and Linear-Flow Reactors ". *Polymer Engineering and Science*, v. 40, n. 2, pp. 441-461.
- CHOI, K. Y., LEI, G. D., 1987. "Modeling of free radical polymerization of styrene by bifunctional initiators". *Aiche Journal*, v. 33, n. 12, pp. 2067-2076.
- CHOI, K. Y., LEI, G. D., LIANG, W. R., 1988. "Kinetics of bulk styrene polymerization catalyzed by symmetrical bifunctional initiators". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 35, n. 6, pp. 1547-1562.
- CHOI, K. Y., YOON, W. J., 1992. "Free radical polymerization of styrene with a binary mixture of symmetrical bifunctional initiators". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 46, n. 8, pp. 1353-1367.
- FITYANI-TRIMM, S., DHIB, R., PENLIDIS, A., 2003. "Free radical polymerization of styrene with a new tetrafunctional peroxide initiator". *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n 3, pp. 436-442.
- FRIIS, N., HAMIELEC, A. E., 1976. "Gel-Effect in Emulsion Polymerization of Vinyl Monomers". *America Chem. Soc. Symp.*, v. 24, pp. 82-91.
- FLORY, P. J., 1953. *Principles of Polymer Chemistry*. New York, Cornell University Press.

- GAO, J., HUNGENBERG, K. D., PENLIDIS, A., 2004. "Process modelling and optimization of styrene polymerization". *Macromolecular Symposia*, v. 206, pp. 509-522.
- HUI, A. W., HAMIELEC, A. E., 1972. "Thermal polymerization of styrene at high conversions and temperatures – an experimental study". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, pp. 749-769.
- INNOVA S.A. Disponível em: < <http://www.innova.ind.br> >
Acesso em 8 de jan. 2012, 10:30.
- IVANCHEV, S. S., 1979. "New views on initiation and radical polymerization in homogeneous and heterogeneous systems". *Polymer Science*, v. 20, n. 8, pp. 2157–2181.
- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., 1993a. "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 1. Modeling and Simulation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp.1822-1830.
- KALFAS, G., YUAN, H., RAY, W. H., 1993b. "Modeling and Experimental Studies of Aqueous Suspension Polymerization Processes. 2. Experiments in Batch Reactors". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp.1831-1838.
- KASEHAGEN, L., WICHER, J., BRENNAN, J., DEBAUD, F., SUEHISA, T., 2002. "A new multifunctional peroxide initiator for high molecular weight, high productivity, and long-chain branching". *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers 60*, v.2, pp. 1837–1841.
- KIM, K. J., CHOI, K. Y., 1989. "Modeling of free radical polymerization of styrene catalyzed by unsymmetrical bifunctional initiators". *Chemical Engineering Science*, v. 44, n. 2, pp. 297-312.

- KIM, K. J., LIANG, W., CHOI, K. Y., 1989. "Bulk free radical polymerization of styrene with unsymmetrical bifunctional initiators". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, n. 2, pp. 131-138.
- KRUPINISKI, S. M., 2000. *Tetrafunctional initiator*. US Patent 6166099.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRREL, M. V., 1994. "Mathematical Modeling of Polymerization Kinetics". In: *Polymer Reactor Engineering*, C. McGreavy, Ed., VCH Publishers, New York, pp. 87-124.
- LEE, J. S., QUIRK, R. P., FOSTER, M. D., 2005. "Synthesis and characterization of well-defined, regularly branched polystyrenes utilizing multifunctional initiators". *Macromolecules*, v. 38, n. 13, pp. 5381-5392.
- LENZI, M. K., 2002. *Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- LENZI, M. K., 2004. *Métodos Alternativos para a Produção de Resinas Poliméricas Bimodais*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- LOVELL, P. A., EL-ASSER, M. S., 1997. *Emulsion polymerization and emulsion polymers*, New York, John Wiley.
- MACEDO, A. L., 2006. *Desenvolvimento de Látices Nitrílicos Carboxilados*. Dissertação de M.Sc., UERJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MACHADO, P. F. D. P. B., LONA, L. M. F., 2010. "Analyzing the Real Advantages of Bifunctional Initiator over Monofunctional Initiator in Free Radical Polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 117, n. 5, pp. 2803-2816.
- MAYO, F. R., 1961. "Polymer Preparation". *America Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, v. 2, pp. 55-60.

- MELO, C. K., 2009. *Reciclagem de Materiais Poliméricos por Incorporação In Situ na Polimerização em Suspensão do Estireno*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- MERMIER, N. R., PINTO, J. C., CASTOR JR., C. A., 2011. "Estudo Experimental da Polimerização de Estireno em Solução com Iniciadores Multifuncionais". *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, Brasil.
- MOORE, E. R., 1989. *Styrene Polymers*. The Dow Chemical Company, Encyclopedia of Polymer and Engineering, 2ª ed. by John Wiley & Sons, v. 16, pp. 1-246. New York, Cornell University Press.
- ODIAN, G., 2004. *Principles of Polymerization*. 4ª ed., New Jersey, John Wiley & Sons.
- OLIVEIRA, A. T. M., BISCAIA, E. C., PINTO, J. C., 1998. "Optimization of Batch Solution Polymerizations: Simulation Studies Using an Inhibitor and a Chain-Transfer Agent". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, pp. 1137-1152.
- O'NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELSON, J. M., 1996. "A Critical Experimental Examination of the Gel Effect in Free Radical Polymerization: Do Entanglements Cause Autoacceleration?" *Macromolecules*, v. 29, pp. 7477-7490.
- O'NEIL, G. A., WISNUDEL, M. B., TORKELSON, J. M., 1998. "An Evaluation of Free Volume Approaches to Describe the Gel Effect in Free Radical Polymerization". *Macromolecules*, v. 31, pp. 4537-4545.
- O'SHAUGHNESSY, B., 1994a. "Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 1. Conversion". *Macromolecules*, v. 27, pp. 5067-5078.
- O'SHAUGHNESSY, B., 1994b. "Autoacceleration in Free Radical Polymerization. 2. Molecular Weight Distributions". *Macromolecules*, v. 27, pp. 5079-5

- PERLINGEIRO, C. A., 2005. *Engenharia de Processos*, 2^a ed., Edgard Blücher, Rio de Janeiro.
- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1996. "The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors - IX. Effects of inhibition". *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 1, pp. 63-79.
- PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2007. *Análise de Dados Experimentais I - Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. E-papers, Rio de Janeiro.
- PRYOR, A., COCO, J. H., 1970. "Computer Simulation of the Polymerization of Styrene. The Mechanism of Thermal Initiation and the Importance of Primary Radical Termination". *Macromolecules*, v. 3, n. 5, pp. 500-508.
- RAY, W. H., 1972, "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C8, n. 1, p. 1-56.
- RAMMINGER, G. O., 2007, *Validação do Modelo da Produção de Poliestireno Cristal da INNOVA no EMSO*, Trabalho de conclusão de curso, UFRG, Porto Alegre, Brasil.
- ROBELLO, D. R., ANDRE, A., McCOVICK, T. A., KRAUS, A., MOUREY, T. H., 2002. "Synthesis and characterization of star polymers made from simple, multifunctional initiators". *Macromolecules*, v.35, n 25, pp. 9334-9344.
- ROSENBROCK, H. H., 1960. "An automatic method for finding the greatest and least value of a function". *Comput. J.*, v. 3, pp. 175-184.
- SCORAH, M. J., DHIB, R., PENLIDIS, A., 2006. "Modelling of free radical polymerization of styrene and methyl methacrylate by a tetrafunctional initiator". *Chemical Engineering Science*, v. 61, n 15, pp. 4827-4859.

- SCORAH, M. J., DHIB, R., PENLIDIS, A., 2007. "Recent advances in the study of multifunctional initiators in free radical polymerizations". *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 1, pp. 209-221.
- SECCHI, A. R., 1999. *Modelos de Reatores de Polimerização*. UFRGS.
- SECCHI, A. R., 2010, "DASSLC: User's Manual Version 3.7", PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. Available at <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/numeric.html>.
- SECCHI, A. R., PERLINGEIRO, C. A. G., 1989. "Otimização: Busca Aleatória Adaptativa". *Anais do XII Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional (XII CNMAC)*, São José do Rio Preto, SP, pp. 49-52.
- SHENG, W. C., WU, J. Y., SHAN, G. R., HUANG, Z. M., WENG, Z. X., 2004. "Free-radical bulk polymerization of styrene with a new trifunctional cyclic peroxide". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 94, n. 3, pp. 1035-1042.
- TSOUKAS, A., TIRREL, M., STEPHANOPOULOS, G., 1982. "Multiobjective Dynamic Optimization of Semibatch Co-Polymerization Reactors". *Chemical Engineering Science*, v. 37, pp. 1785-1795.
- VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., 1991. "Kinetic model for short cycle bulk styrene polymerization through bifunctional initiators". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, n. 3, pp. 629-641.
- VILLALOBOS, M. A., HAMIELEC, A. E., WOOD, P. E., 1993. "Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of n-Pentane. An Evaluation of Monofunctional and Bifunctional Initiation". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 327-343.
- WALLING, C., BRIGGS, E. R., MAYO, F. R., 1946. "The Kinetics of the Thermal Polymerization of Styrene". *Journal of the American Chemical Society*, v. 68, n. 7, pp. 1145-1149.

ZHANG, M., RAY, W., H., 2002a, "Modeling of Living Free-Radical Polymerization Processes. I. Batch, Semibatch, and Continuous Tank Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 86, p. 1630-1662.

ZHANG, M., RAY, W., H., 2002b, "The value of fundamental modeling in the design and operation of controlled free radical polymerization processes", *Macromolecular Symposia*, v. 182, p. 169-180.

APÊNDICE A

MECANISMO DETALHADO DA POLIMERIZAÇÃO COM INICIADOR TETRAFUNCIONAL

A.1. OBJETIVOS

Neste apêndice são descritas de modo detalhado as etapas envolvidas na polimerização com o iniciador tetrafuncional e todos os radicais participantes, segundo as hipóteses já consideradas no Capítulo IV. O mecanismo mostrado foi baseado em SCORAH, DHIB e PENLIDIS (2006).

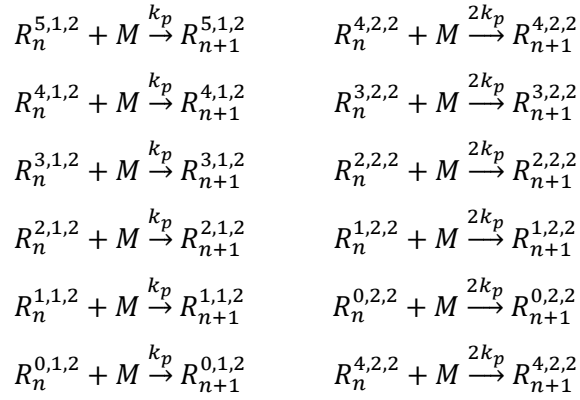
A.2. MECANISMO CINÉTICO

Tabela A.1. Etapas detalhadas do mecanismo com iniciador tetrafuncional.

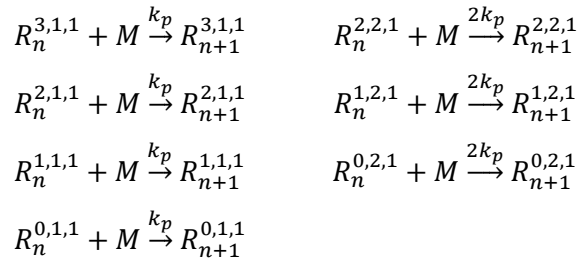
Decomposição do iniciador	$I_4 \xrightarrow{4fk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_{in}^{3,1,1}$	$I_2 \xrightarrow{2fk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_{in}^{1,1,1}$
	$\xrightarrow{4(1-f)k_d} I_3$	$\xrightarrow{2(1-f)k_d} I_1$
	$I_3 \xrightarrow{3fk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_{in}^{2,1,1}$	$I_1 \xrightarrow{fk_d} R_{in}^{0,1,0} + R_{in}^{0,1,1}$
	$\xrightarrow{3(1-f)k_d} I_2$	$\xrightarrow{(1-f)k_d} I_0$
Iniciação por decomposição do iniciador tetrafuncional	$R_{in}^{0,1,0} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{0,1,0}$	$R_{in}^{1,1,1} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{1,1,1}$
	$R_{in}^{3,1,1} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{3,1,1}$	$R_{in}^{0,1,1} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{0,1,1}$
	$R_{in}^{2,1,1} + M \xrightarrow{k_{p'}} R_1^{2,1,1}$	
Iniciação térmica	$3M \xrightarrow{k_{dm}} 2R_1^{0,1,0}$ (conforme Tabela 4.1)	

Propagação

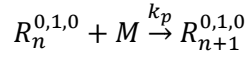
2 núcleos



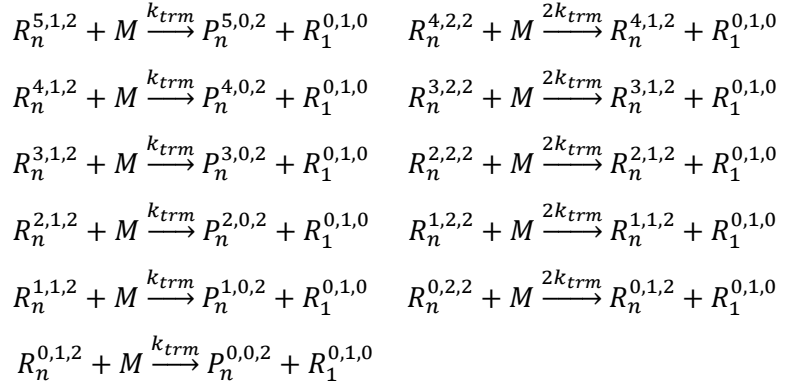
1 núcleo



0 núcleo

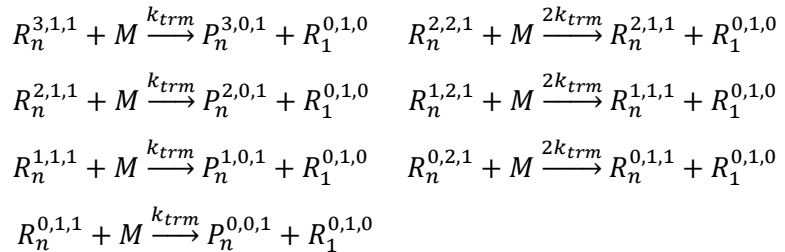


2 núcleos

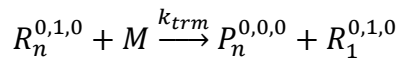


Transferência de
cadeia para o
monômero

1 núcleo



0 núcleo



2 núcleos

$$\begin{array}{ll}
 R_n^{5,1,2} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{5,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{4,2,2} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{4,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{4,1,2} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{4,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{3,2,2} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{3,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{3,1,2} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{3,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{2,2,2} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{2,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{2,1,2} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{2,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{1,2,2} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{1,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{1,1,2} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{1,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{0,2,2} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{0,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{0,1,2} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{0,0,2} + R_1^{0,1,0} &
 \end{array}$$

Transferência de
cadeia para a
impureza

1 núcleo

$$\begin{array}{ll}
 R_n^{3,1,1} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{3,0,1} + R_1^{0,1,0} & R_n^{2,2,1} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{2,1,1} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{2,1,1} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{2,0,1} + R_1^{0,1,0} & R_n^{1,2,1} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{1,1,1} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{1,1,1} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{1,0,1} + R_1^{0,1,0} & R_n^{0,2,1} + X \xrightarrow{2k_{trx}} R_n^{0,1,1} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{0,1,1} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{0,0,1} + R_1^{0,1,0} &
 \end{array}$$

0 núcleo

$$R_n^{0,1,0} + X \xrightarrow{k_{trx}} P_n^{0,0,0} + R_1^{0,1,0}$$

2 núcleos

$$\begin{array}{ll}
 R_n^{5,1,2} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{5,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{4,2,2} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{4,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{4,1,2} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{4,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{3,2,2} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{3,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{3,1,2} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{3,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{2,2,2} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{2,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{2,1,2} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{2,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{1,2,2} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{1,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{1,1,2} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{1,0,2} + R_1^{0,1,0} & R_n^{0,2,2} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{0,1,2} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{0,1,2} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{0,0,2} + R_1^{0,1,0} &
 \end{array}$$

Transferência de
cadeia para o
solvente

1 núcleo

$$\begin{array}{ll}
 R_n^{3,1,1} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{3,0,1} + R_1^{0,1,0} & R_n^{2,2,1} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{2,1,1} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{2,1,1} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{2,0,1} + R_1^{0,1,0} & R_n^{1,2,1} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{1,1,1} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{1,1,1} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{1,0,1} + R_1^{0,1,0} & R_n^{0,2,1} + S \xrightarrow{2k_{trs}} R_n^{0,1,1} + R_1^{0,1,0} \\
 R_n^{0,1,1} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{0,0,1} + R_1^{0,1,0} &
 \end{array}$$

0 núcleo

$$R_n^{0,1,0} + S \xrightarrow{k_{trs}} P_n^{0,0,0} + R_1^{0,1,0}$$

2 núcleos

$$\begin{array}{ll}
R_n^{5,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{5,0,2} & R_n^{4,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{4,0,2} \\
R_n^{3,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{3,0,2} & R_n^{2,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{2,0,2} \\
R_n^{1,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{1,0,2} & R_n^{0,1,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{0,0,2} \\
R_n^{4,2,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{4,1,2} & R_n^{3,2,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{3,1,2} \\
R_n^{2,2,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{2,1,2} & R_n^{1,2,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{1,1,2} \\
& R_n^{0,2,2} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{0,1,2}
\end{array}$$

1 núcleo

$$\begin{array}{ll}
R_n^{3,1,1} + R_m^{3,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{6,0,2} & R_n^{3,1,1} + R_m^{2,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{5,0,2} \\
R_n^{3,1,1} + R_m^{1,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{4,0,2} & R_n^{3,1,1} + R_m^{0,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{3,0,2} \\
R_n^{2,1,1} + R_m^{2,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{4,0,2} & R_n^{2,1,1} + R_m^{1,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{3,0,2} \\
R_n^{2,1,1} + R_m^{0,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{2,0,2} & R_n^{1,1,1} + R_m^{1,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{2,0,2} \\
R_n^{1,1,1} + R_m^{0,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{1,0,2} & R_n^{0,1,1} + R_m^{0,1,1} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{0,0,2} \\
R_n^{3,1,1} + R_m^{2,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{5,1,2} & R_n^{3,1,1} + R_m^{1,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{4,1,2} \\
R_n^{3,1,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{3,1,2} & R_n^{2,1,1} + R_m^{2,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{4,1,2} \\
R_n^{2,1,1} + R_m^{1,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{3,1,2} & R_n^{2,1,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{2,1,2} \\
R_n^{1,1,1} + R_m^{2,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{3,1,2} & R_n^{1,1,1} + R_m^{1,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{2,1,2} \\
R_n^{1,1,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{1,1,2} & R_n^{0,1,1} + R_m^{2,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{2,1,2} \\
R_n^{0,1,1} + R_m^{1,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{1,1,2} & R_n^{0,1,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{0,1,2} \\
R_n^{3,1,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{3,0,1} & R_n^{2,1,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{2,0,1} \\
R_n^{1,1,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{1,0,1} & R_n^{0,1,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{0,0,1} \\
R_n^{2,2,1} + R_m^{2,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{4,2,2} & R_n^{2,2,1} + R_m^{1,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{3,2,2} \\
R_n^{2,2,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{2,2,2} & R_n^{1,2,1} + R_m^{1,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{2,2,2} \\
R_n^{1,2,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{1,2,2} & R_n^{0,2,1} + R_m^{0,2,1} \xrightarrow{4k_{tc}} R_{m+n}^{0,2,2} \\
R_n^{2,2,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{2,1,1} & R_n^{1,2,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{1,1,1} \\
& R_n^{0,2,1} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{2k_{tc}} R_{m+n}^{0,1,1}
\end{array}$$

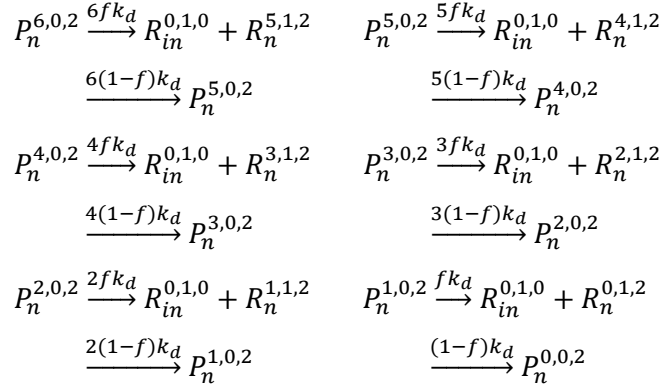
0 núcleo

$$R_n^{0,1,0} + R_m^{0,1,0} \xrightarrow{k_{tc}} P_{m+n}^{0,0,0}$$

Terminação por
combinação

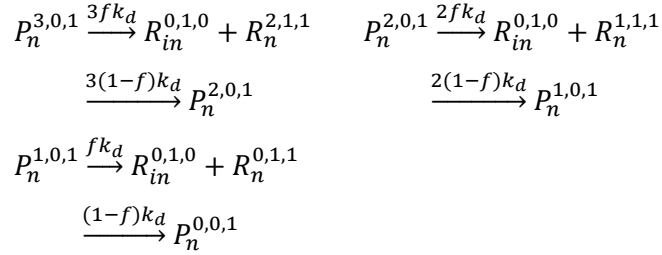
a) Polímero dormente

2 núcleos



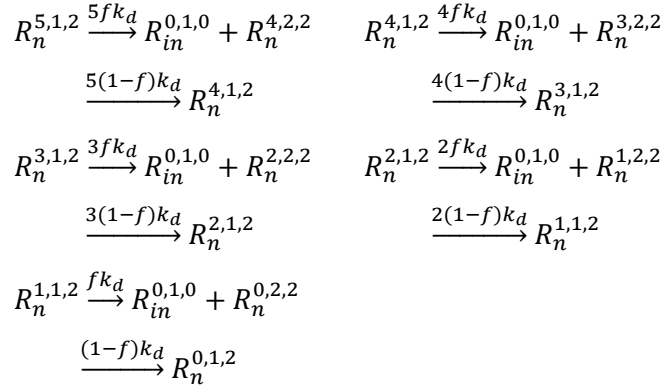
1 núcleo

Decomposição dos
grupos não
decompostos

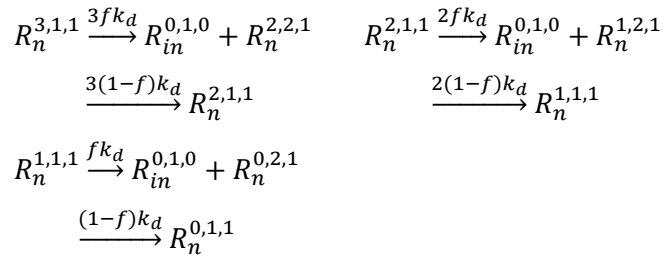


a) Radicais

2 núcleos



1 núcleo



APÊNDICE B

DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO E APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS MOMENTOS

B.1. INICIADOR MONOFUNCIONAL

- Balanço para as cadeias vivas (radicais)

Para $n=1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & 2fk_dI + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n \\ & - k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_1 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_1 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_1 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_1 - k_{tc} \left(\frac{R_1}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n \end{aligned} \quad (\text{B.1.1})$$

Para $n \geq 2$

$$\begin{aligned} \frac{dR_n}{dt} = & k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_{n-1} - k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_n - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_n - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_n - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_n \\ & - k_{tc} \left(\frac{R_n}{V}\right) \sum_{m=1}^{\infty} R_m \end{aligned} \quad (\text{B.1.2})$$

Conforme já mostrado no capítulo 4, o k -ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias vivas pode ser definido como:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} n^k R_n \quad (\text{B.1.3})$$

Multiplicando a equação (B.1.2) por n^k , fazendo-se o somatório de 2 a ∞ e adicionando a equação (B.1.1), obtém-se:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_k}{dt} &= 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_{n-1} - k_p \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n \\
&- k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_1 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_1 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n \\
&- k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n \\
&- k_{tc} \left(\frac{R_1}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m
\end{aligned} \tag{B.1.4}$$

Agrupando os termos, temos:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_k}{dt} &= 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k (R_{n-1} - R_n) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \\
&+ k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \\
&+ k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m
\end{aligned} \tag{B.1.5}$$

Considerando o momento de ordem zero, dado pela equação (B.1.6), obtém-se a equação geral para o momento de ordem k para os radicais, mostrado na equação (B.1.7).

$$\lambda_0 = \sum_{n=0}^{\infty} R_n \tag{B.1.6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_k}{dt} &= 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k (R_{n-1} - R_n) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_k + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 \\
&- k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_k + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_k + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 - k_{tc} \frac{\lambda_k}{V} \lambda_0
\end{aligned} \tag{B.1.7}$$

Utilizando as seguintes relações matemáticas (SECCHI, 1999):

$$\sum_{n=1}^{\infty} (R_{n-1} - R_n) = 0 \quad (\text{B.1.8})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n(R_{n-1} - R_n) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)R_n - \sum_{n=1}^{\infty} nR_n = \sum_{n=1}^{\infty} R_n = \lambda_0 \quad (\text{B.1.9})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2(R_{n-1} - R_n) = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)^2 R_n - \sum_{n=1}^{\infty} n^2 R_n = \quad (\text{B.1.10})$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)R_n = 2\lambda_1 + \lambda_0$$

Para $k = 0$:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V - k_{tc} \frac{\lambda_0^2}{V} \quad (\text{B.1.11})$$

Para $k = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 \\ & + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 - k_{tc} \frac{\lambda_1}{V} \lambda_0 \end{aligned} \quad (\text{B.1.12})$$

Agrupando os termos, temos:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1}{dt} = & 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_1) + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_1) \\ & + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_1) - k_{tc} \frac{\lambda_1}{V} \lambda_0 \end{aligned} \quad (\text{B.1.13})$$

Para $k = 2$:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 \\ & - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 - k_{tc} \frac{\lambda_2}{V} \lambda_0 \end{aligned} \quad (\text{B.1.14})$$

Agrupando os termos, temos:

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2}{dt} = & 2fk_d I + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_2) + \\ & k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_2) + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 - \lambda_2) - k_{tc} \frac{\lambda_2}{V} \lambda_0 \end{aligned} \quad (\text{B.1.15})$$

- Balanço para as cadeias mortas (polímero)

Para $n = 1$:

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_1 \quad (\text{B.1.16})$$

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_n + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} \quad (\text{B.1.17})$$

Conforme já apresentado no capítulo 4, o k -ésimo momento da distribuição de comprimento de cadeias mortas é definido como:

$$\mu_k = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n \quad (\text{B.1.18})$$

Repetindo o procedimento de multiplicando a equação (B.1.17) por n^k , fazendo-se o somatório de 2 a ∞ e adicionando a equação (B.1.16), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_k}{dt} = & k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=2}^{\infty} n^k R_n \\ & + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_1 \end{aligned} \quad (\text{B.1.19})$$

Usando as propriedades do somatório de convolução (SECCHI, 1999; BIESENBERGER,1993):

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} = \sum_{n=2}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{\infty} R_m R_{n-m} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k R_m R_n \quad (\text{B.1.20})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} = \lambda_0^2 \quad (\text{B.1.21})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} = 2\lambda_0\lambda_1 \quad (\text{B.1.22})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} = 2(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (\text{B.1.23})$$

E a hipótese de cadeias longas (SECCHI, 1999):

$$\frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} \gg \frac{k_{tc}}{4V} [(-1)^n + 1] R_n^2 \quad (\text{B.1.24})$$

Obtém-se a equação geral para o momento de ordem k para as cadeias mortas, mostrado na equação (B.1.7).

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_k}{dt} &= k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \\ &+ \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k R_m R_n \end{aligned} \quad (\text{B.1.25})$$

Considerando a equação (B.1.3), temos:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_k}{dt} &= k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_k + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_k + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_k \\ &+ \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k R_m R_n \end{aligned} \quad (\text{B.1.26})$$

Para $k = 0$:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^2 \quad (\text{B.1.27})$$

Para $k = 1$:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \lambda_1 \quad (\text{B.1.28})$$

Para $k = 2$:

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (\text{B.1.29})$$

B.2. INICIADOR BIFUNCIONAL

- Balanço para as cadeias vivas (radicais):

Radicaís sem grupo peróxido não dissociado R_n e radicaís com um grupo peróxido não dissociado \tilde{R}_n

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1}{dt} = & k_p MR_{in} + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n \right) \\ & + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n \right) + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n \right) - k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_1 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_1 \\ & k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_1 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_1 - k_{tc} \left(\frac{R_1}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} R_n - k_{tc} \left(\frac{R_1}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n + f k_{d1} P_1 \end{aligned} \quad (\text{B.2.1})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{R}_1}{dt} = & k_p M\tilde{R}_{in} - k_p \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{R}_1 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{R}_1 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{R}_1 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{R}_1 \\ & - k_{tc} \left(\frac{R_1}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n - k_{tc} \left(\frac{\tilde{R}_1}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n + 2f k_{d1} \tilde{P}_1 \end{aligned} \quad (\text{B.2.2})$$

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dR_n}{dt} = k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_{n-1} - k_p \left(\frac{M}{V}\right) R_n - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_n - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_n - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_n$$

$$-k_{tc} \left(\frac{R_n}{V} \right) \sum_{m=1}^{\infty} R_m - k_{tc} \left(\frac{R_n}{V} \right) \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m + f k_{d1} P_n \quad (\text{B.2.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{R}_n}{dt} &= k_p \left(\frac{M}{V} \right) \tilde{R}_{n-1} - k_p \left(\frac{M}{V} \right) \tilde{R}_n - k_{trm} \left(\frac{M}{V} \right) \tilde{R}_n - k_{trs} \left(\frac{S}{V} \right) \tilde{R}_n - k_{trx} \left(\frac{X}{V} \right) \tilde{R}_n \\ &- k_{tc} \left(\frac{R_n}{V} \right) \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m - k_{tc} \left(\frac{\tilde{R}_n}{V} \right) \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m + 2f k_{d1} \hat{P}_n \end{aligned} \quad (\text{B.2.4})$$

Multiplicando a equação (B.2.3) por n^k , fazendo-se o somatório de 2 a ∞ e adicionando a equação (B.2.1), obtém-se a equação (B.2.5) com os termos já agrupados.

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_k}{dt} &= k_p M R_{in} + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V} \right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k (R_{n-1} - R_n) \\ &- k_{trm} \left(\frac{M}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trm} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n \right) \\ &- k_{trx} \left(\frac{X}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V} \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n \right) \\ &- k_{trs} \left(\frac{S}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V} \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} R_n + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{R}_n \right) \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \sum_{m=1}^{\infty} R_m - \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m + f k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{P}_n \end{aligned} \quad (\text{B.2.5})$$

Fazendo o mesmo procedimento com as equações (B.2.4) e (B.2.2), obtém-se a equação (B.2.6) com os termos já agrupados:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\lambda}_k}{dt} &= k_p M \tilde{R}_{in} + k_p \left(\frac{M}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k (\tilde{R}_{n-1} - \tilde{R}_n) - k_{trm} \left(\frac{M}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n \\ &- k_{trx} \left(\frac{X}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n - k_{trs} \left(\frac{S}{V} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n - \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m - \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n \sum_{m=1}^{\infty} \tilde{R}_m \\ &+ 2f k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \hat{P}_n \end{aligned} \quad (\text{B.2.6})$$

Utilizando as equações (B.1.3), (B.1.6) e a hipótese do estado quasi-estacionário para os radicais do iniciador, conforme mostrado na Tabela 4.6, obtemos:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_k}{dt} &= 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k (R_{n-1} - R_n) \\
&- k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_k + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_k + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) \\
&- k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_k + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_k \lambda_0 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_k \tilde{\lambda}_0 + fk_{d1} \hat{\mu}_k
\end{aligned} \tag{B.2.7}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\lambda}_k}{dt} &= 2fk_d I + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k (\tilde{R}_{n-1} - \tilde{R}_n) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_k - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_k - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_k \\
&- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_k \tilde{\lambda}_0 - \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_k \tilde{\lambda}_0 + 2fk_{d1} \hat{\mu}_k
\end{aligned} \tag{B.2.8}$$

Utilizando as relações matemáticas definidas por (B.1.8), (B.1.9), (B.1.10) e as propriedades do somatório de convolução, também mostrados em B.1, obtemos:

Para $k = 0$:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_0}{dt} &= 2fk_d I + fk_{d1}(2\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 \\
&+ k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^2 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0
\end{aligned} \tag{B.2.9}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\tilde{\lambda}_0}{dt} &= 2fk_d I - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 \\
&- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 - \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_0^2 + 2fk_{d1} \hat{\mu}_0
\end{aligned} \tag{B.2.10}$$

Para $k = 1$:

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_1}{dt} &= 2fk_d I + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0 + \tilde{\mu}_1) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 \\
&+ k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) \\
&- k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1 \lambda_0 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1 \tilde{\lambda}_0
\end{aligned} \tag{B.2.11}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{\lambda}_1}{dt} &= 2fk_{dI} + k_p \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1 \tilde{\lambda}_0 - \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_1 \tilde{\lambda}_0 + 2fk_{d1}\hat{\mu}_1\end{aligned}\quad (\text{B.2.12})$$

Para $k = 2$:

$$\begin{aligned}\frac{d\lambda_2}{dt} &= 2fk_{dI} + fk_{d1}(\tilde{\mu}_0 + 2\hat{\mu}_0 + \tilde{\mu}_2) + 2k_{dm} \left(\frac{M}{V}\right)^3 V + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\lambda_1 + \lambda_0) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 \\ &+ k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) \\ &- k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2 \lambda_0 - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2 \tilde{\lambda}_0\end{aligned}\quad (\text{B.2.13})$$

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{\lambda}_2}{dt} &= 2fk_{dI} + k_p \left(\frac{M}{V}\right) (2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 - k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 - k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2 \tilde{\lambda}_0 - \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_2 \tilde{\lambda}_0 + 2fk_{d1}\hat{\mu}_2\end{aligned}\quad (\text{B.2.14})$$

- Balanço para as cadeias mortas /dormentes:

Polímero morto sem grupo peróxido não dissociado P_n ; polímero dormente com um grupo peróxido não dissociado \tilde{P}_n e polímero dormente com dois grupos peróxidos não dissociados \hat{P}_n .

Para $n = 1$:

$$\frac{dP_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_1 \quad (\text{B.2.15})$$

$$\frac{d\tilde{P}_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{R}_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{R}_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{R}_1 - k_{d1}\tilde{P}_1 \quad (\text{B.2.16})$$

$$\frac{d\hat{P}_1}{dt} = -2k_{d1}\hat{P}_1 \quad (\text{B.2.17})$$

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) R_n + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} \quad (\text{B.2.18})$$

$$\frac{d\tilde{P}_n}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{R}_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{R}_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{R}_n + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{n-1} R_m \tilde{R}_{n-m} - k_{d1} \tilde{P}_n \quad (\text{B.2.19})$$

$$\frac{d\hat{P}_n}{dt} = \frac{k_{tc}}{V} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{R}_m \tilde{R}_{n-m} - 2k_{d1} \hat{P}_n \quad (\text{B.2.20})$$

Multiplicando a equação (B.2.18) por n^k , fazendo-se o somatório de 2 a ∞ e adicionando a equação (B.2.15), obtém-se a equação (B.2.21) com os termos já agrupados:

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_k}{dt} &= k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k R_n + \\ &\frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{n-1} R_m R_{n-m} \end{aligned} \quad (\text{B.2.21})$$

Fazendo o mesmo procedimento com as equações (B.2.19) e (B.2.16) obtém-se a equação (B.2.22) com os termos já agrupados:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_k}{dt} &= k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{R}_n + \\ &\frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{n-1} R_m \tilde{R}_{n-m} - k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \tilde{P}_n \end{aligned} \quad (\text{B.2.22})$$

Repetindo o procedimento também para as equações (B.2.20) e (B.2.17) obtém-se a equação (B.2.23) com os termos já agrupados:

$$\frac{d\hat{\mu}_k}{dt} = + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=2}^{\infty} n^k \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{R}_m \tilde{R}_{n-m} - 2k_{d1} \sum_{n=1}^{\infty} n^k \hat{P}_n \quad (\text{B.2.23})$$

Usando as equações (B.1.20) e (B.1.8) e a hipótese da cadeia longa definida pela equação (B.1.24), obtém-se a equação geral para o momento de ordem k para as cadeias mortas e dormentes, mostradas a seguir:

$$\frac{d\mu_k}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_k + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_k + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_k + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k R_m R_n \quad (\text{B.2.24})$$

$$\frac{d\tilde{\mu}_k}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_k + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_k + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_k + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k R_m \tilde{R}_n \quad (\text{B.2.25})$$

$$-k_{d1} \tilde{\mu}_k$$

$$\frac{d\hat{\mu}_k}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k \tilde{R}_m \tilde{R}_n - 2k_{d1} \hat{\mu}_k \quad (\text{B.2.26})$$

Aplicando as propriedades do somatório de convolução já definidos pelas equações (B.1.21), (B.1.22), (B.1.23) e os definidos a seguir pelas equações (B.2.28), (B.2.29), (B.2.30), (B.2.30), (SECCHI, 1999; BIESENBERGER,1993), temos:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} n^k \tilde{R}_m R_{n-m} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} (n+m)^k \tilde{R}_m R_n \quad (\text{B.2.27})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{R}_m R_{n-m} = \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 \quad (\text{B.2.28})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{R}_m R_{n-m} = \lambda_1 \tilde{\lambda}_0 + \tilde{\lambda}_1 \lambda_0 \quad (\text{B.2.29})$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} n^2 \sum_{m=1}^{n-1} \tilde{R}_m R_{n-m} = \lambda_0 \tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1 \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0 \lambda_2 \quad (\text{B.2.30})$$

Para $k = 0$:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_0 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_0 + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^2 \quad (\text{B.2.31})$$

$$\frac{d\tilde{\mu}_0}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_0 + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 - k_{d1} \tilde{\mu}_0 \quad (\text{B.2.32})$$

$$\frac{d\hat{\mu}_0}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_0^2 - 2k_{d1} \hat{\mu}_0 \quad (\text{B.2.33})$$

Para $k = 1$:

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_1 + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0 \lambda_1 \quad (\text{B.2.34})$$

$$\frac{d\tilde{\mu}_1}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_1 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1 \tilde{\lambda}_0 + \tilde{\lambda}_1 \lambda_0) - k_{d1} \tilde{\mu}_1 \quad (\text{B.2.35})$$

$$\frac{d\hat{\mu}_1}{dt} = \frac{k_{tc}}{V} \tilde{\lambda}_1 \tilde{\lambda}_0 - 2k_{d1} \hat{\mu}_1 \quad (\text{B.2.36})$$

Para $k = 2$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \lambda_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \lambda_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \lambda_2 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) \quad (\text{B.2.37})$$

$$\frac{d\tilde{\mu}_2}{dt} = k_{trm} \left(\frac{M}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 + k_{trx} \left(\frac{X}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 + k_{trs} \left(\frac{S}{V}\right) \tilde{\lambda}_2 + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_0 \tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1 \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0 \lambda_2) - k_{d1} \tilde{\mu}_2 \quad (\text{B.2.38})$$

$$\frac{d\hat{\mu}_2}{dt} = \frac{k_{tc}}{V} (\tilde{\lambda}_0 \tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_1^2) - 2k_{d1} \hat{\mu}_2 \quad (\text{B.2.39})$$

B.3. INICIADOR TETRAFUNCIONAL

- Balanço para as cadeias vivas (radicais):

$$\checkmark R_n^{0,1,0}$$

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{0,1,0}}{dt} = & k_p MR_{in}^{0,1,0} - k_p MR_1^{0,1,0} + \left(-\frac{k_{tc}}{V} R_1^{0,1,0} + C_{trs}\right) \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{5,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{4,2,2}\right. \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{4,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,2} \\ & + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} \\ & \left. + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0}\right) - C_{trs} R_1^{0,1,0} \quad (\text{B.3.1}) \end{aligned}$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{0,1,0}}{dt} = & k_p M(R_{(n-1)}^{0,1,0} - R_n^{0,1,0}) - \frac{k_{tc}}{V} R_n^{0,1,0} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{5,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{4,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{4,1,2}\right. \\ & + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,2} \\ & \left. + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,2} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,2} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1}\right) \end{aligned}$$

$$+ \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \Big) - C_{trs} R_n^{0,1,0} \quad (\text{B.3.2})$$

$$\checkmark R_n^{u,1,2}$$

Para $u=5$,

Para $n = 1$:

$$\frac{dR_1^{5,1,2}}{dt} = -5k_d R_1^{5,1,2} - k_p M R_1^{5,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{5,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} - C_{trs} R_1^{5,1,2} \quad (\text{B.3.3})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{5,1,2}}{dt} &= 6fk_d P_n^{6,0,2} - 5k_d R_n^{5,1,2} + k_p M (R_{(n-1)}^{5,1,2} - R_n^{5,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V} R_n^{5,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{2,2,1} - C_{trs} R_n^{5,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.4})$$

Para $u=4$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{4,1,2}}{dt} &= 5(1-f)k_d R_1^{5,1,2} - 4k_d R_1^{4,1,2} - k_p M R_1^{4,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{4,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &- C_{trs} R_1^{4,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.5})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{4,1,2}}{dt} &= 5fk_d P_n^{5,0,2} + 5(1-f)k_d R_n^{5,1,2} - 4k_d R_n^{4,1,2} + k_p M (R_{(n-1)}^{4,1,2} - R_n^{4,1,2}) \\ &- \frac{k_{tc}}{V} R_n^{4,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{4,2,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{1,2,1} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{2,1,1} + 2C_{trs} R_n^{4,2,2} - C_{trs} R_n^{4,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.6})$$

Para $u=3$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{3,1,2}}{dt} &= 4(1-f)k_d R_1^{4,1,2} - 3k_d R_1^{3,1,2} - k_p M R_1^{3,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{3,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 2C_{trs} R_1^{3,2,2} - C_{trs} R_1^{3,1,2} \end{aligned} \quad (B.3.7)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{3,1,2}}{dt} &= 4fk_d P_n^{4,0,2} + 4(1-f)k_d R_n^{4,1,2} - 3k_d R_n^{3,1,2} + k_p M (R_{(n-1)}^{3,1,2} - R_n^{3,1,2}) \\ &- \frac{k_{tc}}{V} R_n^{3,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,2,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{0,2,1} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{1,1,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,1} R_{(m-n)}^{1,2,1} + 2C_{trs} R_n^{3,2,2} - C_{trs} R_n^{3,1,2} \end{aligned} \quad (B.3.8)$$

Para $u=2$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{2,1,2}}{dt} &= 3(1-f)k_d R_1^{3,1,2} - 2k_d R_1^{2,1,2} - k_p M R_1^{2,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{2,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 2C_{trs} R_1^{2,2,2} - C_{trs} R_1^{2,1,2} \end{aligned} \quad (B.3.9)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{2,1,2}}{dt} &= 3fk_d P_n^{3,0,2} + 3(1-f)k_d R_n^{3,1,2} - 2k_d R_n^{2,1,2} + k_p M (R_{(n-1)}^{2,1,2} - R_n^{2,1,2}) \\ &- \frac{k_{tc}}{V} R_n^{2,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,2,1} R_{(m-n)}^{1,1,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,1} R_{(m-n)}^{0,2,1} + 2C_{trs} R_n^{2,2,2} - C_{trs} R_n^{2,1,2} \end{aligned} \quad (B.3.10)$$

Para $u=1$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{1,1,2}}{dt} &= 2(1-f)k_d R_1^{2,1,2} - k_d R_1^{1,1,2} - k_p M R_1^{1,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{1,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 2C_{trs} R_1^{1,2,2} - C_{trs} R_1^{1,1,2} \end{aligned} \quad (B.3.11)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_n^{1,1,2}}{dt} &= 2fk_d P_n^{2,0,2} + 2(1-f)k_d R_n^{2,1,2} - k_d R_n^{1,1,2} + k_p M(R_{(n-1)}^{1,1,2} - R_n^{1,1,2}) \\
&\quad - \frac{k_{tc}}{V} R_n^{1,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,2,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,2,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} \\
&\quad + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,2,1} R_{(m-n)}^{1,1,1} + 2C_{trs} R_n^{1,2,2} - C_{trs} R_n^{1,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.12}$$

Para $u=0$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1^{0,1,2}}{dt} &= (1-f)k_d R_1^{1,1,2} - k_p M R_1^{0,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{0,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\
&\quad + 2C_{trs} R_1^{0,2,2} - C_{trs} R_1^{0,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.13}$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_n^{0,1,2}}{dt} &= fk_d P_n^{1,0,2} + (1-f)k_d R_n^{1,1,2} + k_p M(R_{(n-1)}^{0,1,2} - R_n^{0,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V} R_n^{0,1,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\
&\quad + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,2,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,2,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} + 2C_{trs} R_n^{0,2,2} - C_{trs} R_n^{0,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.14}$$

$$\checkmark R_n^{u,1,1}$$

Para $u=3$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1^{3,1,1}}{dt} &= 4fk_d I_4 - 3k_d R_1^{3,1,1} - k_p M R_1^{3,1,1} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{3,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\
&\quad \left. + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) \\
&\quad - C_{trs} R_1^{3,1,1}
\end{aligned} \tag{B.3.15}$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{3,1,1}}{dt} &= -3k_d R_n^{3,1,1} + k_p M(R_{(n-1)}^{3,1,1} - R_n^{3,1,1}) - \frac{k_{tc}}{V} R_n^{3,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) \\ &- C_{trs} R_n^{3,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.16})$$

Para $u=2$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{2,1,1}}{dt} &= 3fk_d I_3 + 3(1-f)k_d R_1^{3,1,1} - 2k_d R_1^{2,1,1} - k_p M R_1^{2,1,1} \\ &- \frac{k_{tc}}{V} R_1^{2,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} \right. \\ &+ \left. 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) + 2C_{trs} R_1^{2,2,1} - C_{trs} R_1^{2,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.17})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{2,1,1}}{dt} &= 3fk_d P_n^{3,0,1} + 3(1-f)k_d R_n^{3,1,1} - 2k_d R_n^{2,1,1} + k_p M(R_{(n-1)}^{2,1,1} - R_n^{2,1,1}) \\ &- \frac{k_{tc}}{V} R_n^{2,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \right. \\ &+ \left. 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2C_{trs} R_n^{2,2,1} \\ &- C_{trs} R_n^{2,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.18})$$

Para $u=1$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{1,1,1}}{dt} &= 2fk_d I_2 + 2(1-f)k_d R_1^{2,1,1} - k_d R_1^{1,1,1} - k_p M R_1^{1,1,1} - \\ &- \frac{k_{tc}}{V} R_1^{1,1,1} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} + 2C_{trs} R_1^{1,2,1} - C_{trs} R_1^{1,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.19})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_n^{1,1,1}}{dt} &= 2fk_d P_n^{2,0,1} + 2(1-f)k_d R_n^{2,1,1} - k_d R_n^{1,1,1} + k_p M(R_{(n-1)}^{1,1,1} - R_n^{1,1,1}) \\
&- \frac{k_{tc}}{V} R_n^{1,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} \right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,2,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2C_{trs} R_n^{1,2,1} \\
&- C_{trs} R_n^{1,1,1}
\end{aligned} \tag{B.3.20}$$

Para $u=0$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1^{0,1,1}}{dt} &= fk_d I_1 + (1-f)k_d R_1^{1,1,1} - k_p M R_1^{0,1,1} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{0,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\
&\left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) \\
&+ 2C_{trs} R_1^{0,2,1} - C_{trs} R_1^{0,1,1}
\end{aligned} \tag{B.3.21}$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_n^{1,1,1}}{dt} &= fk_d P_n^{1,0,1} + (1-f)k_d R_n^{1,1,1} + k_p M(R_{(n-1)}^{0,1,1} - R_n^{0,1,1}) - \frac{k_{tc}}{V} R_n^{0,1,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} \right. \\
&+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} \\
&\left. + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) + 2 \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,2,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + 2C_{trs} R_n^{0,2,1} - C_{trs} R_n^{0,1,1}
\end{aligned} \tag{B.3.22}$$

✓ $R_n^{u,2,2}$

Para $u=4$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned}
\frac{dR_1^{4,2,2}}{dt} &= 5fk_d R_1^{5,1,2} - 2k_p M R_1^{4,2,2} - \frac{k_{tc}}{V} R_1^{4,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} - \frac{k_{tr}}{V} R_1^{4,2,2} \\
&- 2C_{trs} R_1^{4,2,2}
\end{aligned} \tag{B.3.23}$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{4,2,2}}{dt} &= 5fk_d R_n^{5,1,2} + 2k_p M(R_{(n-1)}^{4,2,2} - R_n^{4,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{4,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ \frac{1}{2} 4\frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{2,2,1} - \frac{k_{t'}}{V} R_n^{4,2,2} - 2C_{trs} R_n^{4,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.24})$$

Para $u=3$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{3,2,2}}{dt} &= 4fk_d R_1^{4,1,2} - 2k_p M R_1^{3,2,2} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{3,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} - \frac{k_{t'}}{V} R_1^{3,2,2} \\ &- 2C_{trs} R_1^{3,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.25})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{3,2,2}}{dt} &= 4fk_d R_n^{4,1,2} + 2k_p M(R_{(n-1)}^{3,2,2} - R_n^{3,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{3,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 4\frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{1,2,1} - \frac{k_{t'}}{V} R_n^{3,2,2} - 2C_{trs} R_n^{3,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.26})$$

Para $u=2$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{2,2,2}}{dt} &= 3fk_d R_1^{3,1,2} - 2k_p M R_1^{2,2,2} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{2,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} - \frac{k_{t'}}{V} R_1^{2,2,2} \\ &- 2C_{trs} R_1^{2,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.27})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{2,2,2}}{dt} &= 3fk_d R_n^{3,1,2} + 2k_p M(R_{(n-1)}^{2,2,2} - R_n^{2,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{2,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 4\frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,2,1} R_{(m-n)}^{0,2,1} + \frac{1}{2} 4\frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,2,1} R_{(m-n)}^{1,2,1} - \frac{k_{t'}}{V} R_n^{2,2,2} - 2C_{trs} R_n^{2,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.28})$$

Para $u=1$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{1,2,2}}{dt} &= 2fk_d R_1^{2,1,2} - 2k_p M R_1^{1,2,2} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{1,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} - \frac{k_{t'}}{V} R_1^{1,2,2} - 2C_{trs} R_1^{1,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.29})$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{1,2,2}}{dt} &= 2fk_d R_n^{2,1,2} + 2k_p M(R_{(n-1)}^{1,2,2} - R_n^{1,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{1,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ 4\frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,2,1} R_{(m-n)}^{0,2,1} - \frac{k_{tr}}{V} R_n^{1,2,2} - 2C_{trs} R_n^{1,2,2} \end{aligned} \quad (B.3.30)$$

Para $u=0$,

Para $n = 1$:

$$\frac{dR_1^{0,2,2}}{dt} = fk_d R_1^{1,1,2} - 2k_p M R_1^{0,2,2} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{0,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} - \frac{k_{tr}}{V} R_1^{0,2,2} - 2C_{trs} R_1^{0,2,2} \quad (B.3.31)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{0,2,2}}{dt} &= fk_d R_n^{1,1,2} + 2k_p M(R_{(n-1)}^{0,2,2} - R_n^{0,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{0,2,2} \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \\ &+ \frac{1}{2} 4\frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,2,1} R_{(m-n)}^{0,2,1} - \frac{k_{tr}}{V} R_n^{0,2,2} - 2C_{trs} R_n^{0,2,2} \end{aligned} \quad (B.3.32)$$

$$\checkmark R_n^{u,2,1}$$

Para $u=2$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{2,2,1}}{dt} &= 3fk_d R_1^{3,1,1} - 2k_p M R_1^{2,2,1} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{2,2,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) \\ &- \frac{k_{tr}}{V} R_1^{2,2,1} - 2C_{trs} R_1^{2,2,1} \end{aligned} \quad (B.3.33)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{2,2,1}}{dt} &= 3fk_d R_n^{3,1,1} + 2k_p M(R_{(n-1)}^{2,2,1} - R_n^{2,2,1}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{2,2,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) \\ &- \frac{k_{tr}}{V} R_n^{2,2,1} - 2C_{trs} R_n^{2,2,1} \end{aligned} \quad (B.3.34)$$

Para $u=1$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{1,2,1}}{dt} &= 2fk_d R_1^{2,1,1} - 2k_p M R_1^{1,2,1} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{1,2,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \left. \right) \\ &- \frac{k_{t'}}{V} R_1^{1,2,1} - 2C_{trs} R_1^{1,2,1} \end{aligned} \quad (B.3.35)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{1,2,1}}{dt} &= 2fk_d R_n^{2,1,1} + 2k_p M (R_{(n-1)}^{1,2,1} - R_n^{1,2,1}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{1,2,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} \right. \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} \\ &+ \left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) - \frac{k_{t'}}{V} R_n^{1,2,1} - 2C_{trs} R_n^{1,2,1} \end{aligned} \quad (B.3.36)$$

Para $u=0$,

Para $n = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_1^{0,2,1}}{dt} &= fk_d R_1^{1,1,1} - 2k_p M R_1^{0,2,1} - 2\frac{k_{tc}}{V} R_1^{0,2,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} \right. \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \left. \right) \\ &- \frac{k_{t'}}{V} R_1^{0,2,1} - 2C_{trs} R_1^{0,2,1} \end{aligned} \quad (B.3.37)$$

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dR_n^{0,2,1}}{dt} &= fk_d R_n^{1,1,1} + 2k_p M (R_{(n-1)}^{0,2,1} - R_n^{0,2,1}) - 2\frac{k_{tc}}{V} R_n^{0,2,1} \left(\sum_{m=1}^{\infty} R_m^{3,1,1} \right. \\ &+ 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{2,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{1,1,1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,2,1} + \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,1} \\ &+ \left. \sum_{m=1}^{\infty} R_m^{0,1,0} \right) - \frac{k_{t'}}{V} R_n^{0,2,1} - 2C_{trs} R_n^{0,2,1} \end{aligned} \quad (B.3.38)$$

- Balanço para as cadeias mortas /dormentes:

$$\checkmark P_n^{0,0,0}$$

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{0,0,0}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,1,0} R_{(m-n)}^{0,1,0} + C_{trs} R_n^{0,1,0} \quad (\text{B.3.39})$$

$$\checkmark P_n^{u,0,2}$$

Para $u=6$,

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{6,0,2}}{dt} = -6k_d P_n^{6,0,2} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{3,1,1} \quad (\text{B.3.40})$$

Para $u=5$,

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n^{5,0,2}}{dt} &= 6(1-f)k_d P_n^{6,0,2} - 5k_d P_n^{5,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{5,1,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} \\ &+ \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{2,1,1} + C_{trs} R_n^{5,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.41})$$

Para $u=4$,

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n^{4,0,2}}{dt} &= 5(1-f)k_d P_n^{5,0,2} - 4k_d P_n^{4,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{4,1,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} \\ &+ \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{1,1,1} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,1} R_{(m-n)}^{2,1,1} + \frac{k_{tr}}{V} R_n^{4,2,2} + C_{trs} R_n^{4,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.42})$$

Para $u=3$,

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{3,0,2}}{dt} = 4(1-f)k_d P_n^{4,0,2} - 3k_d P_n^{3,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,2} R_{(m-n)}^{0,1,0}$$

$$+ \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,1} R_{(m-n)}^{1,1,1} + \frac{k_{t'}}{V} R_n^{3,2,2} + C_{trs} R_n^{3,1,2} \quad (\text{B.3.43})$$

Para $u=2$,

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n^{2,0,2}}{dt} &= 3(1-f)k_d P_n^{3,0,2} - 2k_d P_n^{2,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} \\ &+ \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,1,1} R_{(m-n)}^{1,1,1} + \frac{k_{t'}}{V} R_n^{2,2,2} + C_{trs} R_n^{2,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.44})$$

Para $u=1$,

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n^{1,0,2}}{dt} &= 2(1-f)k_d P_n^{2,0,2} - k_d P_n^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,1,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} \\ &+ \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} + \frac{k_{t'}}{V} R_n^{1,2,2} + C_{trs} R_n^{1,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.45})$$

Para $u=0$,

Para $n \geq 2$:

$$\begin{aligned} \frac{dP_n^{0,0,2}}{dt} &= (1-f)k_d P_n^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,1,2} R_{(m-n)}^{0,1,0} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,1} \\ &+ \frac{k_{t'}}{V} R_n^{0,2,2} + C_{trs} R_n^{0,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.46})$$

✓ $P_n^{u,0,1}$

Para $u=3$,

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{3,0,1}}{dt} = -3k_d P_n^{3,0,1} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{3,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + C_{trs} R_n^{3,1,1} \quad (\text{B.3.47})$$

Para $u=2$,

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{2,0,1}}{dt} = 3(1-f)k_d P_n^{3,0,1} - 2k_d P_n^{2,0,1} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{2,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + \frac{k_{t'} }{V} R_n^{2,2,1} + C_{trs} R_n^{2,1,1} \quad (\text{B.3.48})$$

Para $u=1$,

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{1,0,1}}{dt} = 2(1-f)k_d P_n^{2,0,1} - k_d P_n^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{1,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + \frac{k_{t'} }{V} R_n^{1,2,1} + C_{trs} R_n^{1,1,1} \quad (\text{B.3.49})$$

Para $u=0$,

Para $n \geq 2$:

$$\frac{dP_n^{0,0,1}}{dt} = (1-f)k_d P_n^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V} \sum_{n=1}^{m-1} R_n^{0,1,1} R_{(m-n)}^{0,1,0} + \frac{k_{t'} }{V} R_n^{0,2,1} + C_{trs} R_n^{0,1,1} \quad (\text{B.3.50})$$

Aplicando o procedimento e as propriedades do somatório de convolução já descritos em B.1 e B.2 e utilizando as equações (B.1.6), (B.1.8), (B.1.9), (B.1.10) e (B.1.18), obtemos as equações de momento de ordem k para os radicais e para as cadeias mortas/dormentes:

$$\checkmark R_n^{0,1,0}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{0,1,0}}{dt} &= k_{p'} MR_{in}^{0,1,0} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{0,1,0} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,2}) \\ &+ C_{trs} (\lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,2}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.51})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{0,1,0}}{dt} &= k_{p'} MR_{in}^{0,1,0} + k_p M \lambda_0^{0,1,0} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{0,1,0} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,2}) \\ &- C_{trs} \lambda_1^{0,1,0} + C_{trs} (\lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,2} + \lambda_0^{0,1,0}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.52})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{0,1,0}}{dt} &= k_{p'} MR_{in}^{0,1,0} + k_p M (2\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{0,1,0}) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{0,1,0} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,2}) \\ &- C_{trs} \lambda_2^{0,1,0} + C_{trs} (\lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1} + \lambda_{0T}^{1,2} + 2\lambda_{0T}^{2,2} + \lambda_0^{0,1,0}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.53})$$

✓ $R_n^{u,1,2}$

Para $u=5$,

$$\frac{d\lambda_0^{5,1,2}}{dt} = 6fk_d\mu_0^{6,0,2} - 5k_d\lambda_0^{5,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{5,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_0^{5,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,1}\lambda_0^{2,2,1} \quad (\text{B.3.54})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{5,1,2}}{dt} &= 6fk_d\mu_1^{6,0,2} - 5k_d\lambda_1^{5,1,2} + k_pM\lambda_0^{5,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{5,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_1^{5,1,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{3,1,1}\lambda_0^{2,2,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_1^{2,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.55})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{5,1,2}}{dt} &= 6fk_d\mu_2^{6,0,2} - 5k_d\lambda_2^{5,1,2} + k_pM(2\lambda_1^{5,1,2} + \lambda_0^{5,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{5,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_2^{5,1,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{3,1,1}\lambda_0^{2,2,1} + 2\lambda_1^{3,1,1}\lambda_1^{2,2,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_2^{2,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.56})$$

Para $u=4$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{4,1,2}}{dt} &= 5fk_d\mu_0^{5,0,2} - 4k_d\lambda_0^{4,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{4,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_0^{4,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,1}\lambda_0^{1,2,1} \\ &+ 5(1-f)k_d\lambda_0^{5,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{4,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs}\lambda_0^{4,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,1,1}\lambda_0^{2,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.57})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{4,1,2}}{dt} &= 5fk_d\mu_1^{5,0,2} - 4k_d\lambda_1^{4,1,2} + k_pM\lambda_1^{4,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{4,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_1^{4,1,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{3,1,1}\lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_1^{1,2,1}) + 5(1-f)k_d\lambda_1^{5,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{4,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{4,2,2}\lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ 2C_{trs}\lambda_1^{4,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{2,1,1}\lambda_0^{2,2,1} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_1^{2,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.58})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{4,1,2}}{dt} &= 5fk_d\mu_2^{5,0,2} - 4k_d\lambda_2^{4,1,2} + k_pM(2\lambda_1^{4,1,2} + \lambda_0^{4,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{4,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_2^{4,1,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{3,1,1}\lambda_0^{1,2,1} + 2\lambda_1^{3,1,1}\lambda_1^{1,2,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_2^{1,2,1}) + 5(1-f)k_d\lambda_2^{5,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{4,2,2}\lambda_0^{0,1,0} \\ &+ 2\lambda_1^{4,2,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{4,2,2}\lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_2^{4,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{2,1,1}\lambda_0^{2,2,1} + 2\lambda_1^{2,1,1}\lambda_1^{2,2,1} \\ &+ \lambda_0^{2,1,1}\lambda_2^{2,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.59})$$

Para $u=3$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{3,1,2}}{dt} &= 4fk_d\mu_0^{4,0,2} - 3k_d\lambda_0^{3,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_0^{3,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,1}\lambda_0^{0,2,1} \\ &+ 4(1-f)k_d\lambda_0^{4,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs}\lambda_0^{3,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,1}\lambda_0^{2,2,1} \end{aligned}$$

$$+2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,1,1} \lambda_0^{1,2,1} \quad (\text{B.3.60})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{3,1,2}}{dt} &= 4fk_d\mu_1^{4,0,2} - 3k_d\lambda_1^{3,1,2} + k_p M \lambda_0^{3,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{3,1,2} \lambda_0^{0,1,0} - C_{trs} \lambda_1^{3,1,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{3,1,1} \lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{3,1,1} \lambda_1^{0,2,1}) + 4(1-f)k_d\lambda_1^{4,1,2} + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{3,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{3,2,2} \lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ 2C_{trs} \lambda_1^{3,2,2} + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{1,1,1} \lambda_0^{2,2,1} + \lambda_0^{1,1,1} \lambda_1^{2,2,1}) + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{2,1,1} \lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{2,1,1} \lambda_1^{1,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.61})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{3,1,2}}{dt} &= 4fk_d\mu_2^{4,0,2} - 3k_d\lambda_2^{3,1,2} + k_p M (2\lambda_1^{3,1,2} + \lambda_0^{3,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{3,1,2} \lambda_0^{0,1,0} - C_{trs} \lambda_2^{3,1,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{3,1,1} \lambda_0^{0,2,1} + 2\lambda_1^{3,1,1} \lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{3,1,1} \lambda_2^{0,2,1}) + 4(1-f)k_d\lambda_2^{4,1,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{3,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{3,2,2} \lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{3,2,2} \lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs} \lambda_2^{3,2,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{1,1,1} \lambda_0^{2,2,1} + 2\lambda_1^{1,1,1} \lambda_1^{2,2,1} + \lambda_0^{1,1,1} \lambda_2^{2,2,1}) + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{2,1,1} \lambda_0^{1,2,1} + 2\lambda_1^{2,1,1} \lambda_1^{1,2,1} \\ &+ \lambda_0^{2,1,1} \lambda_2^{1,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.62})$$

Para u=2,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{2,1,2}}{dt} &= 3fk_d\mu_0^{3,0,2} - 2k_d\lambda_0^{2,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,1,2} \lambda_0^{0,1,0} - C_{trs} \lambda_0^{2,1,2} + 3(1-f)k_d\lambda_0^{3,1,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs} \lambda_0^{2,2,2} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{0,1,1} \lambda_0^{2,2,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{1,1,1} \lambda_0^{1,2,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,1,1} \lambda_0^{0,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.63})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{2,1,2}}{dt} &= 3fk_d\mu_1^{3,0,2} - 2k_d\lambda_1^{2,1,2} + k_p M \lambda_0^{2,1,2} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{2,1,2} \lambda_0^{0,1,0} - C_{trs} \lambda_1^{2,1,2} \\ &+ 3(1-f)k_d\lambda_1^{3,1,2} + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{2,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{2,2,2} \lambda_1^{0,1,0}) + 2C_{trs} \lambda_1^{2,2,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{0,1,1} \lambda_0^{2,2,1} + \lambda_0^{0,1,1} \lambda_1^{2,2,1}) + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{1,1,1} \lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{1,1,1} \lambda_1^{1,2,1}) + \\ &2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{2,1,1} \lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{2,1,1} \lambda_1^{0,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.64})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{2,1,2}}{dt} &= 3fk_d\mu_2^{3,0,2} - 2k_d\lambda_2^{2,1,2} + k_p M (2\lambda_1^{2,1,2} + \lambda_0^{2,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{2,1,2} \lambda_0^{0,1,0} - C_{trs} \lambda_2^{2,1,2} \\ &+ 3(1-f)k_d\lambda_2^{3,1,2} + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{2,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{2,2,2} \lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{2,2,2} \lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs} \lambda_2^{2,2,2} \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{0,1,1} \lambda_0^{2,2,1} + 2\lambda_1^{0,1,1} \lambda_1^{2,2,1} + \lambda_0^{0,1,1} \lambda_2^{2,2,1}) + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{1,1,1} \lambda_0^{1,2,1} + 2\lambda_1^{1,1,1} \lambda_1^{1,2,1} \end{aligned}$$

$$+2\lambda_0^{1,1,1}\lambda_2^{1,2,1}) + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{2,1,1}\lambda_0^{0,2,1} + 2\lambda_1^{2,1,1}\lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_2^{0,2,1}) \quad (\text{B.3.65})$$

Para $u=1$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{1,1,2}}{dt} &= 2fk_d\mu_0^{2,0,2} - k_d\lambda_0^{1,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_0^{1,1,2} + 2(1-f)k_d\lambda_0^{2,1,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs}\lambda_0^{1,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,1}\lambda_0^{1,2,1} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,1}\lambda_0^{0,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.66})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{1,1,2}}{dt} &= 2fk_d\mu_1^{2,0,2} - k_d\lambda_1^{1,1,2} + k_pM\lambda_0^{1,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{1,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_1^{1,1,2} \\ &+ 2(1-f)k_d\lambda_1^{2,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{1,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{1,2,2}\lambda_1^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_1^{1,2,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{0,1,1}\lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{0,1,1}\lambda_1^{1,2,1}) + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{1,1,1}\lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{1,1,1}\lambda_1^{0,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.67})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{1,1,2}}{dt} &= 2fk_d\mu_2^{2,0,2} - k_d\lambda_2^{1,1,2} + k_pM(2\lambda_1^{1,1,2} + \lambda_0^{1,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{1,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_2^{1,1,2} \\ &+ 2(1-f)k_d\lambda_2^{2,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{1,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{1,2,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{1,2,2}\lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_2^{1,2,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,1,1}\lambda_0^{1,2,1} + 2\lambda_1^{0,1,1}\lambda_1^{1,2,1} + \lambda_0^{0,1,1}\lambda_2^{1,2,1}) + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{1,1,1}\lambda_0^{0,2,1} \\ &+ 2\lambda_1^{1,1,1}\lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{1,1,1}\lambda_2^{0,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.68})$$

Para $u=0$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{0,1,2}}{dt} &= fk_d\mu_0^{1,0,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_0^{0,1,2} + (1-f)k_d\lambda_0^{1,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,2,2}\lambda_0^{0,1,0} \\ &+ 2C_{trs}\lambda_0^{0,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,1}\lambda_0^{0,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.69})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{0,1,2}}{dt} &= fk_d\mu_1^{1,0,2} + k_pM\lambda_0^{0,1,2} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{0,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_1^{0,1,2} + (1-f)k_d\lambda_1^{1,1,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{0,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{0,2,2}\lambda_1^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_1^{0,2,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{0,1,1}\lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{0,1,1}\lambda_1^{0,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.70})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{0,1,2}}{dt} &= fk_d\mu_2^{1,0,2} + k_pM(2\lambda_1^{0,1,2} + \lambda_0^{0,1,2}) - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{0,1,2}\lambda_0^{0,1,0} - C_{trs}\lambda_2^{0,1,2} \\ &+ (1-f)k_d\lambda_2^{1,1,2} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{0,2,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{0,2,2}\lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_2^{0,2,2} \\ &+ 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,1,1}\lambda_0^{0,2,1} + 2\lambda_1^{0,1,1}\lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{0,1,1}\lambda_2^{0,2,1}) \end{aligned} \quad (\text{B.3.71})$$

✓ $R_n^{u,1,1}$

Para $u=3$,

$$\frac{d\lambda_0^{3,1,1}}{dt} = 4fk_d I_4 - 3k_d \lambda_0^{3,1,1} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{3,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs} \lambda_0^{3,1,1} \quad (\text{B.3.72})$$

$$\frac{d\lambda_1^{3,1,1}}{dt} = 4fk_d I_4 - 3k_d \lambda_1^{3,1,1} + k_p M \lambda_0^{3,1,1} - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{3,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs} \lambda_1^{3,1,1} \quad (\text{B.3.73})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{3,1,1}}{dt} &= 4fk_d I_4 - 3k_d \lambda_2^{3,1,1} + k_p M (2\lambda_1^{3,1,1} + \lambda_0^{3,1,1}) - \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{3,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) \\ &- C_{trs} \lambda_2^{3,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.74})$$

Para $u=2$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{2,1,1}}{dt} &= 3fk_d I_3 + 3fk_d \mu_0^{3,0,1} + 3(1-f)k_d \lambda_0^{3,1,1} - 2k_d \lambda_0^{2,1,1} \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs} \lambda_0^{2,1,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,2,1} \lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs} \lambda_0^{2,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.75})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{2,1,1}}{dt} &= 3fk_d I_3 + 3fk_d \mu_1^{3,0,1} + 3(1-f)k_d \lambda_1^{3,1,1} - 2k_d \lambda_1^{2,1,1} + k_p M \lambda_0^{2,1,1} \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{2,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs} \lambda_1^{2,1,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{2,2,1} \lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{2,2,1} \lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ 2C_{trs} \lambda_1^{2,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.76})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{2,1,1}}{dt} &= 3fk_d I_3 + 3fk_d \mu_2^{3,0,1} + 3(1-f)k_d \lambda_2^{3,1,1} - 2k_d \lambda_2^{2,1,1} + k_p M (2\lambda_1^{2,1,1} + \lambda_0^{2,1,1}) \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{2,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs} \lambda_2^{2,1,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{2,2,1} \lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{2,2,1} \lambda_1^{0,1,0} \\ &+ \lambda_0^{2,2,1} \lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs} \lambda_2^{2,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.77})$$

Para $u=1$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{1,1,1}}{dt} &= 2fk_d I_2 + 2fk_d \mu_0^{2,0,1} + 2(1-f)k_d \lambda_0^{2,1,1} - k_d \lambda_0^{1,1,1} \\ &- \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{1,1,1} (\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs} \lambda_0^{1,1,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{1,2,1} \lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs} \lambda_0^{1,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.78})$$

$$\frac{d\lambda_1^{1,1,1}}{dt} = 2fk_d I_2 + 2fk_d \mu_1^{2,0,1} + 2(1-f)k_d \lambda_1^{2,1,1} - k_d \lambda_1^{1,1,1} + k_p M \lambda_0^{1,1,1}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{1,1,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs}\lambda_1^{1,1,1} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{1,2,1}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{1,2,1}\lambda_1^{0,1,0}) \\
& + 2C_{trs}\lambda_1^{1,2,1}
\end{aligned} \tag{B.3.79}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2^{1,1,1}}{dt} &= 2fk_d I_2 + 2fk_d \mu_2^{2,0,1} + 2(1-f)k_d \lambda_2^{2,1,1} - k_d \lambda_2^{1,1,1} + k_p M(2\lambda_1^{1,1,1} + \lambda_0^{1,1,1}) \\
& -\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{1,1,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs}\lambda_2^{1,1,1} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{1,2,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{1,2,1}\lambda_1^{0,1,0} \\
& + \lambda_0^{1,2,1}\lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_2^{1,2,1}
\end{aligned} \tag{B.3.80}$$

Para $u=0$,

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_0^{0,1,1}}{dt} &= fk_d I_1 + fk_d \mu_0^{1,0,1} + (1-f)k_d \lambda_0^{1,1,1} - \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) \\
& - C_{trs}\lambda_0^{0,1,1} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,2,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2C_{trs}\lambda_0^{0,2,1}
\end{aligned} \tag{B.3.81}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_1^{0,1,1}}{dt} &= fk_d I_1 + fk_d \mu_1^{1,0,1} + (1-f)k_d \lambda_1^{1,1,1} + k_p M \lambda_0^{0,1,1} \\
& -\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{0,1,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs}\lambda_1^{0,1,1} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{0,2,1}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{0,2,1}\lambda_1^{0,1,0}) \\
& + 2C_{trs}\lambda_1^{0,2,1}
\end{aligned} \tag{B.3.82}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_2^{0,1,1}}{dt} &= fk_d I_1 + fk_d \mu_2^{1,0,1} + (1-f)k_d \lambda_2^{1,1,1} + k_p M(2\lambda_1^{0,1,1} + \lambda_0^{0,1,1}) \\
& -\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{0,1,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - C_{trs}\lambda_2^{0,1,1} + 2\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,2,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{0,2,1}\lambda_1^{0,1,0} \\
& + \lambda_0^{0,2,1}\lambda_2^{0,1,0}) + 2C_{trs}\lambda_2^{0,2,1}
\end{aligned} \tag{B.3.83}$$

✓ $R_n^{u,2,2}$

Para $u=4$,

$$\frac{d\lambda_0^{4,2,2}}{dt} = 5fk_d \lambda_0^{5,1,2} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{4,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,2,1}\lambda_0^{2,2,1} - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{4,2,2} - 2C_{trs}\lambda_0^{4,2,2} \tag{B.3.84}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\lambda_1^{4,2,2}}{dt} &= 5fk_d \lambda_1^{5,1,2} + 2k_p M \lambda_0^{4,2,2} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{4,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\frac{k_{tc}}{V}(2\lambda_1^{2,2,1}\lambda_0^{2,2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{4,2,2} \\
& - 2C_{trs}\lambda_1^{4,2,2}
\end{aligned} \tag{B.3.85}$$

$$\frac{d\lambda_2^{4,2,2}}{dt} = 5fk_d \lambda_2^{5,1,2} + 2k_p M(2\lambda_1^{4,2,2} + \lambda_0^{4,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{4,2,2}\lambda_0^{0,1,0} +$$

$$2 \frac{k_{tc}}{V} 2(\lambda_2^{2,2,1} \lambda_0^{2,2,1} + (\lambda_1^{2,2,1})^2) - \frac{k_{t'}}{V} \lambda_2^{4,2,2} - 2C_{trs} \lambda_2^{4,2,2} \quad (\text{B.3.86})$$

Para $u=3$,

$$\frac{d\lambda_0^{3,2,2}}{dt} = 4fk_d \lambda_0^{4,1,2} - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{3,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 4 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,2,1} \lambda_0^{1,2,1} - \frac{k_{t'}}{V} \lambda_0^{3,2,2} - 2C_{trs} \lambda_0^{3,2,2} \quad (\text{B.3.87})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{3,2,2}}{dt} &= 4fk_d \lambda_1^{4,1,2} + 2k_p M \lambda_0^{3,2,2} - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{3,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 4 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{2,2,1} \lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{2,2,1} \lambda_1^{1,2,1}) \\ &- \frac{k_{t'}}{V} \lambda_1^{3,2,2} - 2C_{trs} \lambda_1^{3,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.88})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{3,2,2}}{dt} &= 4fk_d \lambda_2^{4,1,2} + 2k_p M (2\lambda_1^{3,2,2} + \lambda_0^{3,2,2}) - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{3,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + \\ &4 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{2,2,1} \lambda_0^{1,2,1} + 2\lambda_1^{2,2,1} \lambda_1^{1,2,1} + \lambda_0^{2,2,1} \lambda_2^{1,2,1}) - \frac{k_{t'}}{V} \lambda_2^{3,2,2} - 2C_{trs} \lambda_2^{3,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.89})$$

Para $u=2$,

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_0^{2,2,2}}{dt} &= 3fk_d \lambda_0^{3,1,2} - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 4 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,2,1} \lambda_0^{0,2,1} + 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{1,2,1} \lambda_0^{1,2,1} - \frac{k_{t'}}{V} \lambda_0^{2,2,2} \\ &- 2C_{trs} \lambda_0^{2,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.90})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{2,2,2}}{dt} &= 3fk_d \lambda_1^{3,1,2} + 2k_p M \lambda_0^{2,2,2} - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{2,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 4 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{2,2,1} \lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{2,2,1} \lambda_1^{0,2,1}) \\ &+ 2 \frac{k_{tc}}{V} (2\lambda_1^{1,2,1} \lambda_0^{1,2,1}) - \frac{k_{t'}}{V} \lambda_1^{2,2,2} - 2C_{trs} \lambda_1^{2,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.91})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{2,2,2}}{dt} &= 3fk_d \lambda_2^{3,1,2} + 2k_p M (2\lambda_1^{2,2,2} + \lambda_0^{2,2,2}) - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_2^{2,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + \\ &4 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{0,2,1} \lambda_0^{2,2,1} + 2\lambda_1^{2,2,1} \lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{0,2,1} \lambda_2^{2,2,1}) + 2 \frac{k_{tc}}{V} 2(\lambda_2^{1,2,1} \lambda_0^{1,2,1} + (\lambda_1^{1,2,1})^2) \\ &- \frac{k_{t'}}{V} \lambda_2^{2,2,2} - 2C_{trs} \lambda_2^{2,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.92})$$

Para $u=1$,

$$\frac{d\lambda_0^{1,2,2}}{dt} = 2fk_d \lambda_0^{2,1,2} - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{1,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 4 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{1,2,1} \lambda_0^{0,2,1} - \frac{k_{t'}}{V} \lambda_0^{1,2,2} - 2C_{trs} \lambda_0^{1,2,2} \quad (\text{B.3.93})$$

$$\frac{d\lambda_1^{1,2,2}}{dt} = 2fk_d \lambda_1^{2,1,2} + 2k_p M \lambda_0^{1,2,2} - 2 \frac{k_{tc}}{V} \lambda_1^{1,2,2} \lambda_0^{0,1,0} + 4 \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{1,2,1} \lambda_0^{0,2,1} + \lambda_0^{1,2,1} \lambda_1^{0,2,1})$$

$$-\frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{1,2,2} - 2C_{trs}\lambda_1^{1,2,2} \quad (\text{B.3.94})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{2,2,2}}{dt} &= 2fk_d\lambda_2^{2,1,2} + 2k_pM(2\lambda_1^{1,2,2} + \lambda_0^{1,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{1,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + \\ &4\frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,2,1}\lambda_0^{1,2,1} + 2\lambda_1^{1,2,1}\lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{0,2,1}\lambda_2^{1,2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{1,2,2} - 2C_{trs}\lambda_2^{1,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.95})$$

Para $u=0$,

$$\frac{d\lambda_0^{0,2,2}}{dt} = fk_d\lambda_0^{1,1,2} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,2,1}\lambda_0^{0,2,1} - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{0,2,2} - 2C_{trs}\lambda_0^{0,2,2} \quad (\text{B.3.96})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{0,2,2}}{dt} &= fk_d\lambda_1^{1,1,2} + 2k_pM\lambda_0^{0,2,2} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{0,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\frac{k_{tc}}{V}(2\lambda_1^{0,2,1}\lambda_0^{0,2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{0,2,2} \\ &- 2C_{trs}\lambda_1^{0,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.97})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{0,2,2}}{dt} &= fk_d\lambda_2^{1,1,2} + 2k_pM(2\lambda_1^{0,2,2} + \lambda_0^{0,2,2}) - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{0,2,2}\lambda_0^{0,1,0} + \\ &2\frac{k_{tc}}{V}2(\lambda_2^{0,2,1}\lambda_0^{0,2,1} + (\lambda_1^{0,2,1})^2) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{0,2,2} - 2C_{trs}\lambda_2^{0,2,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.98})$$

✓ $R_n^{u,2,1}$

Para $u=2$,

$$\frac{d\lambda_0^{2,2,1}}{dt} = 3fk_d\lambda_0^{3,1,1} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{2,2,1} - 2C_{trs}\lambda_0^{2,2,1} \quad (\text{B.3.99})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{2,2,1}}{dt} &= 3fk_d\lambda_1^{3,1,1} + 2k_pM\lambda_0^{2,2,1} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{2,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{2,2,1} \\ &- 2C_{trs}\lambda_1^{2,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.100})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{2,2,1}}{dt} &= 3fk_d\lambda_2^{3,1,1} + 2k_pM(2\lambda_1^{2,2,1} + \lambda_0^{2,2,1}) - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{2,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) \\ &- \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{2,2,1} - 2C_{trs}\lambda_2^{2,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.101})$$

Para $u=1$,

$$\frac{d\lambda_0^{1,2,1}}{dt} = 2fk_d\lambda_0^{2,1,1} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{1,2,1} - 2C_{trs}\lambda_0^{1,2,1} \quad (\text{B.3.102})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{1,2,1}}{dt} &= 2fk_d\lambda_1^{2,1,1} + 2k_pM\lambda_0^{1,2,1} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{1,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{1,2,1} \\ &- 2C_{trs}\lambda_1^{1,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.103})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{1,2,1}}{dt} &= 2fk_d\lambda_2^{2,1,1} + 2k_pM(2\lambda_1^{1,2,1} + \lambda_0^{1,2,1}) - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{1,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) \\ &- \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{1,2,1} - 2C_{trs}\lambda_2^{1,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.104})$$

Para $u=0$,

$$\frac{d\lambda_0^{0,2,1}}{dt} = fk_d\lambda_0^{1,1,1} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{0,2,1} - 2C_{trs}\lambda_0^{0,2,1} \quad (\text{B.3.105})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_1^{0,2,1}}{dt} &= fk_d\lambda_1^{1,1,1} + 2k_pM\lambda_0^{0,2,1} - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_1^{0,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) - \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{0,2,1} \\ &- 2C_{trs}\lambda_1^{0,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.106})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_2^{0,2,1}}{dt} &= fk_d\lambda_2^{1,1,1} + 2k_pM(2\lambda_1^{0,2,1} + \lambda_0^{0,2,1}) - 2\frac{k_{tc}}{V}\lambda_2^{0,2,1}(\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_{0T}^{1,1} + 2\lambda_{0T}^{2,1}) \\ &- \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{0,2,1} - 2C_{trs}\lambda_2^{0,2,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.107})$$

Sendo,

$$\lambda_{0T}^{1,2} = \lambda_0^{5,1,2} + \lambda_0^{4,1,2} + \lambda_0^{3,1,2} + \lambda_0^{2,1,2} + \lambda_0^{1,1,2} + \lambda_0^{0,1,2} \quad (\text{B.3.108})$$

$$\lambda_{0T}^{1,1} = \lambda_0^{3,1,1} + \lambda_0^{2,1,1} + \lambda_0^{1,1,1} + \lambda_0^{0,1,1} \quad (\text{B.3.109})$$

$$\lambda_{0T}^{2,2} = \lambda_0^{4,2,2} + \lambda_0^{3,2,2} + \lambda_0^{2,2,2} + \lambda_0^{1,2,2} + \lambda_0^{0,2,2} \quad (\text{B.3.110})$$

$$\lambda_{0T}^{2,1} = \lambda_0^{2,2,1} + \lambda_0^{1,2,1} + \lambda_0^{0,2,1} \quad (\text{B.3.111})$$

- Balanço para as cadeias mortas /dormentes:

$$\checkmark P_n^{0,0,0}$$

$$\frac{d\mu_0^{0,0,0}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{0,1,0} \lambda_0^{0,1,0} + C_{trs} \lambda_0^{0,1,0} \quad (\text{B.3.112})$$

$$\frac{d\mu_1^{0,0,0}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} (2\lambda_1^{0,1,0} \lambda_0^{0,1,0}) + C_{trs} \lambda_1^{0,1,0} \quad (\text{B.3.113})$$

$$\frac{d\mu_2^{0,0,0}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} 2(\lambda_2^{0,1,0} \lambda_0^{0,1,0} + (\lambda_1^{0,1,0})^2) + C_{trs} \lambda_2^{0,1,0} \quad (\text{B.3.114})$$

$$\checkmark P_n^{u,0,2}$$

Para $u=6$,

$$\frac{d\mu_0^{6,0,2}}{dt} = -6k_d \mu_0^{6,0,2} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{3,1,1} \lambda_0^{3,1,1} \quad (\text{B.3.115})$$

$$\frac{d\mu_1^{6,0,2}}{dt} = -6k_d \mu_1^{6,0,2} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} 2\lambda_1^{3,1,1} \lambda_0^{3,1,1} \quad (\text{B.3.116})$$

$$\frac{d\mu_2^{6,0,2}}{dt} = -6k_d \mu_2^{6,0,2} + \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} 2(\lambda_2^{3,1,1} \lambda_0^{3,1,1} + (\lambda_1^{3,1,1})^2) \quad (\text{B.3.117})$$

Para $u=5$,

$$\frac{d\mu_0^{5,0,2}}{dt} = 6(1-f)k_d \mu_0^{6,0,2} - 5k_d \mu_0^{5,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{5,1,2} \lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{3,1,1} \lambda_0^{2,1,1} + C_{trs} \lambda_0^{5,1,2} \quad (\text{B.3.118})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{5,0,2}}{dt} &= 6(1-f)k_d \mu_1^{6,0,2} - 5k_d \mu_1^{5,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{5,1,2} \lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{5,1,2} \lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_1^{3,1,1} \lambda_0^{2,1,1} + \lambda_0^{3,1,1} \lambda_1^{2,1,1}) + C_{trs} \lambda_1^{5,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.119})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{5,0,2}}{dt} &= 6(1-f)k_d \mu_2^{6,0,2} - 5k_d \mu_2^{5,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{5,1,2} \lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{5,1,2} \lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{5,1,2} \lambda_2^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V} (\lambda_2^{3,1,1} \lambda_0^{2,1,1} + 2\lambda_1^{3,1,1} \lambda_1^{2,1,1} + \lambda_0^{3,1,1} \lambda_2^{2,1,1}) + C_{trs} \lambda_2^{5,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.120})$$

Para $u=4$,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^{4,0,2}}{dt} &= 5(1-f)k_d \mu_0^{5,0,2} - 4k_d \mu_0^{4,0,2} + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{4,1,2} \lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{3,1,1} \lambda_0^{1,1,1} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{k_{tc}}{V} \lambda_0^{2,1,1} \lambda_0^{2,1,1} + \frac{k_{tr}}{V} \lambda_0^{4,2,2} + C_{trs} \lambda_0^{4,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.121})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{4,0,2}}{dt} &= 5(1-f)k_d\mu_1^{5,0,2} - 4k_d\mu_1^{4,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{4,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{4,1,2}\lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{3,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_1^{1,1,1}) + \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}2\lambda_1^{2,1,1}\lambda_0^{2,1,1} + \frac{k_{tr}}{V}\lambda_1^{4,2,2} + C_{trs}\lambda_1^{4,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.122})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{4,0,2}}{dt} &= 5(1-f)k_d\mu_2^{5,0,2} - 4k_d\mu_2^{4,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{4,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{4,1,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{4,1,2}\lambda_2^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{3,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + 2\lambda_1^{3,1,1}\lambda_1^{1,1,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_2^{1,1,1}) + \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}2(\lambda_2^{2,1,1}\lambda_0^{2,1,1} + (\lambda_1^{2,1,1})^2) \\ &+ \frac{k_{tr}}{V}\lambda_2^{4,2,2} + C_{trs}\lambda_2^{4,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.123})$$

Para $u=3$,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^{3,0,2}}{dt} &= 4(1-f)k_d\mu_0^{4,0,2} - 3k_d\mu_0^{3,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,1}\lambda_0^{0,1,1} \\ &+ \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + \frac{k_{tr}}{V}\lambda_0^{3,2,2} + C_{trs}\lambda_0^{3,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.124})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{3,0,2}}{dt} &= 4(1-f)k_d\mu_1^{4,0,2} - 3k_d\mu_1^{3,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{3,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{3,1,2}\lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{3,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_1^{0,1,1}) + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{2,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_1^{1,1,1}) + \frac{k_{tr}}{V}\lambda_1^{3,2,2} + C_{trs}\lambda_1^{3,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.125})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{3,0,2}}{dt} &= 4(1-f)k_d\mu_2^{4,0,2} - 3k_d\mu_2^{3,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{3,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{3,1,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{3,1,2}\lambda_2^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{3,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + 2\lambda_1^{3,1,1}\lambda_1^{0,1,1} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_2^{0,1,1}) + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{2,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + 2\lambda_1^{2,1,1}\lambda_1^{1,1,1} \\ &+ \lambda_0^{2,1,1}\lambda_2^{1,1,1}) + \frac{k_{tr}}{V}\lambda_2^{3,2,2} + C_{trs}\lambda_2^{3,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.126})$$

Para $u=2$,

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0^{2,0,2}}{dt} &= 3(1-f)k_d\mu_0^{3,0,2} - 2k_d\mu_0^{2,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,1,1}\lambda_0^{0,1,1} \\ &+ \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + \frac{k_{tr}}{V}\lambda_0^{2,2,2} + C_{trs}\lambda_0^{2,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.127})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{2,0,2}}{dt} &= 3(1-f)k_d\mu_1^{3,0,2} - 2k_d\mu_1^{2,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{2,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{2,1,2}\lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{2,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_1^{0,1,1}) + \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}2(\lambda_1^{1,1,1}\lambda_0^{1,1,1}) + \frac{k_{tr}}{V}\lambda_1^{2,2,2} + C_{trs}\lambda_1^{2,1,2} \end{aligned} \quad (\text{B.3.128})$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^{2,0,2}}{dt} &= 3(1-f)k_d\mu_2^{3,0,2} - 2k_d\mu_2^{2,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{2,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{2,1,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{2,1,2}\lambda_2^{0,1,0}) \\
&+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{2,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + 2\lambda_1^{2,1,1}\lambda_1^{0,1,1} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_2^{0,1,1}) + \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}2(\lambda_2^{1,1,1}\lambda_0^{1,1,1} + (\lambda_1^{1,1,1})^2) \\
&+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{2,2,2} + C_{trs}\lambda_2^{2,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.129}$$

Para $u=1$,

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_0^{1,0,2}}{dt} &= 2(1-f)k_d\mu_0^{2,0,2} - k_d\mu_0^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,1}\lambda_0^{0,1,1} \\
&+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{1,2,2} + C_{trs}\lambda_0^{1,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.130}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_1^{1,0,2}}{dt} &= 2(1-f)k_d\mu_1^{2,0,2} - k_d\mu_1^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{1,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{1,1,2}\lambda_1^{0,1,0}) \\
&+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{1,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + \lambda_0^{1,1,1}\lambda_1^{0,1,1}) + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{1,2,2} + C_{trs}\lambda_1^{1,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.131}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^{1,0,2}}{dt} &= 2(1-f)k_d\mu_2^{2,0,2} - k_d\mu_2^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{1,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{1,1,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{1,1,2}\lambda_2^{0,1,0}) \\
&+ \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{1,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + 2\lambda_1^{1,1,1}\lambda_1^{0,1,1} + \lambda_0^{1,1,1}\lambda_2^{0,1,1}) + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{1,2,2} + C_{trs}\lambda_2^{1,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.132}$$

Para $u=0$,

$$\frac{d\mu_0^{0,0,2}}{dt} = (1-f)k_d\mu_0^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{0,2,2} + C_{trs}\lambda_0^{0,1,2} \tag{B.3.133}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_1^{0,0,2}}{dt} &= (1-f)k_d\mu_1^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{0,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{0,1,2}\lambda_1^{0,1,0}) + \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}2\lambda_1^{0,1,1}\lambda_0^{0,1,1} \\
&+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{0,2,2} + C_{trs}\lambda_1^{0,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.134}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_2^{0,0,2}}{dt} &= (1-f)k_d\mu_2^{1,0,2} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,1,2}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{0,1,2}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{0,1,2}\lambda_2^{0,1,0}) \\
&+ \frac{1}{2}\frac{k_{tc}}{V}2(\lambda_2^{0,1,1}\lambda_0^{0,1,1} + (\lambda_1^{0,1,1})^2) + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{0,2,2} + C_{trs}\lambda_2^{0,1,2}
\end{aligned} \tag{B.3.135}$$

✓ $P_n^{u,0,1}$

Para $u=3$,

$$\frac{d\mu_0^{3,0,1}}{dt} = -3k_a\mu_0^{3,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{3,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + C_{trs}\lambda_0^{3,1,1} \quad (\text{B.3.136})$$

$$\frac{d\mu_1^{3,0,1}}{dt} = -3k_a\mu_1^{3,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{3,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_1^{0,1,0}) + C_{trs}\lambda_1^{3,1,1} \quad (\text{B.3.137})$$

$$\frac{d\mu_2^{3,0,1}}{dt} = -3k_a\mu_2^{3,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{3,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{3,1,1}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{3,1,1}\lambda_2^{0,1,0}) + C_{trs}\lambda_2^{3,1,1} \quad (\text{B.3.138})$$

Para $u=2$,

$$\frac{d\mu_0^{2,0,1}}{dt} = 3(1-f)k_a\mu_0^{3,0,1} - 2k_a\mu_0^{2,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{2,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{2,2,1} + C_{trs}\lambda_0^{2,1,1} \quad (\text{B.3.139})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{2,0,1}}{dt} &= 3(1-f)k_a\mu_1^{3,0,1} - 2k_a\mu_1^{2,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{2,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{2,2,1} + C_{trs}\lambda_1^{2,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.140})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{2,0,1}}{dt} &= 3(1-f)k_a\mu_2^{3,0,1} - 2k_a\mu_2^{2,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{2,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{2,1,1}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{2,1,1}\lambda_2^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{2,2,1} + C_{trs}\lambda_2^{2,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.141})$$

Para $u=1$,

$$\frac{d\mu_0^{1,0,1}}{dt} = 2(1-f)k_a\mu_0^{2,0,1} - k_a\mu_0^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{1,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{1,2,1} + C_{trs}\lambda_0^{1,1,1} \quad (\text{B.3.142})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1^{1,0,1}}{dt} &= 2(1-f)k_a\mu_1^{2,0,1} - k_a\mu_1^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{1,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{1,1,1}\lambda_1^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{1,2,1} + C_{trs}\lambda_1^{1,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.143})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{1,0,1}}{dt} &= 2(1-f)k_a\mu_2^{2,0,1} - k_a\mu_2^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{1,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{1,1,1}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{1,1,1}\lambda_2^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{1,2,1} + C_{trs}\lambda_2^{1,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.144})$$

Para $u=0$,

$$\frac{d\mu_0^{0,0,1}}{dt} = (1-f)k_d\mu_0^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}\lambda_0^{0,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_0^{0,2,1} + C_{trs}\lambda_0^{0,1,1} \quad (\text{B.3.145})$$

$$\frac{d\mu_1^{0,0,1}}{dt} = (1-f)k_d\mu_1^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_1^{0,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + \lambda_0^{0,1,1}\lambda_1^{0,1,0}) + \frac{k_{t'}}{V}\lambda_1^{0,2,1} + C_{trs}\lambda_1^{0,1,1} \quad (\text{B.3.146})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2^{0,0,1}}{dt} &= (1-f)k_d\mu_2^{1,0,1} + \frac{k_{tc}}{V}(\lambda_2^{0,1,1}\lambda_0^{0,1,0} + 2\lambda_1^{0,1,1}\lambda_1^{0,1,0} + \lambda_0^{0,1,1}\lambda_2^{0,1,0}) \\ &+ \frac{k_{t'}}{V}\lambda_2^{0,2,1} + C_{trs}\lambda_2^{0,1,1} \end{aligned} \quad (\text{B.3.147})$$

APÊNDICE C

ANÁLISES DE GPC

C.1. SISTEMA DE REAÇÃO EM TUBOS DE ENSAIO

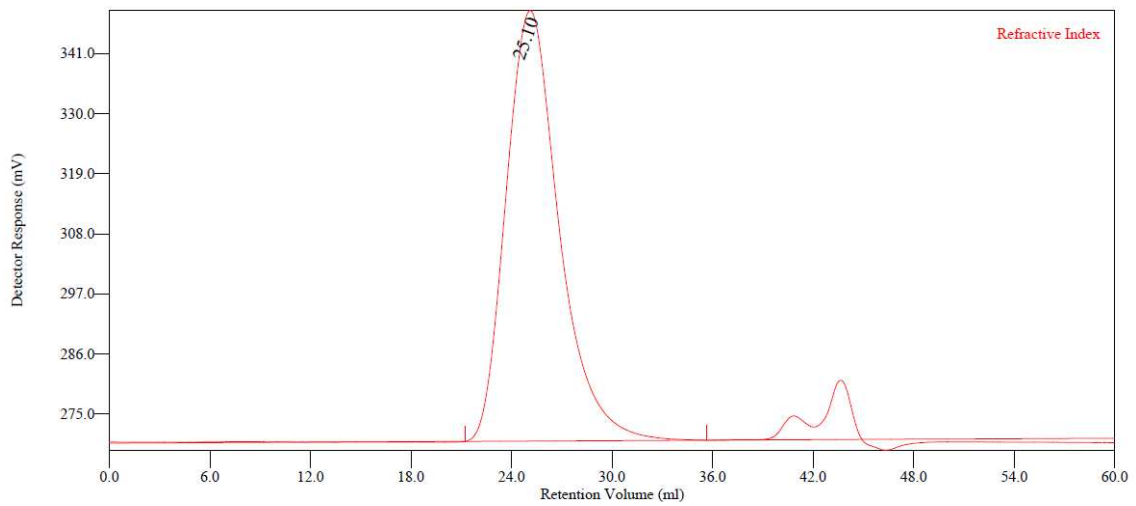


Figura C.1. Reação R1.

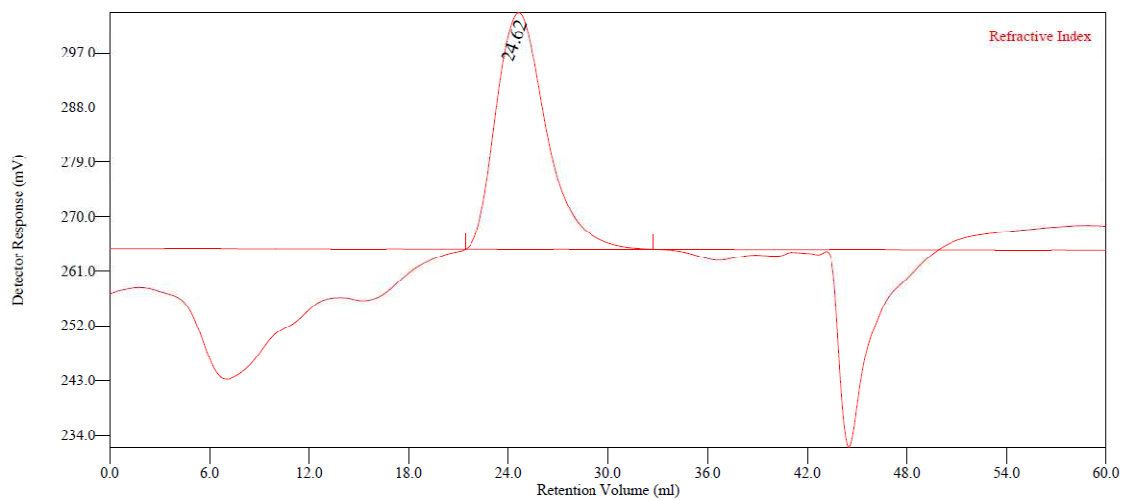


Figura C.2. Reação R2.

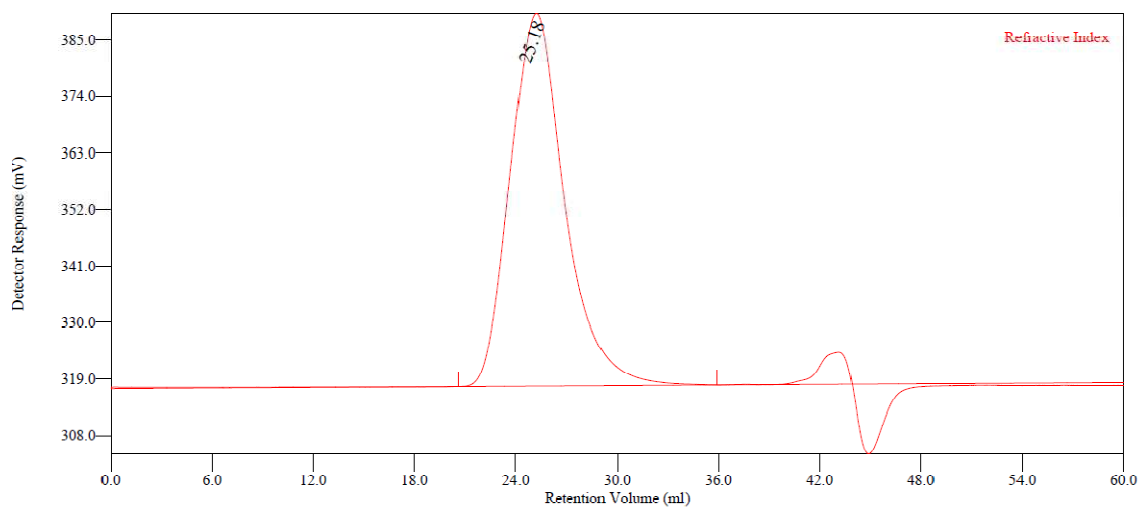


Figura C.3. Reação R3.

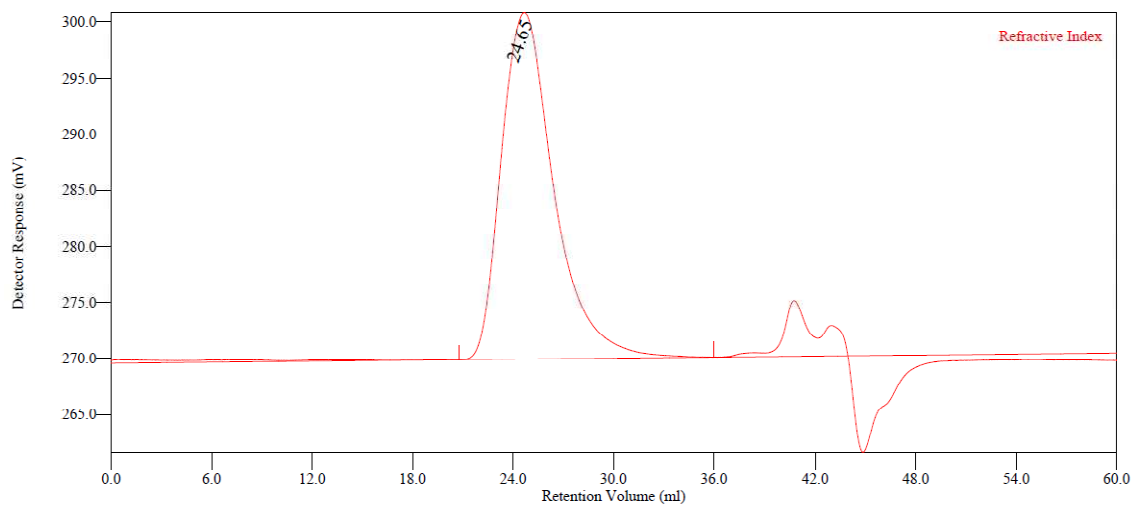


Figura C.4. Reação R4.

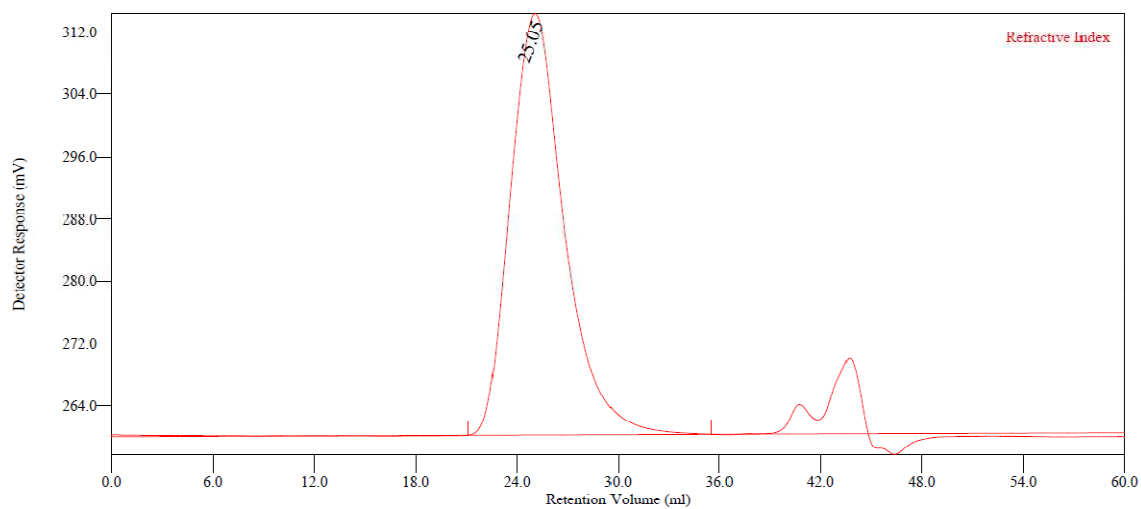


Figura C.5. Reação R5.

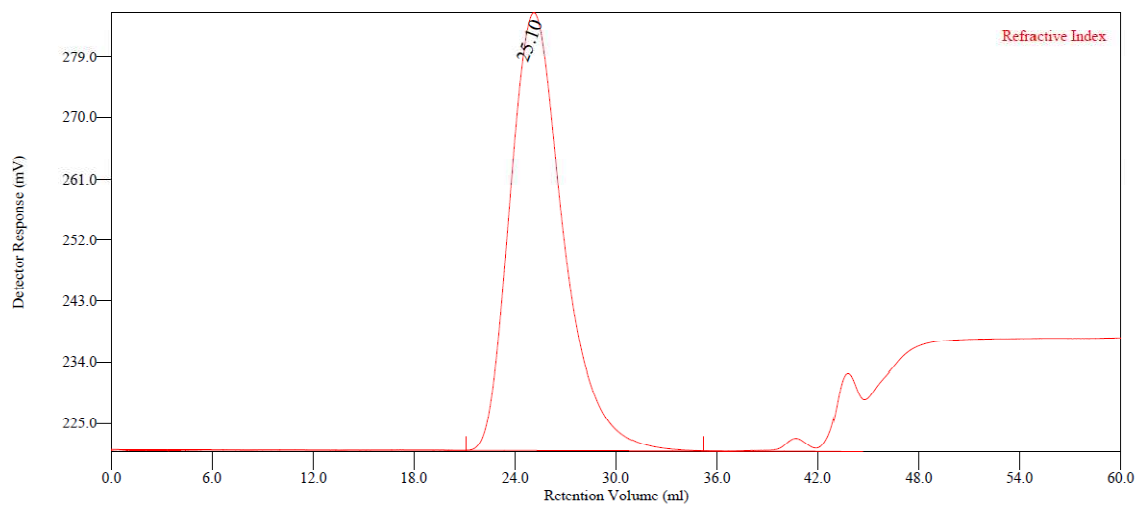


Figura C.6. Reação R6.

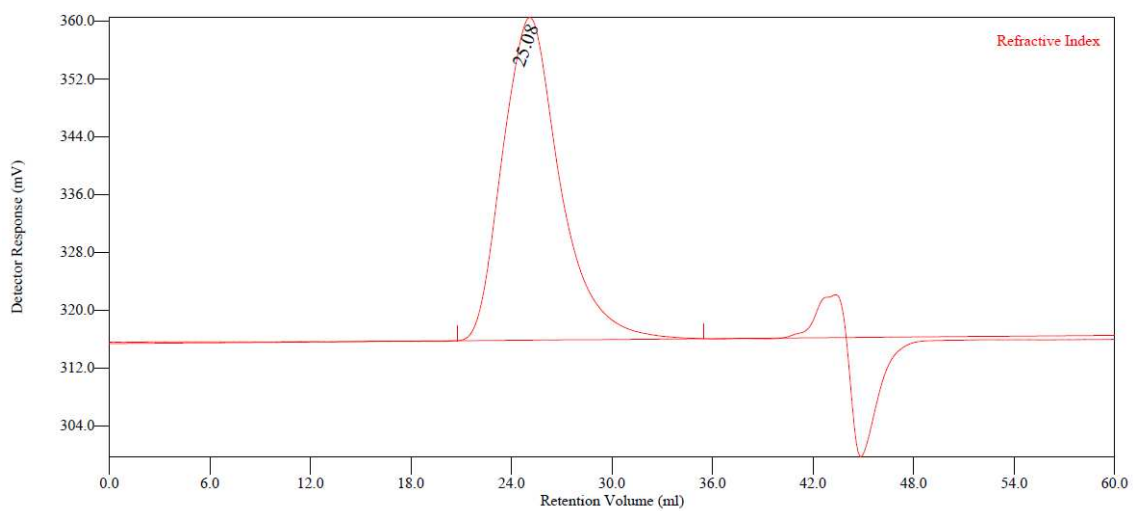


Figura C.7. Reação R7.

C.2. SISTEMA CONTÍNUO EM REATOR

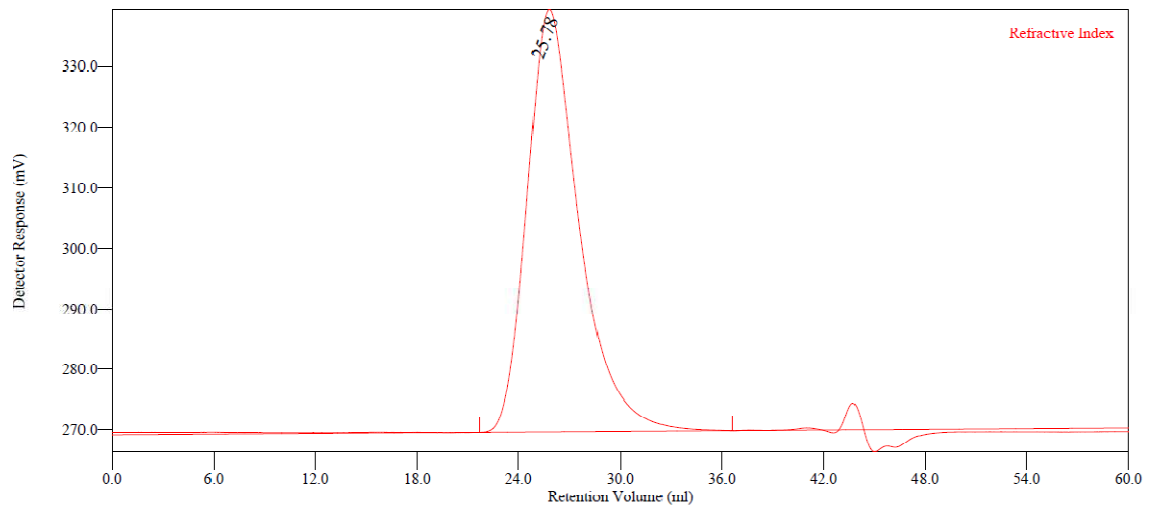


Figura C.8. Reação R1 – 1º reator.

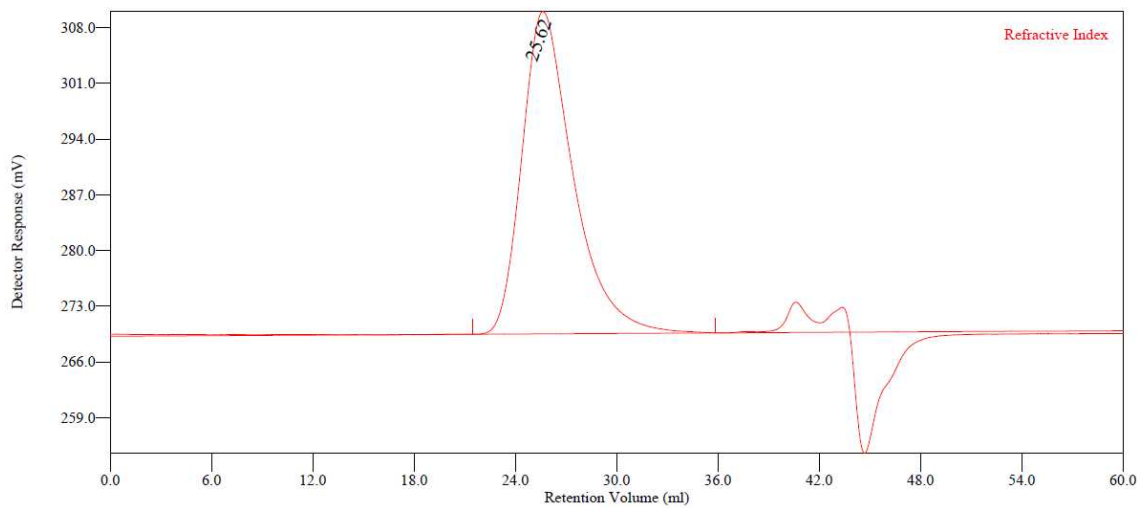


Figura C.9. Reação R1 – 2º reator.

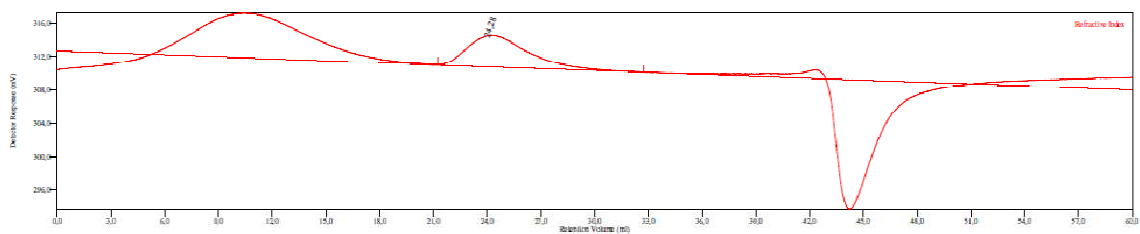


Figura C.10. Reação R2 – 1º reator.

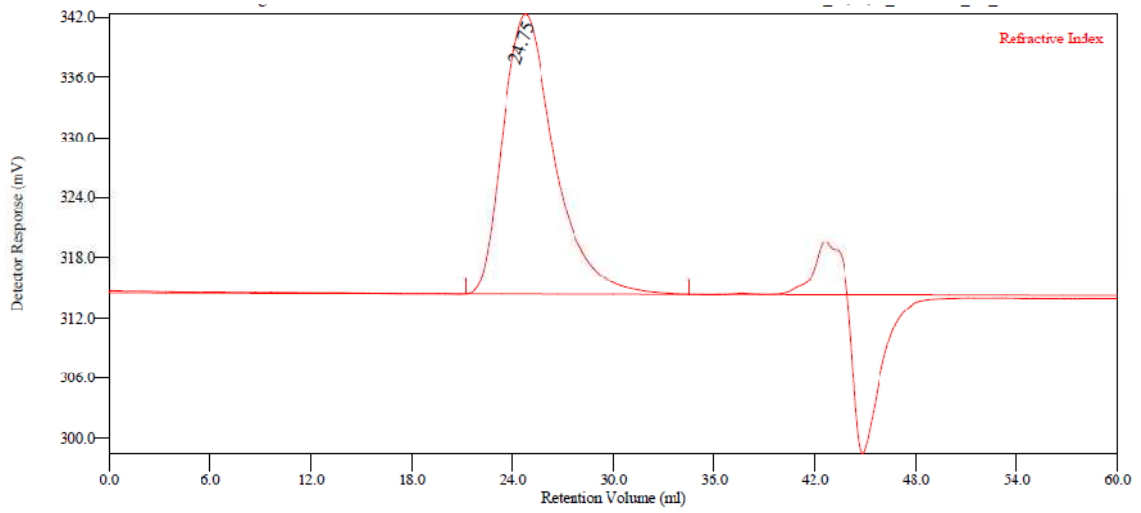


Figura C.11. Reação R2 – 2^o reator.

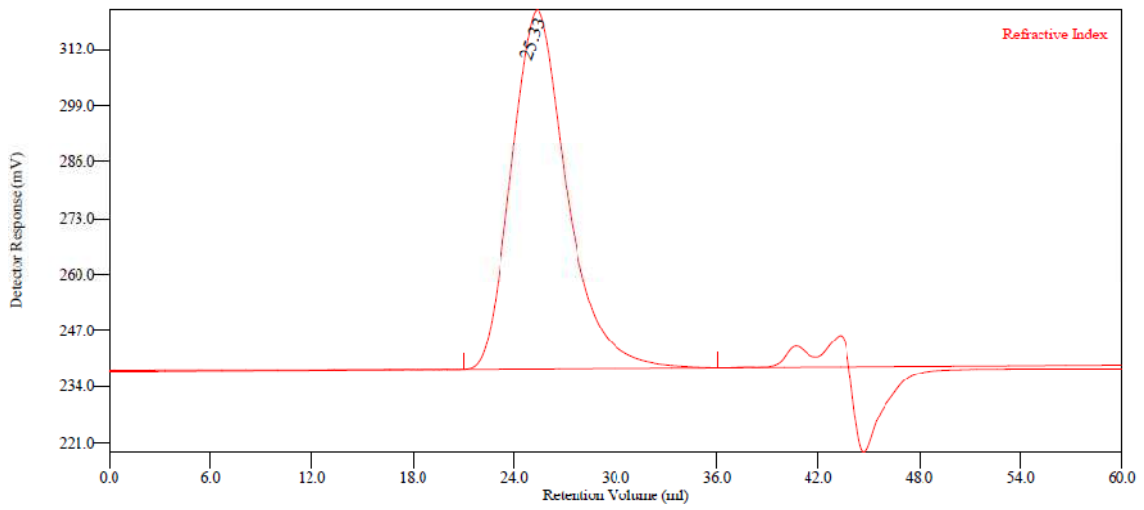


Figura C.12. Reação R6 – 1^o reator.

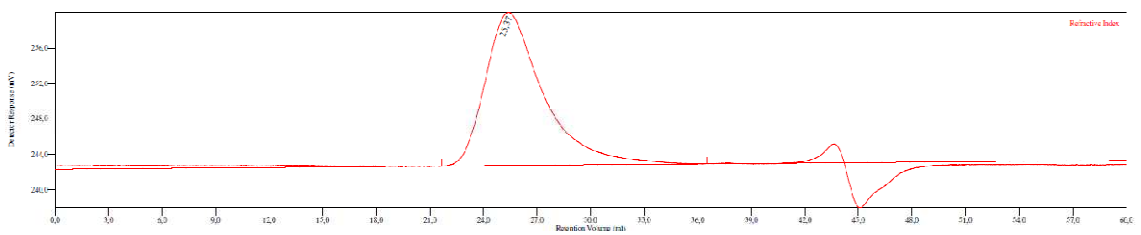


Figura C.13. Reação R6 – 2^o reator.

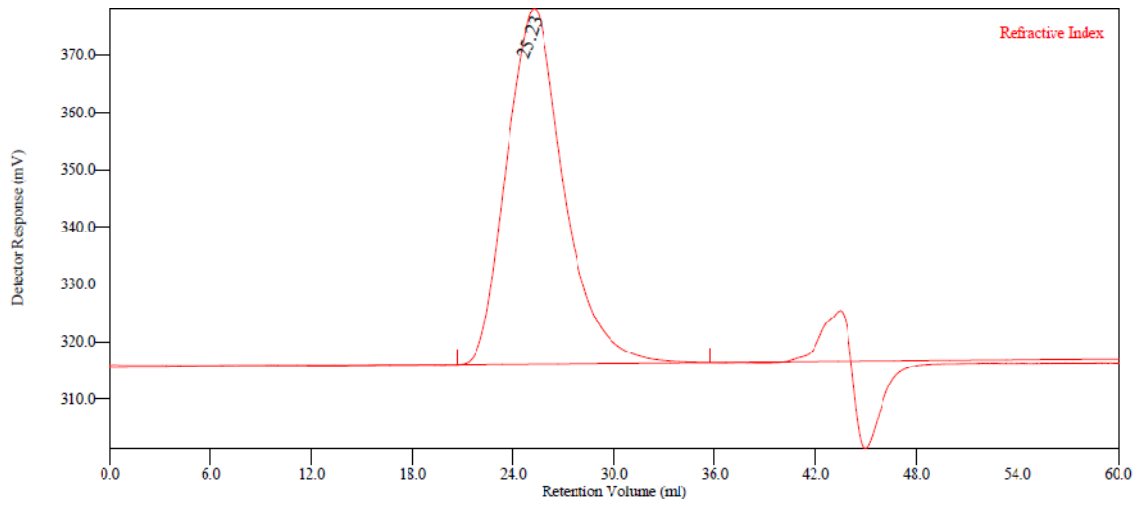


Figura C.14. Reação R3 – 1ºreator.

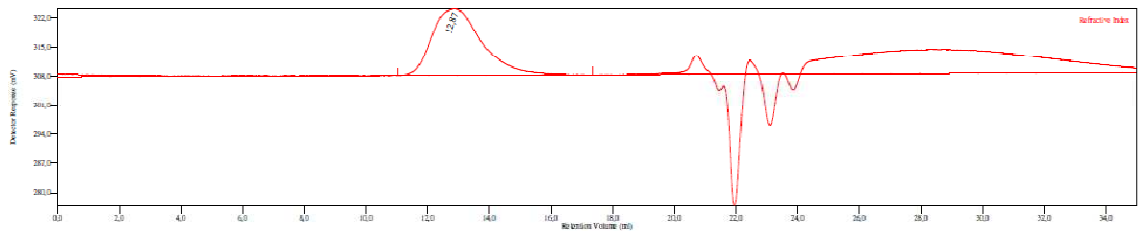


Figura C.15. Reação R3 – 2ºreator.

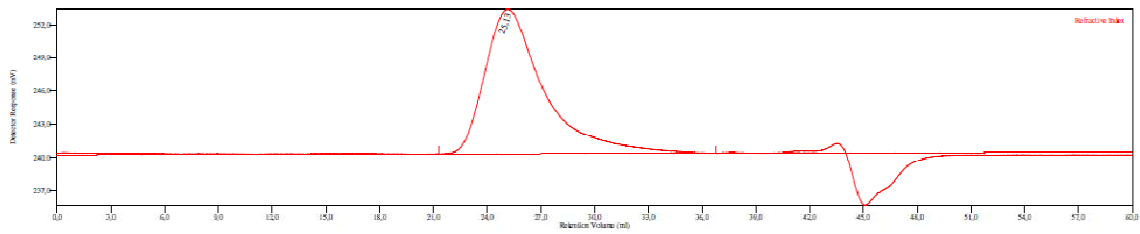


Figura C.16. Reação R7 – 1ºreator.

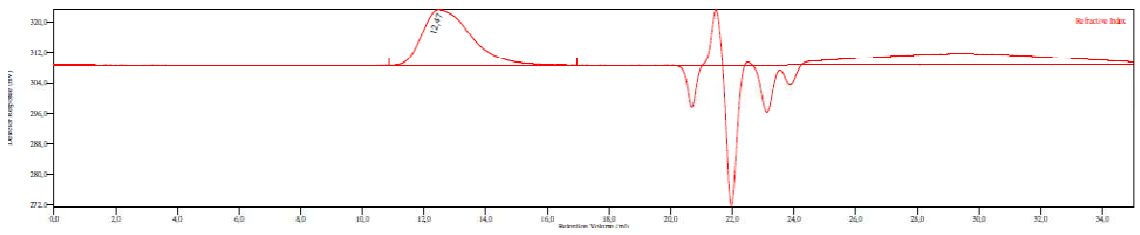


Figura C.17. Reação R7 – 2ºreator.

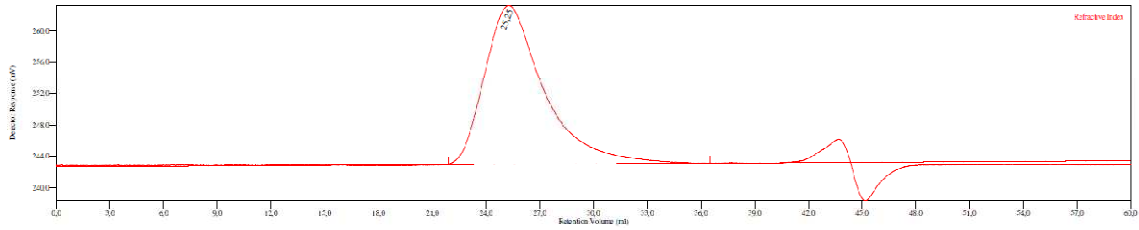


Figura C.18. Reação R4 – 1° reator.

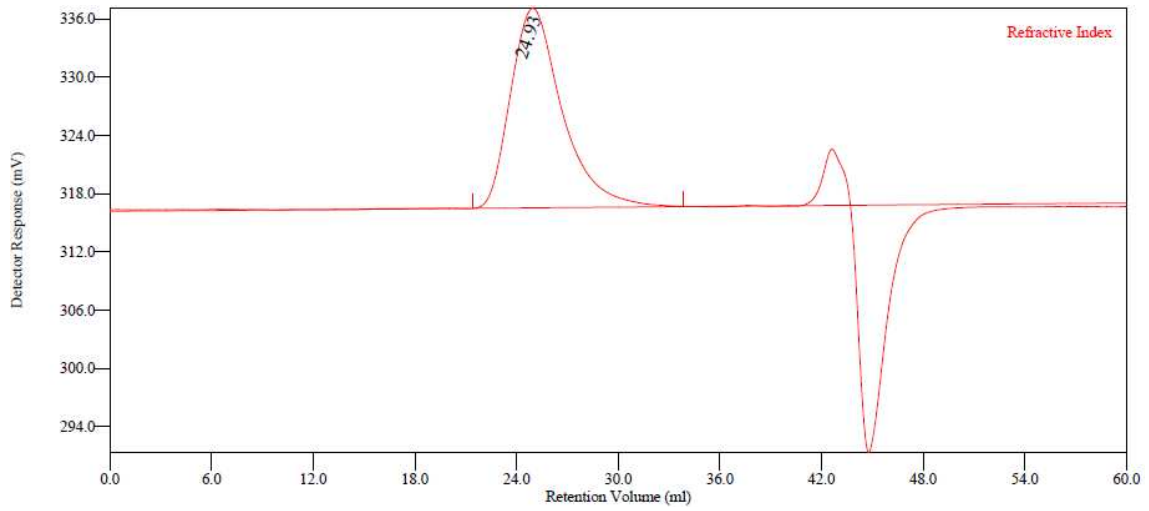


Figura C.19. Reação R4 – 2° reator.

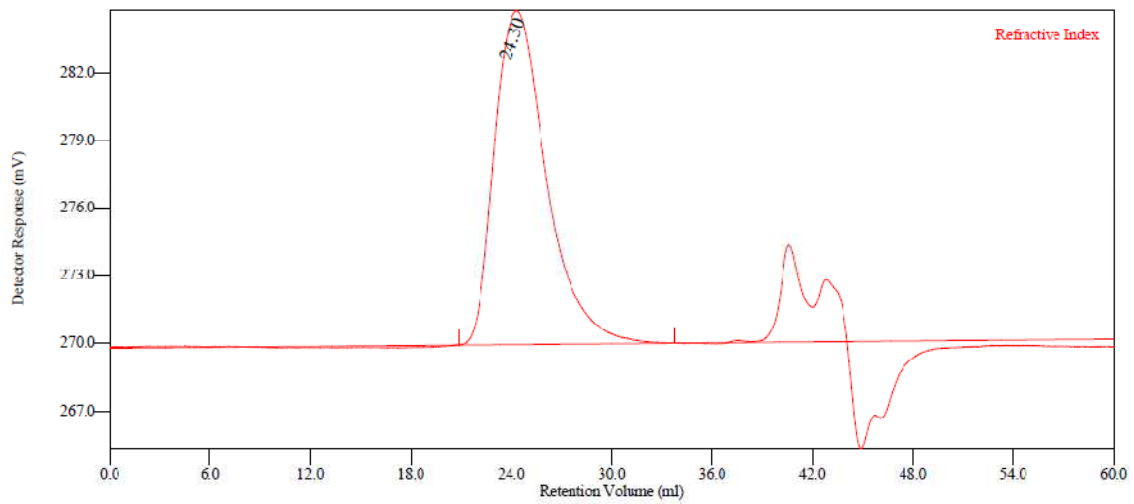


Figura C.20. Reação R8 – 1° reator.

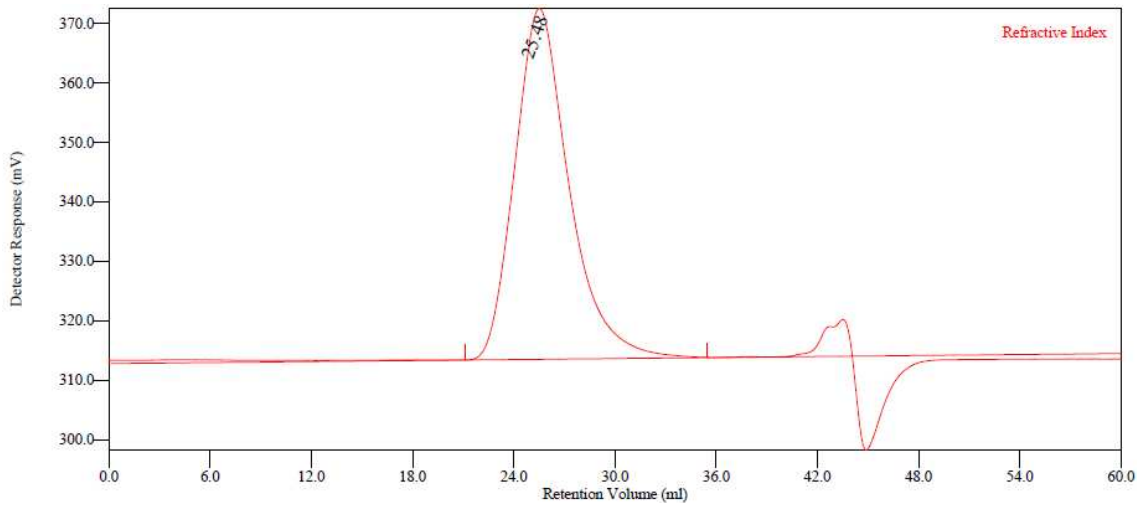


Figura C.21. Reação R8 – 2° reator

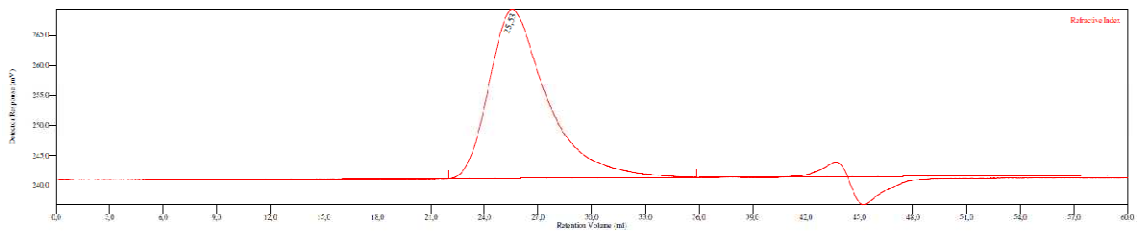


Figura C.22. Reação R5 – 1° reator.

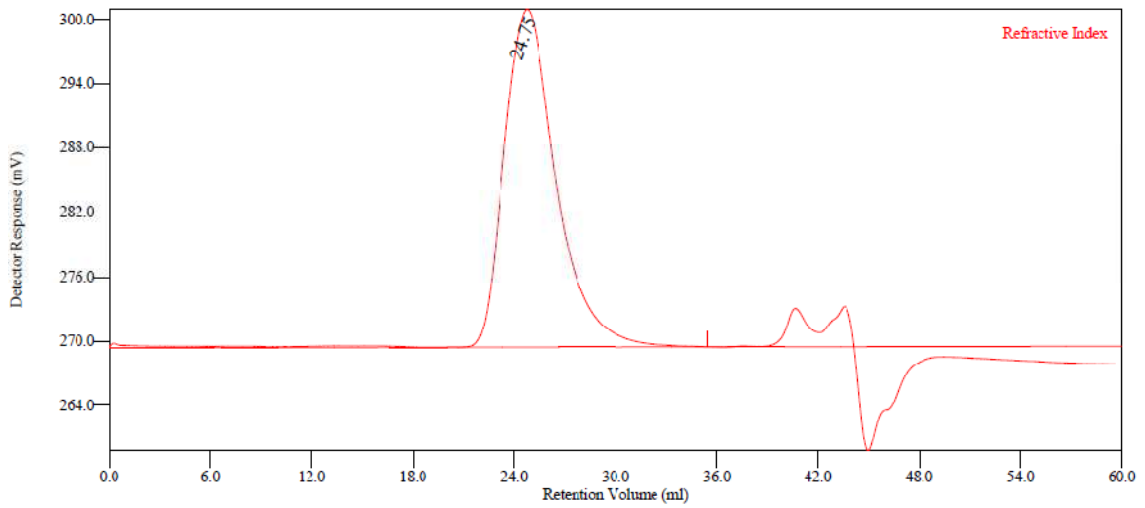


Figura C.23. Reação R5 – 2° reator.

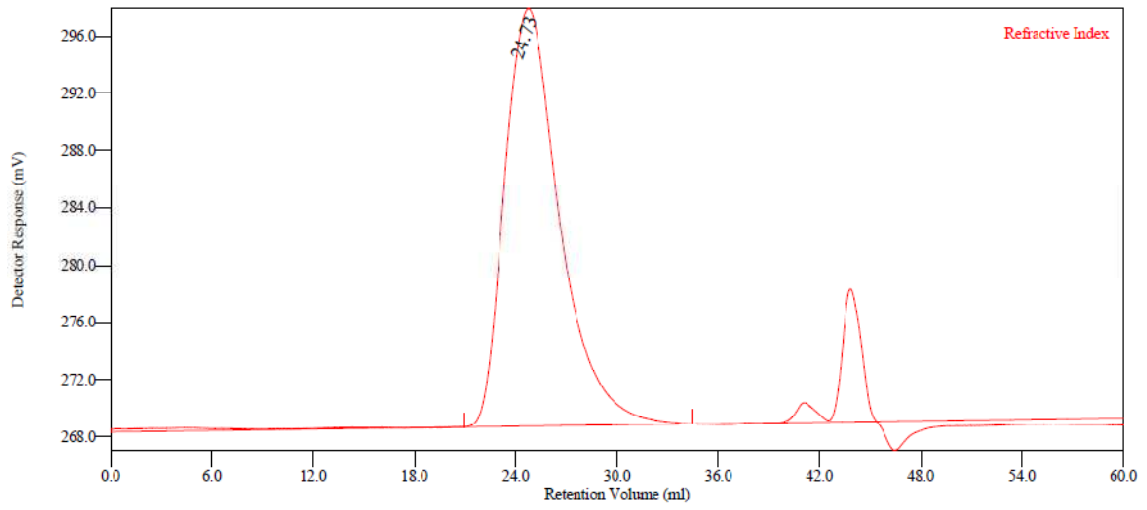


Figura C.24. Reação R9 – 1° reator.

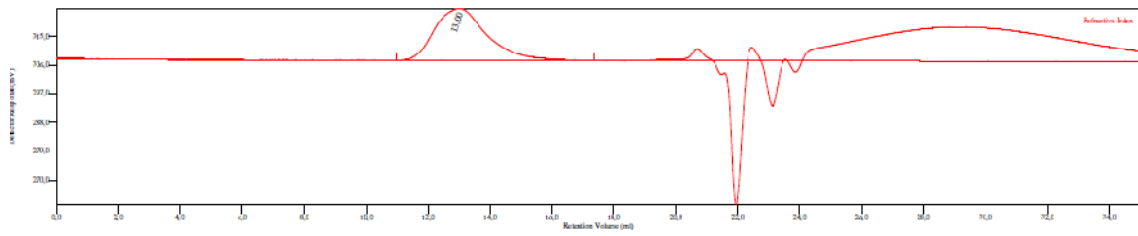


Figura C.25. Reação R9 – 2° reator.