



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS
ESCOLA DE QUÍMICA



USO DE ADITIVOS POLARES NA POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO

Mateus Kavamoto Vasconcelos

Orientadores

Márcio Nele de Souza
José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

USO DE ADITIVOS POLARES NA POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO

Mateus Kavamoto Vasconcelos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Examinada por:

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

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

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

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Vasconcelos, Mateus Kavamoto

Uso de aditivos polares na polimerização do 1,3-butadieno/Mateus Kavamoto Vasconcelos. – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

XXVIII, 123 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/EQ/Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 112 – 123.

1. 1,4-polibutadieno alto-*cis*.
 2. Aditivos polares.
 3. Modelagem cinética.
 4. Catalisador Ziegler-Natta.
 5. Neodímio.
- I. de Souza, Márcio Nele *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

*Dedico este trabalho a meus pais,
Angela e Afonso, e a minha noiva,
Ana Carolina.*

Agradecimentos

A meus pais, Angela e Afonso, por sempre me darem apoio, acreditarem nos meus sonhos e terem me criado com o maior amor e carinho do mundo. Muito obrigado por sempre estarem comigo nos momentos bons e ruins. Sou muito orgulhoso e muito agradecido por ter pais como vocês, pois sem vocês eu não chegaria onde cheguei. Eu trabalho e estudo todos os dias para retribuir todo o esforço, tempo e dedicação de vocês e sempre querendo que vocês sintam orgulho de mim, como eu sinto de vocês. Vocês são tudo para mim. Amo vocês demais.

A minha noiva, Ana Carolina, por sempre estar a meu lado nessa caminhada pelas ciências, por todas as vezes que ficou comigo estudando até tarde, por ser meu porto seguro, por sempre ter os melhores conselhos, por me puxar até o meu limite, por acreditar no meu potencial, por todo o apoio que sempre me deu e pelo carinho e amor que sempre me deu. Sem você eu também eu não chegaria até aqui. Te amo muito.

A meus irmãos, Neto e Clara, pelos momentos de amor, carinho e companheirismo.

A meus tios e primos, pelos momentos de apoio, de festa, de risadas.

A meus avós, Kazuto, Afonso, Maria Lúcia e Sofia ,que já partiram, mas que tenho certeza que estão me abençoando e orando por mim, como eu estou por eles. Sinto muito a falta de vocês. Amo vocês.

A meus orientadores, Márcio e Zé Carlos, pela confiança, orientação, conselhos, amizade, oportunidades e principalmente por sempre me colocarem pra cima, me animando, acreditando neste trabalho que foi desenvolvido, acreditando no meu potencial.

A Luciana, minha mãe científica, que me ensinou a mexer na unidade mais complicada do laboratório, por sempre me ajudar com qualquer dúvida, por sempre estar disposta a

ajudar, independentemente de saber ou não o conteúdo, pelos conselhos, pelas risadas e pela amizade.

A Amanda, por toda a ajuda com esse mundo até então desconhecido da modelagem, pelos conselhos, por todo o suporte e pela amizade.

A Thamiris e Débora, por toda a ajuda, pelas risadas, pelas conversas jogadas fora, por todo o apoio e pela amizade.

A Naiara, Arthur e Anderson, por toda a ajuda na unidade de poliolefinas, pelo apoio, pela amizade, pelos conselhos e por me aguentarem nos dias de mau humor por causa das reações que deram errado.

A meus amigos Thiago, Wellington, Bárbara, Isabela, Pâmela, Cássia e Thainá, que tornam essa estadia pela cidade maravilhosa mais alegre.

A meus amigos do Engepol: Laura, Lys, Rafael, Rafa Marinho, Marcel, Jéssica, André, Nathany, Nahyer.

A Vanessa, Larissa, Nathalie e Natasha, por todo o suporte no laboratório.

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

USO DE ADITIVOS POLARES NA POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO

Mateus Kavamoto Vasconcelos

Fevereiro/2019

Orientadores: Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Os polímeros à base de 1,3-butadieno são produzidos em geral por polimerização em solução, utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta à base de neodímio. Como essa classe de polímeros desperta grande interesse industrial, há grande interesse em desenvolver borrachas que apresentem melhor processabilidade na etapa de formulação. Com esse objetivo, o presente trabalho visou a produzir borrachas à base de butadieno na presença de aditivos polares, como metacrilato de metila, ácido metacrílico e água. Os resultados apresentados confirmam a possibilidade de produzir polímeros à base de 1,3-butadieno com certo caráter polar, além de produzir borrachas com melhorias na processabilidade durante a vulcanização. Apresentou-se também um modelo cinético capaz de simular as propriedades finais do polímero e os perfis de temperatura e pressão observados no curso da reação.

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

USE OF POLAR ADDITIVES IN 1,3-BUTADIENE POLYMERIZATION

Mateus Kavamoto Vasconcelos

February/2019

Advisors: Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical and Biochemical Process Engineering

Butadiene rubbers are generally produced by solution polymerizations using Ziegler-Natta catalysts based on neodymium. As this class of polymers arises great industrial interest, there is a great interest in developing rubbers that allow for better processability during the formulation step. Based on this context, this present work aimed at producing butadiene rubbers in the presence of polar additives such as methyl methacrylate, methacrylic acid and water. The obtained results confirm the possibility to produce butadiene polymers with polar character, besides producing rubbers with improvements in processability during vulcanization. Additionally a kinetic model that is able to describe some of the final properties of the produced polymer and the dynamic temperature and pressure profiles during the course of the reaction is built and used to perform simulations successfully.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xviii
Lista de abreviaturas	xxi
1 Introdução	1
1.1 Introdução	1
1.1.1 Motivação	1
1.1.2 Objetivos	5
1.1.3 Estrutura da dissertação	5
2 Revisão Bibliográfica	7
2.1 História da borracha	7
2.2 Butadieno	11
2.3 Polibutadieno	14
2.4 Mecanismo cinético da reação de polimerização do butadieno	18
2.4.1 Ativação do catalisador	19
2.4.2 Iniciação	21
2.4.3 Propagação	21
2.4.4 Transferência de cadeia	23
2.4.5 Reincorporação do macromônómero	25
2.5 Processos de polimerização de butadieno	26
2.6 Modelagem matemática	35

2.7	Considerações finais	37
3	Materiais e Métodos	39
3.1	Reagentes	39
3.2	Equipamentos e acessórios	40
3.3	Síntese do catalisador	42
3.4	Reação de polimerização	43
3.5	Caracterização dos materiais	45
3.5.1	Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	45
3.5.2	Ressonância magnética nuclear - RMN	46
3.5.3	Medidas de ângulo de contato	48
3.5.4	Calorimetria exploratória diferencial - DSC	48
3.5.5	Análise termogravimétrica - TGA	49
3.5.6	Analizador de processamento da borracha - RPA	49
3.5.7	Cromatografia de permeação em gel - GPC	49
3.6	Modelagem computacional	50
3.6.1	Esquema cinético	50
3.6.2	Modelo matemático	52
3.6.3	Método dos momentos	53
3.6.4	Balanço de energia	56
3.6.5	Pressão do reator	59
3.6.6	Solução numérica	61
3.6.7	Parâmetros	62
4	Resultados e discussão	64
4.1	Polimerização sem aditivos polares	64
4.2	Modelo matemático	71
4.2.1	Avaliação do coeficiente de troca térmica	71
4.2.2	Avaliação das constantes cinéticas para cada condição	73
4.2.3	Avaliação da energia de ativação e do fator pré-exponencial	77

4.2.4	Avaliação simultânea das constantes cinéticas	78
4.3	Aditivos polares na polimerização de 1,3-butadieno	84
4.3.1	Polimerização com água	84
4.3.2	Polimerização com ácido metacrílico	95
4.3.3	Polimerização com metacrilato de metila	97
5	Conclusão e sugestões para trabalhos futuros	109
5.1	Conclusão	109
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	110
Referências Bibliográficas		112

Lista de Figuras

1.1	Produção mundial de carros desde 1950 (OICA, 2017).	2
1.2	Produção mundial de carros em 2017 por países (OICA, 2017).	3
1.3	Estrutura dos pneumáticos usados em carros leves e pesados (ASSOCIATION, 2018).	4
2.1	Estrutura dos isômeros geométricas do 1,3-butadieno (SUN e WRISTERS, 2000).	12
2.2	Planta simplificada de craqueamento a vapor (adaptado de (WHITE, 2007)).	13
2.3	Estrutura do mercado mundial de borrachas sintéticas por região em 2015 (IISRP, 2016).	14
2.4	Expansão do mercado mundial de borrachas sintéticas por região (IISRP, 2016).	15
2.5	Estrutura do mercado mundial de borrachas sintéticas por elastômero em 2015 (IISRP, 2016).	16
2.6	Expansão do mercado mundial de borrachas sintéticas por elastômero (IISRP, 2016).	16
2.7	Estruturas isoméricas do polibutadieno: (a) 1,4- <i>cis</i> ; (b) 1,4- <i>trans</i> ; (c) 1,2- vinila-isotático; (d) 1,2-vinila-sindiotáctico; (e) 1,2-vinila-atáctico (NUNES <i>et al.</i> , 2005).	17
2.8	Possíveis reações entre o co-catalisador DIBAH e o catalisador versatato de neodímio (adaptado de FRIEBE <i>et al.</i> (2002)).	19
2.9	Possíveis estruturas dos centros ativos de catalisador à base de neodímio (adaptado de FRIEBE <i>et al.</i> (2002) e MELLO e COUTINHO (2008)). . .	20

2.10	Formação do grupo η^3 -butenila (adaptado de RICCI <i>et al.</i> (1987)).	21
2.11	Equilíbrio das formas isoméricas <i>anti</i> e <i>sin</i> do grupo η^3 -butenila (adaptado de NUNES <i>et al.</i> (2005)).	22
2.12	Quimiosseletividade da polimerização de butadieno por coordenação (adaptado de NUNES <i>et al.</i> (2005)).	22
2.13	Mecanismo de formação de unidades <i>cis</i> e <i>trans</i> na polimerização do 1,3- butadieno por coordenação (adaptado de NUNES <i>et al.</i> (2005)).	23
2.14	Mecanismo de transferência de cadeia para o composto alquilalumínio na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de MANUIKO <i>et al.</i> (2010)).	24
2.15	Mecanismo de transferência de cadeia para o monômero na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de MANUIKO <i>et al.</i> (2010)).	24
2.16	Mecanismo de reincorporação do macromonômero pela ligação dupla terminal na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de WOO <i>et al.</i> (1997)).	25
2.17	Mecanismo de reincorporação do macromonômero pela ligação dupla interna na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de MANUIKO <i>et al.</i> (2010)).	26
2.18	Estrutura do radical livre deslocalizado na polimerização radicalar do 1,3- butadieno.	27
3.1	Esquema da unidade de polimerização.	43
3.2	Esquema do reator de polimerização.	43
4.1	Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura da polimerização de 1,3-butadieno nas corridas da Tabela 4.2.	65
4.2	Espectro de FTIR do polibutadieno PBd-1.	66
4.3	Espectro de $^1H - RMN$ do polibutadieno PBd-1.	67
4.4	Espectro de $^{13}C - RMN$ do polibutadieno PBd-1.	67

4.5	Distribuição de massas molares dos polibutadienos preparados sem aditivos nas reações de validação.	69
4.6	Degradação térmica da amostra PBd-1 produzida sem aditivos polares nos estudos de validação.	70
4.7	Perfis de temperatura experimentais e simulados - Estimação do parâmetro <i>UA</i>	72
4.8	Perfis de temperatura e de pressão experimentais e simulados para reação conduzida sem aditivos polares a 60 °C.	75
4.9	Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para reação conduzida sem aditivos polares a 70 °C.	76
4.10	Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para reação conduzida sem aditivos polares a 80 °C.	76
4.11	Teores de <i>cis</i> e <i>trans</i> experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares.	76
4.12	Massas molares médias em número e em peso experimentais e simuladas para as reações conduzidas sem aditivos polares.	77
4.13	Constantes cinéticas estimadas como função da temperatura para as reações conduzidas sem aditivos polares.	77
4.14	Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para a reação conduzida sem aditivos polares a 60 °C usando todos os dados experimentais simultaneamente.	79
4.15	Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para a reação conduzida sem aditivos polares a 70 °C usando todos os dados experimentais simultaneamente.	80
4.16	Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para a reação conduzida sem aditivos polares a 80 °C usando todos os dados experimentais simultaneamente.	80

4.17 Teores de <i>cis</i> e <i>trans</i> experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares usando todos os dados experimentais simultaneamente.	80
4.18 Massas molares média em número e em peso experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares usando todos os dados experimentais simultaneamente.	81
4.19 Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para todas as reações conduzidas sem aditivos polares, usando todos os dados experimentais simultaneamente e energias de ativação distintas.	82
4.20 Teores de <i>cis</i> e <i>trans</i> experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares, usando todos os dados experimentais simultaneamente e energias de ativação distintas.	82
4.21 Massas molares média em número e em peso experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares, usando todos os dados experimentais simultaneamente e energias de ativação distintas.	83
4.22 Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura de polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de água.	85
4.23 Perfil de temperatura das polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de água e na condição padrão.	87
4.24 Transmitância das amostras aditivadas (PBA200 e PBA300) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).	89
4.25 Transmitância das amostras aditivadas (PBA350 e PBA400) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).	89
4.26 Transmitância das amostras aditivadas (PBA450 e PBA500) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).	89
4.27 Espectros de ^1H -RMN dos polibutadienos preparados na presença de água e na condição padrão.	90
4.28 Distribuição de massas molares dos polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão.	91

4.29 Degradação térmica dos polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão.	92
4.30 tan δ versus frequência para o polímero padrão e polímeros produzidos na presença de água.	94
4.31 Ângulo de contato da acetona com a amostra padrão.	94
4.32 Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura das polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de MAA.	96
4.33 Estrutura do MAA e H_2O	97
4.34 Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura das polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de MMA.	98
4.35 Transmitância de amostras produzidas na presença de MMA (PBMMA200 e PBMMA300) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).	100
4.36 Transmitância de amostras produzidas na presença de MMA (PBMMA500 e PBMMA1000) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).	100
4.37 Espectro de 1H -RMN do polibutadieno produzido na presença de MMA - 0,1%.	101
4.38 Distribuições de massas molares dos polibutadienos produzidos na presença de MMA e do polímero padrão.	102
4.39 Degradação térmica dos polibutadienos preparados na presença de MMA, do polímero padrão e do PMMA (GAŁKA <i>et al.</i> , 2014).	103
4.40 tan δ versus frequência para o polímero padrão e polímeros aditivados com MMA.	104
4.41 Ângulo de contato da acetona com a amostra padrão e amostras aditivadas com MMA.	105
4.42 Espectro de 1H -RMN do PMMA produzido com versatato de neodímio. .	106
4.43 Distribuições de massas molares de massas molares do PMMA produzido com versatato de neodímio.	106

4.44 Espectro de FTIR do PMMA produzido com versatato de neodímio. . . . 107

Lista de Tabelas

2.1	Características dos isômeros de polibutadieno (NUNES <i>et al.</i> , 2005)	17
2.2	Características físicas e aplicações dos isômeros de polibutadieno (NUNES <i>et al.</i> , 2005).	18
2.3	Sistemas catalíticos de metais de transição para obtenção de polibutadienos do tipo 1,4- <i>cis</i> e 1,4- <i>trans</i> (NUNES <i>et al.</i> , 2005; ODIAN, 2004).	29
2.4	Sistemas catalíticos de metais de transição na obtenção de polibutadieno 1,2-vinila (NUNES <i>et al.</i> , 2005; ODIAN, 2004).	30
2.5	Sistemas catalíticos de metais de transição baseados em lantanídeos e actinídeos para a obtenção de polibutadieno alto- <i>cis</i> (97 a 100%) (KOBAYASHI <i>et al.</i> , 1998; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO <i>et al.</i> , 2004a; NUNES <i>et al.</i> , 2005; PIRES <i>et al.</i> , 2000).	31
2.6	Sistemas catalíticos à base de lantanídeos para a produção de polibutadieno alto- <i>cis</i> (FERREIRA <i>et al.</i> , 2009; FRIEBE <i>et al.</i> , 2002, 2006; KOBAYASHI <i>et al.</i> , 1998; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO <i>et al.</i> , 2004a; NUNES <i>et al.</i> , 2005; NUJKEN, 2006; PIRES <i>et al.</i> , 2000).	32
3.1	Estruturas e deslocamento químicos para as formas 1,4- <i>cis</i> , 1,4- <i>trans</i> e 1,2-vinila nos espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN (LIU <i>et al.</i> , 2015).	47
3.2	Correlações e parâmetros necessários para o modelo cinético proposto.	63
4.1	Condições experimentais das reações de polimerização conduzidas sem uso de aditivos polares para validação.	65

4.2	Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzidas sem aditivos para validação (estudo de repetibilidade).	65
4.3	Microestrutura do polibutadieno obtido	68
4.4	Massas molares médias e índice de polidispersão dos polibutadienos preparados sem aditivos nas reações de validação.	70
4.5	Resultados experimentais das reações conduzidas a 60 e 80 °C para fins de modelagem.	71
4.6	Estimação do coeficiente de troca térmica.	72
4.7	Estimação dos parâmetros cinéticos - Parte 1.	73
4.8	Estimação dos parâmetros cinéticos - Parte 2*.	73
4.9	Intervalos de confiança dos parâmetros cinéticos.	74
4.10	Coeficiente de determinação, energias de ativação aparente e fatores pré-exponenciais das constantes cinéticas estimadas em cada condição de reação.	78
4.11	Estimação dos parâmetros usando todas as corridas simultaneamente e energias de ativação similares para as constantes cinéticas*.	79
4.12	Energia de ativação estimada usando todas as corridas simultaneamente e considerando energias de ativação similares para as constantes cinéticas.	79
4.13	Estimação dos parâmetros usando todas as corridas simultaneamente e energias de ativação distintas para as constantes cinéticas*.	81
4.14	Energias de ativação diferentes estimadas usando todas as corridas simultaneamente e admitindo energias de ativação distintas para as constantes cinéticas.	82
4.15	Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzidas na presença de água.	85
4.16	Tempo para atingir a máxima temperatura das reações conduzidas na presença de água e na condição padrão.	88
4.17	Microestrutura dos polibutadienos produzidos na presença de água.	88

4.18 Massas molares médias e índice de polidispersão dos polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão.	92
4.19 Temperatura dos picos de degradação térmica dos polímeros produzidos na presença de água e do polímero padrão.	92
4.20 Ângulos de contato entre a acetona e o polibutadieno aditivado com água.	95
4.21 Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzida na presença de MAA.	96
4.22 Microestrutura dos polibutadienos na presença de MAA.	97
4.23 Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzidas na presença de MMA.	98
4.24 Tempo para atingir máxima temperatura das reações conduzidas na presença de MMA.	99
4.25 Microestrutura dos polibutadienos produzidos na presença de MMA e na condição padrão.	100
4.26 Razão PMMA/PB nas amostras produzidas na presença de MMA	101
4.27 Massas molares médias e índices de polidispersão dos polibutadienos produzidos na presença de MMA e do polímero padrão.	102
4.28 Massas molares médias e índices de polidispersão dos PMMAs produzidos com versatato de neodímio, PBMMA e PB.	107

Lista de abreviaturas

A	Fator pré-exponencial
AlBr ₃	Brometo de alumínio
AC	Centro ativo
AlCl ₃	Tricloreto de alumínio
(AlEtCl) ₂ SO ₄	Sulfato de di(cloreto de etilalumínio)
AlEtCl ₂	Dicloreto de etilalumínio
AlEt ₂ Cl	Cloreto de dietilalumínio
AlEt ₂ I	Iodeto de dietilalumínio
AlEt ₃	Trietilalumínio
AlEt ₃ Cl	Cloreto de trietilalumínio
All ₃	Iodeto de alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
A _{app}	Fator pré-exponencial aparente
b	Número de duplas pendentes no polímero
BD	1,3-butadieno
BDF	Técnica <i>Backward Differentiation Formula</i>

BF_3	Trifluoreto de boro
BR	Polibutadieno
BR	Brasil
BUNA	Poli(acrilonitrila-co-butadieno)
C^*	Catalisador ativo
CA	Canadá
CDCl_3	Clorofórmio Deuterado
CHCl_3	Clorofórmio
CN	China
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
$\text{CO}(\text{acac})_2$	Acetilacetonoato de cobalto II
$\text{CO}(\text{acac})_3$	Acetilacetonoato de cobalto III
CoCl_2	Dicloreto de cobalto
$\text{Co}(\text{CO})_4$	Hidreto de tetracarbonil cobalto
$\text{Co}(\text{SCN})_2$	Tiocianato de cobalto
$\text{Cr}(\text{CNC}_6\text{H}_5)_6$	Hexakis(fenilisocianeto)cromo
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	Acetilacetonoato de cromo III
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Hexacarbonil de cromo
CS_2	Disulfeto de carbono
CTB	Cloreto de tert-butila
DE	Alemanha

DEAC	Cloreto de dietilalumínio
DIBAH	Hidreto de diisobutilalumínio
DMPE	1,2-bis(dimetilfosfino)etano
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EA	Energia de ativação
EA _{app}	Energia de ativação aparente
EASC	Sesquicloreto de etilalumínio
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
Engepol	Laboratório de Engenharia de Polímeros
ES	Espanha
EtOH	Etanol
EUA	Estados Unidos da América
FTIR	Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier
GFC	Cromatografia de gel de filtração
Grifit	Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
GRS	<i>Government Rubber-Styrene</i>
H ₂ O	Água
HF	Ácido fluorídrico
I ₂	Iodo

IN	Índia
JP	Japão
k_b	Constante cinética de reincorporação da ligação dupla interna
k_i	Constante cinética de iniciação
k_{i_c}	Constante cinética para a formação da estrutura <i>cis</i>
k_{i_t}	Constante cinética para a formação da estrutura <i>trans</i>
k_{p_c}	Constante cinética de propagação da estrutura <i>cis</i>
k_{p_t}	Constante cinética de propagação da estrutura <i>trans</i>
KR	Coréia do Sul
k_{t_m}	Constante cinética de transferência de cadeia para o monômero
LAPIN 3	Laboratório de Apoio Instrumental
LiAlH_4	Hidreto de alumínio e lítio
LiBH_4	Borohidreto de lítio
Li(n-Bu)	n-butil lítio
M	Monômero de 1,3-butadieno
MAA	Ácido metacrílico
MAO	Metilaluminoxano
MMA	Metacrilato de metila
MoCl_5	Cloreto de molibdênio V
$\text{Mo}(\text{acac})_3$	Acetilacetonoato de molibdênio III

Mn	Massa Molar Numérica Média
M_t	Metal de transição
MX	México
Mw	Massa Molar Ponderal Média
N_2	Gás nitrogênio
NBR	Polímero de acrilonitrila-co-butadieno
$NdCl_3$	Cloreto de neodímio III
NQTR	Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real
NR	Borracha natural
PBA	Amostra de polibutadieno com água
PBd	Amostra de polibutadieno
PBMAA	Amostra de polibutadieno com ácido metacrílico
PBMMA	Amostra de polibutadieno com metacrilato de metila
P_i^*	Cadeia polimérica viva com tamanho i
PID	Índice de polidispersão
PM_i	Peso molecular da substância i
PMMA	Polímero de metacrilato de metila
Q_i	Cadeia polimérica morta
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPA	Análise de processamento da borracha

SBR	Poli(estireno-co-butadieno)
SEC	Cromatografia por exclusão de tamanho
SR	Borracha sintética
TEA	Trietilalumínio
T_g	Temperatura de Transição Vítreo
TGA	Análise Termogravimétrica
$TiCl_2I_2$	Diclorodiiodeto de titânio IV
$TiCl_3$	Tricloreto de titânio
$TiCl_4$	Tetracloreto de titânio
THF	Tetra-hidrofurano
TIBA	Triisobutilalumínio
$Ti(O-nBu_4)$	Alcóxido de titânio
$Ti(N(C_2H_5)_2)_4$	Tetrakis(dietilamino)titânia
TMEDA	Tetralmetiletilenodiamina
UA	Coeficiente global de troca térmica multiplicado pela área
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas
US	Estados Unidos da América
V	Volume da solução
VCl_3	Cloreto de vanádio III

VOCl ₃	Oxitricloreto de vanádio
VCl ₄	Cloreto de vanádio IV
X	Conversão
ZnO	Óxido de zinco
μ_k	Momento de ordem k das cadeias poliméricas vivas
λ_k	Momento de ordem k das cadeias poliméricas mortas
ρ_i	Densidade da substância i

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

1.1.1 Motivação

A indústria de borrachas sintéticas vem desenvolvendo novos produtos e investindo na fabricação de novos elastômeros e compostos para vulcanização. Por isso, oportunidades de pesquisas nessa área despertam grande interesse industrial (AMINOVA *et al.*, 2006; FRIEBE *et al.*, 2006; MAITI *et al.*, 2014; RICCI e LEONE, 2014). Em particular, o polibutadieno (BR) é a borracha mais produzida mundialmente, sendo 70% dessa produção destinada para a indústria de pneumáticos (FRIEBE *et al.*, 2006).

É possível perceber que o aumento da produção de veículos motorizados vem crescendo bastante ao longo das décadas, passando de quase 10 milhões de carros produzidos mundialmente em 1950 para aproximadamente 95 milhões de carros produzidos em 2017, como pode ser visto na Figura 1.1. Nos últimos anos, a produção mundial vem crescendo aproximadamente 2 a 3% ao ano (OICA, 2017).

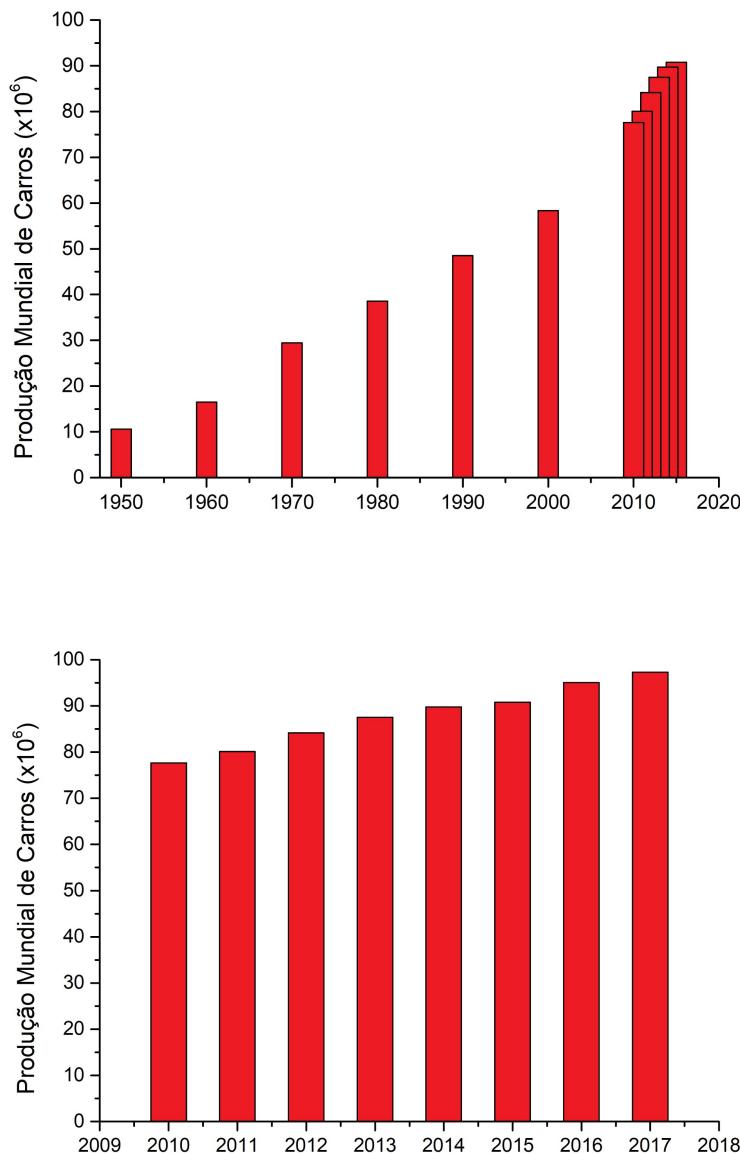


Figura 1.1: Produção mundial de carros desde 1950 (OICA, 2017).

Os Estados Unidos, o Japão e a Alemanha vêm dominando os índices de produção de carros desde 1950. Nessa época, a China ainda não aparecia como um *player* importante na indústria de veículos, começando a despontar nesse mercado na década de 60. Os três países dominaram as três primeiras posições até 2005 e desde então a China tomou a dianteira nesse *ranking* e manteve a posição até os dias atuais, mantendo uma distância para o segundo lugar do *ranking* em cerca de 10 milhões de carros produzidos mundialmente. A China atualmente produz mais de um quarto dos carros produzidos

mundialmente. É importante ressaltar que o Brasil aparece na lista dos 10 países que mais produzem veículos no mundo, ocupando a nona posição, com 2,7% desse mercado, que pode ser observado na Figura 1.2 (OICA, 2017).

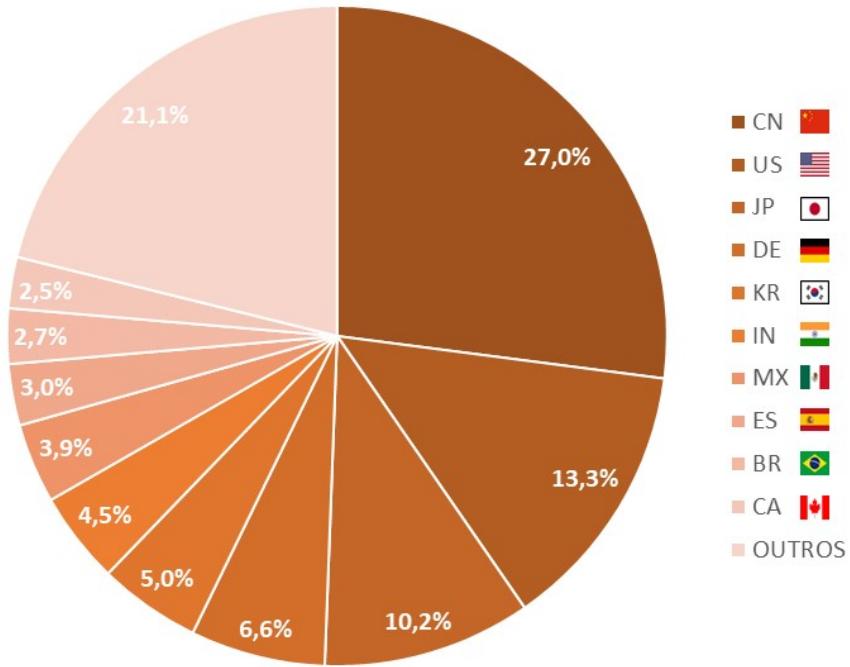


Figura 1.2: Produção mundial de carros em 2017 por países (OICA, 2017).

A indústria de carros está diretamente relacionada à indústria de pneumáticos; logo, o crescimento desse ramo favorece a produção de polímeros sintéticos, que corresponde a 24% em peso do conteúdo de carros leves e a 11% dos carros pesados, principalmente de polímeros à base de butadieno. Na Figura 1.3, observa-se que o pneu é composto principalmente por borracha natural, polímeros sintéticos, aço, têxteis, cargas, anti-oxidantes, anti-ionizantes e reticulantes (ASSOCIATION, 2018).

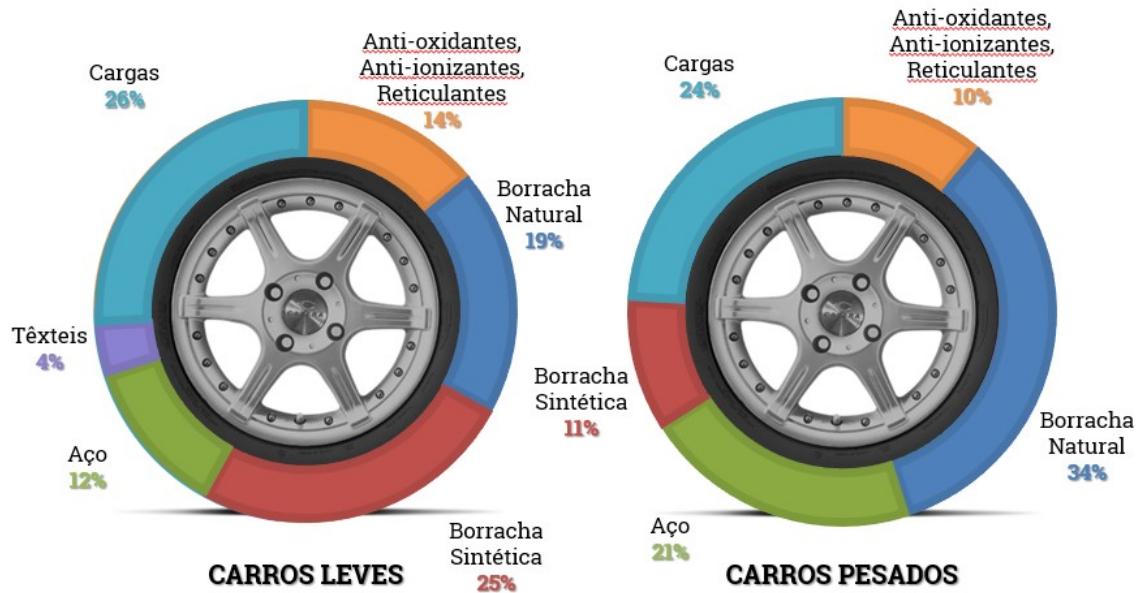


Figura 1.3: Estrutura dos pneumáticos usados em carros leves e pesados (ASSOCIATION, 2018).

As cargas mais utilizadas para formulação de pneus são sílica e negro de fumo, sendo que a sílica é um composto polar. Já as borrachas sintéticas mais utilizadas são polibutadieno (BR) e poli(estireno-co-butadieno) (SBR), que são materiais apolares. Por conta disso, podem existir problemas de compatibilidade durante o processamento das misturas dessas cargas com os polímeros naturais e sintéticos (SIRISINHA e PRAYOONCHATPHAN, 2001).

A polimerização em solução do 1,3-butadieno requer o uso de complexos catalíticos, baseados principalmente em cobalto, níquel, titânio e neodímio (FRIEBE *et al.*, 2002). Os catalisadores Ziegler-Natta utilizados para a polimerização de dienos conjugados foram desenvolvidos com metais lantanídeos, uma vez que os átomos de lantanídeos são maiores e menos eletronegativos do que outros metais de transição. Trabalhos nesse campo têm sido concentrados principalmente em catalisadores à base de neodímio, porque esses catalisadores apresentam maiores atividades de reação entre os lantanídeos (FRAGA *et al.*, 2003; KOBAYASHI *et al.*, 1998).

Diante do que foi exposto, a realização de polimerizações de 1,3-butadieno com aditivos polares e usando catalisadores à base de neodímio pode trazer benefícios para a formulação de pneumáticos, uma vez que o aumento de polaridade das resinas pode

trazer melhorias para a processabilidade das cargas polares com as borrachas.

1.1.2 Objetivos

Os objetivos principais desta dissertação são realizar reações de 1,3-butadieno na presença de aditivos polares, como metacrilato de metila, ácido metacrílico e água, e desenvolver um modelo cinético capaz de descrever os perfis de temperatura e pressão ao longo das reações e prever algumas das propriedades finais dos polímeros, como as massas moleculares médias.

1.1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está organizada em cinco capítulos (incluindo esta breve introdução) e referências bibliográficas. O Capítulo 2 apresenta uma curta revisão bibliográfica que descreve aspectos da história da borracha e do processo de polimerização do 1,3-butadieno. No Capítulo 3, é apresentada a descrição da metodologia experimental proposta para operação das unidades de reação utilizadas para a condução das polimerizações, assim como as técnicas adotadas para analisar e caracterizar os elastômeros produzidos. No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os experimentos realizados, o modelo desenvolvido e os resultados das análises dos polímeros obtidos. No Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões obtidas nesta dissertação. No final, são listadas as referências bibliográficas utilizadas na redação deste trabalho.

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Polímeros (Engepol) da Unidade Federal do Rio de Janeiro. As análises de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas no Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Análises Químicas em Tempo Real (NQTR) do Instituto de Química da UFRJ, de cromatografia de permeação em gel no Engepol e no Laboratório de Apoio Instrumental (LAPIN 3) do Instituto de Macromoléculas da UFRJ, de ressonância magnética nuclear no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear em Solução do Instituto de Química da UFRJ, de ângulo de contato no Grupo Interdisciplinar de Fenômenos Interfaciais (Grifit) da UFRJ, de calorimetria exploratória diferencial no Laboratório de Caracterização

Instrumental III da UERJ, de análise termogravimétrica no Engepol e de processamento de borracha na Arlanxeo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 História da borracha

A borracha natural (NR) é produzida comercialmente por meio da coagulação de látices de determinados vegetais, sendo o principal a *Hevea Brasiliensis*, conhecida popularmente como seringueira, que é uma planta de origem sul-americana, mais especificamente da região Amazônica (HURLEY, 1981).

A borracha já era conhecida antes mesmo da chegada de Cristóvão Colombo às Américas. Relatos históricos apontam que a civilização Maia, por volta do século XI, já utilizava bolas de borracha em jogos (HURLEY, 1981). Entretanto, os primeiros estudos científicos acerca da borracha foram realizados por Charles de la Condamine, que conheceu esse material durante expedição ao Peru, demoraram mais de 200 anos após a chegada de Colombo ao Novo Mundo (HURLEY, 1981; MORTON, 1981).

Durante o século XVIII, o Brasil iniciou a produção de botas para o exército português, evento que indica o início da industrialização da borracha no país. No fim do século XVIII, surgiu a primeira patente relacionada à borracha, depositado pelo inglês Samuel Peal, para fabricação de materiais a prova d'água (HURLEY, 1981). Na virada do século XVIII, o Brasil começou a exportar artigos de borracha natural principalmente para a Europa e EUA (JONES e ALLEN, 1992).

Em 1820, cientistas iniciaram experimentos com borracha para encontrar possíveis

substitutos sintéticos para a borracha natural (KOHJIYA e IKEDA, 2014). Em 1839, Charles Goodyear, engenheiro americano, descobriu de maneira acidental o processo de vulcanização (o látex, misturado com enxofre e submetido a tratamento com calor, adquire maior elasticidade, estabilidade e resistência ao atrito) (ROBERTS, 1952). Essa descoberta constituiu o primeiro grande passo para a era da indústria da borracha.

O pneumático foi inventado pelo engenheiro escocês Robert William Thomson em 1846; contudo, esse produto não obteve aprovação imediata do mercado devido à falta de persistência de Thomson, que abandonou a ideia em favor de tiras de borracha para recobrir rodas (JONES e ALLEN, 1992).

A utilização da borracha ainda era limitada no final do século XIX e início do século XX devido à pouca industrialização da extração do látex em terras brasileiras. Além disso, o Brasil não permitia a exportação de sementes de seringueiras. Por conta dessa situação e do interesse inglês no látex, em 1876 Henry Wickman, a serviço do Império Britânico, contrabandeou 70.000 sementes de *Hevea Brasiliensis*, para serem plantadas em colônias britânicas no sudeste asiático (HURLEY, 1981; JONES e ALLEN, 1992; ROBERTS, 1952).

Em 1826, Faraday já tinha descoberto a composição química básica da NR, porém não conhecia ainda a sua estrutura. Em 1879, Bouchardat obteve com sucesso o monômero isopreno a partir da decomposição da borracha natural e realizou a polimerização reversa para borracha. De maneira similar, Tilden, em 1884, sintetizou borracha do isopreno obtido de turpentina (JONES e ALLEN, 1992). Contudo, esses processos ainda requeriam avanços tecnológicos para viabilizar a produção em escala industrial de borrachas sintéticas. Por isso, foi necessário esperar a evolução de processos de polimerização mais convenientes (MORTON, 1981).

No fim do século XIX, um cirurgião veterinário escocês chamado John Dunlop reinventou o pneumático, patenteando a ideia de colocar um tubo de ar numa roda de triciclo. Essa invenção constituiu o pneu padrão a partir de 1895, quando a Michelin começou a produção de pneus para automóveis. A partir desse fato, aconteceu uma revolução no sistema de transportes no mundo (HURLEY, 1981; JONES e ALLEN,

1992).

Na virada do século XIX, o Brasil continuava sendo o maior exportador de borracha do mundo, mas já enfrentava a concorrência das plantações asiáticas. Em 1912, as colônias inglesas ultrapassam pela primeira vez a produção de borracha brasileira e, dois anos depois, a produção asiática dobrou em relação à brasileira (HURLEY, 1981; JONES e ALLEN, 1992). Essa supremacia da produção de borracha pelas colônias britânicas era esperada. Ao contrário do que caracterizava a produção brasileira, que precisava de muitos seringueiros na floresta, a borracha asiática quase não apresentava desafios para a expansão. As condições asiáticas eram extremamente favoráveis: enormes extensões de terra podiam ser ocupadas sem burocracia (com média de 200 árvores por hectare, enquanto na Amazônia eram duas ou três árvores por hectare); mão-de-obra era disponível e barata; e o transporte era feito sem dificuldades (BUENO, 2012). Por conta disso, em 1922, a produção asiática já atingia 93% da produção mundial de NR, atingindo, em 1932, expressiva marca de 98% de produção mundial (HURLEY, 1981).

As investigações de Bouchadart (1879) e Tilden (1884) com isopreno para produção de borrachas sintéticas foram seguidas pelos trabalhos de Kondakow (1900), utilizando o monômero 2,3-dimetilbutadieno, Thiele (1901), com piperíleno, e Lebedev (1910), com 1,3-butadieno (MORTON, 1981). Entretanto, a principal descoberta científica nesse período foi realizada por Matthews e Strange (HALASA, 1981), que em 1910 descreveram a preparação de poli(isopreno) utilizando catalisadores de sódio (MORTON, 1981). Em 1913, Harries observou que o 1,3-butadieno poderia ser polimerizado da mesma forma que o isopreno.

A possibilidade de obtenção de 1,3-butadieno (BD) a partir de etanol foi descoberta no início do século XX, em 1903, por meio da passagem de vapor de etanol a altíssimas temperaturas (550-600°C) sobre alumínio, com rendimentos baixos para o 1,3-butadieno. Em 1915, pesquisas já relatavam rendimentos de 18% para o BD em um processo que envolvia etanol e acetaldeído sobre catalisadores de alumina a 440-460°C. Em 1929, o químico Lebedev propôs um sistema com uma única etapa para converter etanol em butadieno sobre um catalisador misto de ZnO/Al₂O₃, com seletividade de 18%. Nas

décadas de 1930 e 1940, pesquisas conduzidas na União Soviética (URSS) utilizaram novos catalisadores e obtiveram seletividades de até 70% (as composições químicas dos catalisadores foram mantidas em segredo) para produzir 1,3-butadieno a partir de etanol (JONES, 2014; LEBEDEV, 1933; MORTON, 1981).

Durante a década de 1920, a URSS e a Alemanha transformaram a polimerização de 1,3-butadieno à base de catalisadores de sódio em processos comerciais. No fim dessa década, porém, os alemães voltaram a atenção para a copolimerização de 1,3-butadieno com estireno por emulsão, para produzir a borracha sintética conhecida como BUNA (MORTON, 1981). Nessa mesma época, patentes da copolimerização de 1,3-butadieno com acrilonitrila por emulsão foram depositadas pela mesma empresa, a I.G. Farbenindustrie (HURLEY, 1981; MORTON, 1981).

O desenvolvimento de borrachas sintéticas nos EUA só aconteceu de forma mais intensa ao final da Segunda Guerra Mundial, quando os japoneses impediram que os americanos e seus aliados usufruíssem da borracha natural produzida nas plantações do sudeste asiático (HURLEY, 1981; JONES e ALLEN, 1992; MORTON, 1981). Por conta dessa situação, os americanos criaram um programa de emergência para suprir a demanda por borrachas sintéticas para a guerra, incentivando pesquisas nessa área. Assim, em um curto espaço de tempo (1942-1947) o governo americano desenvolveu a borracha GRS (*Government Rubber-Styrene*), um tipo de borracha SBR americana (JONES e ALLEN, 1992; ROBERTS, 1952).

Na década de 1950, Ziegler, na Alemanha, descobriu que o etileno poderia ser polimerizado a baixas pressões na presença de uma mistura de um metal de transição e um metal alquilado. Natta e colaboradores, na Itália, estenderam as possibilidades para essa reação, incluindo a polimerização isoespecífica do propeno (COSSEE, 1964). Com base nessas descobertas, novas gerações de borrachas BR apareceram. Com o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, a Firestone e a Rubber Company foram as primeiras empresas a produzir polímeros à base de butadieno de baixo *cis*, enquanto a Goodyear, a Goodrich e a Rubber Company produziam também borrachas à base de 1,3-butadieno alto *cis* (MORTON, 1981).

Durante os anos 1970, o uso do polibutadieno começou a se difundir e ocorreu a expansão de muitas plantas industriais. No início dos anos 1990, a Bayer (atual Arlanxeo), reconheceu o potencial dos catalisadores à base de neodímio para polimerizações em fase gasosa e em solução de BD (MATLACK, 2010; NUYKEN, 2006).

A borracha sintética também pode ser facilmente vulcanizada por meio da adição de enxofre, sendo atualmente produzida a baixo custo, quando comparada com a NR (LIU *et al.*, 2018). Entretanto, nenhuma borracha sintética produzida até os dias atuais apresentou todas as características da borracha natural; por isso, o látex extraído das seringueiras ainda é muito utilizado, principalmente na área biomédica (OF AMERICA, 2004). Contudo, na indústria automobilística, principalmente na produção de pneumáticos, a utilização de borracha sintética domina o mercado há bastante tempo.

2.2 Butadieno

Existem dois isômeros básicos do butadieno (C_4H_6): o 1,3-butadieno e o 1,2-butadieno. O 1,3-butadieno é uma *commodity* da indústria petroquímica, enquanto o 1,2-butadieno é apenas um subproduto da produção do 1,3-butadieno, tendo quase nenhum interesse comercial (SUN e WRISTERS, 2000). Por isso, a referência ao butadieno quase sempre diz respeito ao 1,3-butadieno.

O 1,3-butadieno é um gás não-corrosivo, incolor e inflamável nas CNTP. Esse monômero é bastante solúvel em solventes orgânicos usuais, porém tem solubilidade muito baixa em água e em álcoois, como metanol e etanol. Os pontos de fusão e ebulição do butadieno são iguais a -108,9 e -4,4°C, respectivamente (NIST, 2011).

O BD apresenta isomeria geométrica, como apresentado na Figura 2.1. O isômero trans-1-4 é mais estável do que a forma cis-1,4 na temperatura ambiente; contudo, como existe uma barreira energética pequena, o rápido equilíbrio faz com que ambos os isômeros estejam presentes e participem das reações químicas (SUN e WRISTERS, 2000).

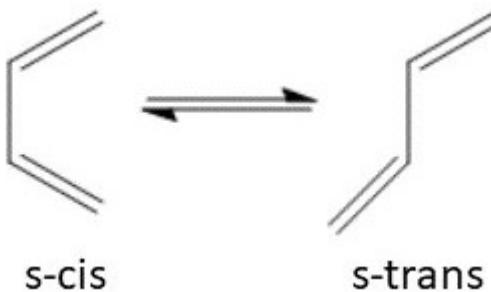


Figura 2.1: Estrutura dos isômeros geométricas do 1,3-butadieno (SUN e WRISTERS, 2000).

O butadieno é um dieno; porém, industrialmente é classificado como uma olefina, constituindo matéria-prima para a produção de diversos tipos de elastômeros, normalmente utilizados principalmente na indústria de pneumáticos e intimamente ligado ao consumo da indústria de automóveis. Com esse composto é possível obter a borracha de polibutadieno (BR), que é um homopolímero e as borrachas de SBR e NBR, que são copolímeros de butadieno com estireno e de butadieno com acrilonitrila, respectivamente. Além disso, o BD é intermediário químico de monômeros usados para a produção de outros polímeros e borrachas. Entretanto, a maior parte do butadieno é destinada à produção de BR e SBR, que representam cerca de 60% do mercado de BD (IISRP, 2016; SUN e WRISTERS, 2000; WHITE, 2007).

O BD é produzido principalmente como subproduto do craqueamento a vapor da nafta nos EUA, Europa e Japão. O fluxograma desse processo de craqueamento é mostrado na Figura 2.2. Nas outras regiões, esse monômero é produzido a partir do etanol. Pesquisas conduzidas desde a década de 1970 têm buscado alternativas para a produção do butadieno, usando outros hidrocarbonetos, minérios e fontes renováveis, como óleos vegetais e celulose (CHOCA, 1978; SUN e WRISTERS, 2000). DA ROS *et al.* (2016) estudaram a obtenção do 1,3-butadieno por meio do etanol utilizando catalisadores de zircônio e zinco e obtiveram conversões de até 25% de 1,3-butadieno.

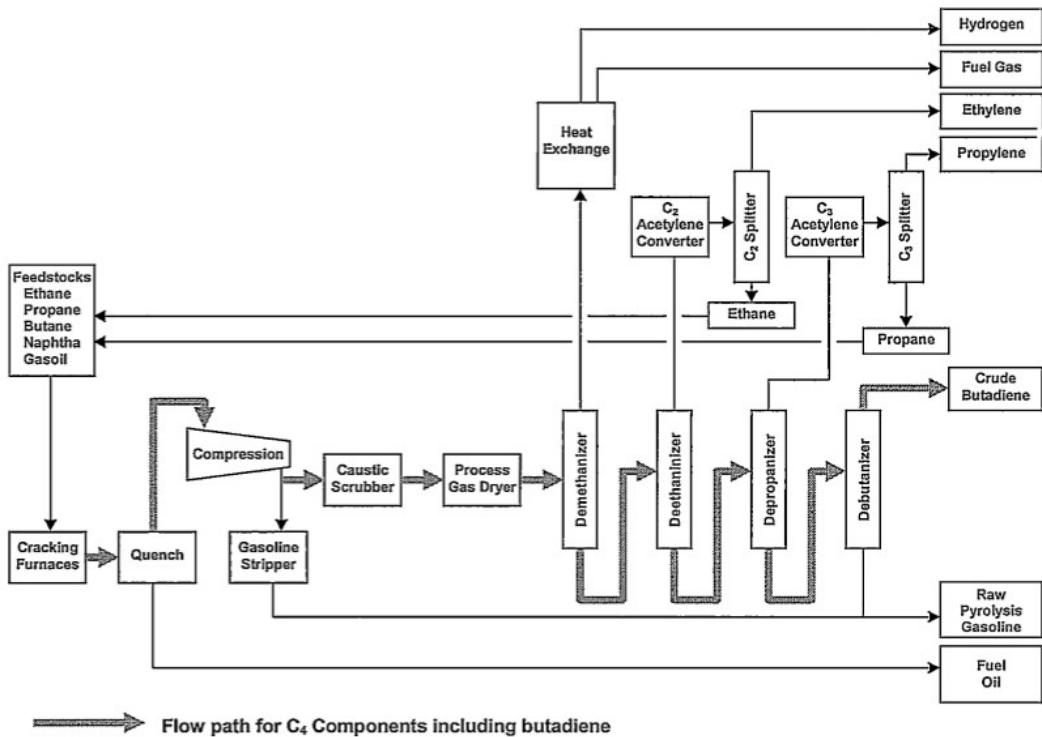


Figura 2.2: Planta simplificada de craqueamento a vapor (adaptado de (WHITE, 2007)).

É relevante observar que recentes descobertas de grandes reservas de gás de xisto (*shale gas*) e de gás não convencional, sobretudo nos EUA, podem levar a uma grave redução na oferta mundial de butadieno a curto e longo prazos, uma vez que esse gás constitui uma matéria-prima mais rentável do que as tradicionais para a produção de etileno. Portanto, é natural que o uso de *shale gas* imponha paulatinamente a substituição das unidades de craqueamento a vapor para a produção de eteno (SUSHKEVICH *et al.*, 2015). O aumento da demanda por butadieno, atrelada à redução na oferta global desse monômero, vem levando pesquisadores a buscar novas tecnologias para a produção dessa importante *commodity* a partir de fontes renováveis (DA ROS *et al.*, 2017; SUSHKEVICH *et al.*, 2014, 2015).

Conforme relatado anteriormente, BR apresenta baixa interação com aditivos polares, o que pode comprometer a eficiência da mistura com cargas polares usadas para a pré-vulcanização. Desse modo, é de suma importância o estudo da adição de modificadores polares na síntese de BR (SIRISINHA e PRAYOONCHATPHAN, 2001).

2.3 Polibutadieno

A indústria de borracha é uma indústria química de classe mundial sendo que 60% da produção mundial de borracha está associada à produção de borrachas sintéticas (SR). No Brasil, o consumo de borracha natural é de aproximadamente 300 mil toneladas por ano, enquanto o consumo de borracha sintética é de 410 mil toneladas por ano. No âmbito mundial, pode se observar que a Ásia é a região onde se consome mais borracha sintética, com especial destaque para a China, que consome aproximadamente 30% da capacidade global das SR. Na Figura 2.3 é relatado os principais consumidores de SR mundialmente. Além disso, pode ser observado na Figura 2.4 que o mercado asiático vem crescendo bastante nos últimos anos, principalmente por conta da China, contradizendo o restante do mundo, onde o consumo vem se mantendo bastante estável nos últimos 10 anos (IISRP, 2016).

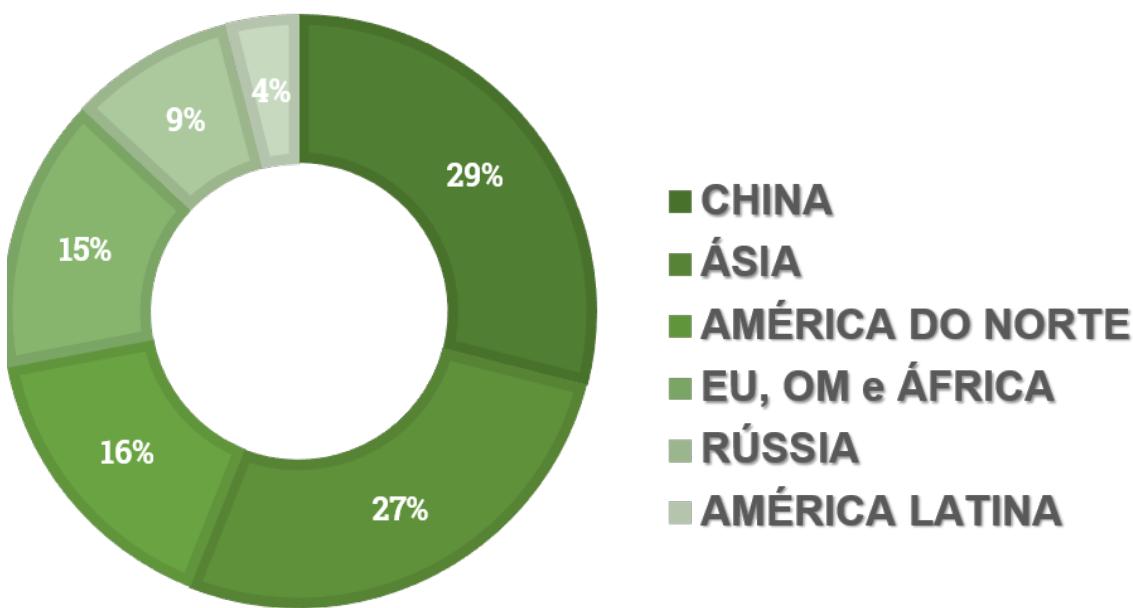


Figura 2.3: Estrutura do mercado mundial de borrachas sintéticas por região em 2015 (IISRP, 2016).

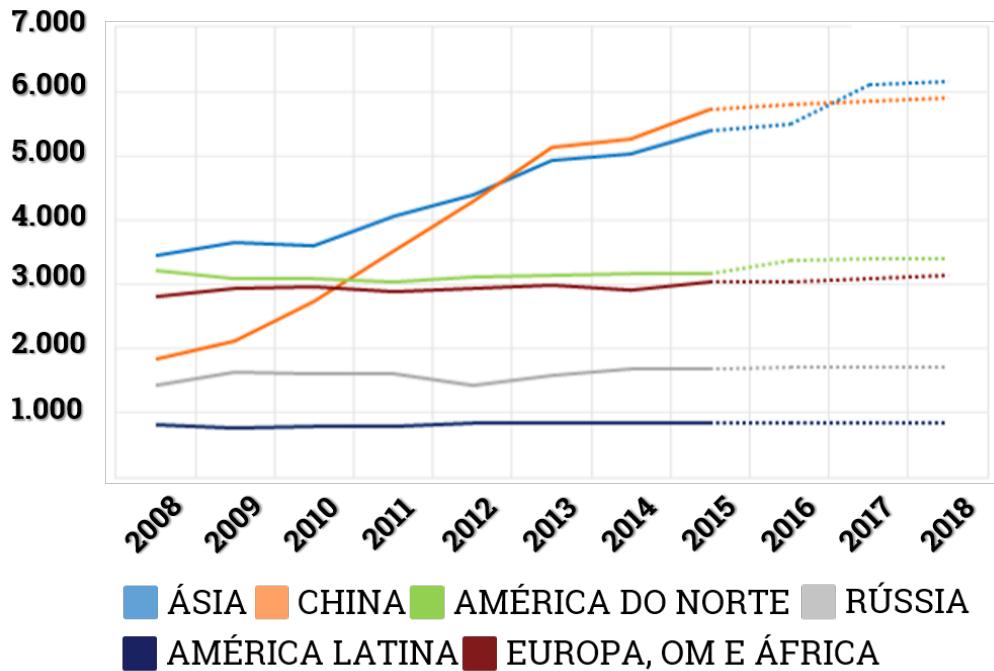


Figura 2.4: Expansão do mercado mundial de borrachas sintéticas por região (IISRP, 2016).

O polibutadieno foi uma das primeiras borrachas sintéticas a serem produzidas. As aplicações desse elastômero são inúmeras e podem ser encontradas em pneumáticos, bolas de golfe, cabos, calçados, aditivos para outros plásticos, entre outros. Esse material é bastante utilizado por conta da boa resistência à abrasão, boa resiliência e principalmente à resistência ao rasgo no uso em baixas temperaturas (FRIEBE *et al.*, 2002). Contudo, mais de 70% da produção de borracha à base de butadieno é destinada para a indústria de pneumáticos (IISRP, 2016). O BR de alto *cis* é bastante utilizado para a produção de pneumáticos, uma vez que apresenta maior resistência à abrasão e menor resistência ao rolamento, o que contribui com a redução da emissão de gases poluentes (MELLO *et al.*, 2004a).

O BR é o elastômero sintético mais produzido mundialmente (cerca de 25% da produção mundial). Logo em seguida vêm as borrachas de estireno com butadieno em emulsão e em solução, que detêm aproximadamente 24 e 10% do mercado, respectivamente. Na Figura 2.5 se encontra o *ranking* das principais borrachas sintéticas no âmbito mundial. O mercado para borracha à base de butadieno foi o que mais cresceu dentre os demais de mercados de borrachas sintéticas, saindo de 3 milhões toneladas em

2010 para aproximadamente 5 milhões toneladas em 2015, como pode ser observado na Figura 2.6 (IISRP, 2016).

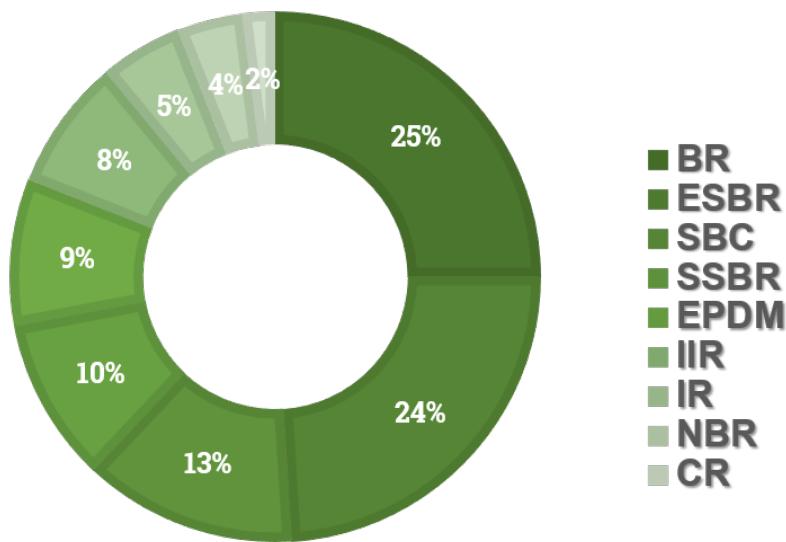


Figura 2.5: Estrutura do mercado mundial de borrachas sintéticas por elastômero em 2015 (IISRP, 2016).

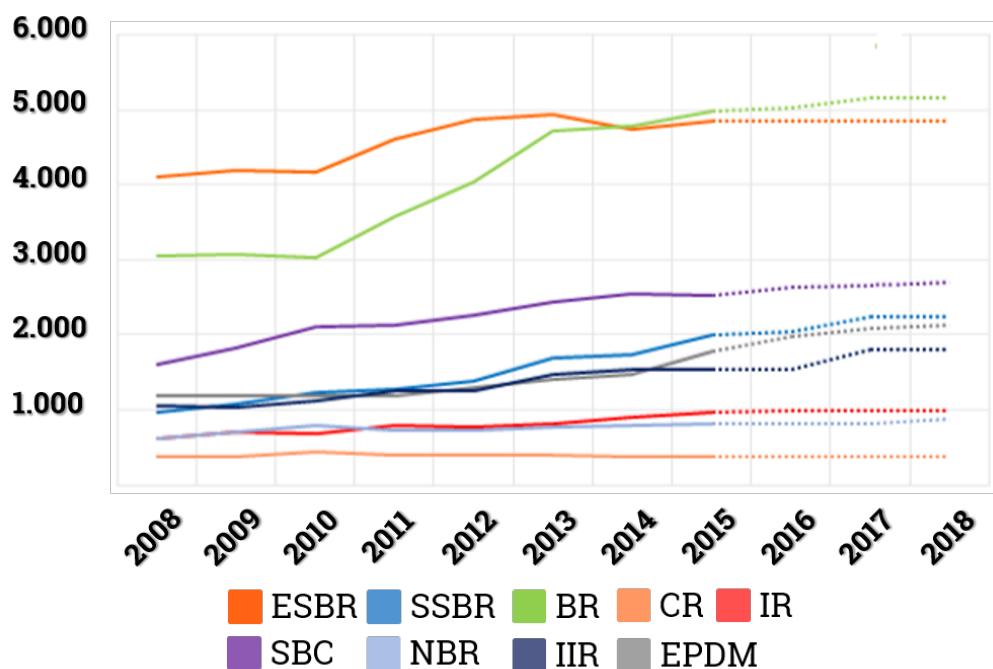


Figura 2.6: Expansão do mercado mundial de borrachas sintéticas por elastômero (IISRP, 2016).

Na polimerização do 1,3-butadieno, cinco tipos de estruturas isoméricas podem ser

formadas: 1,2-vinila-isotático, 1,2-vinila-sindiotáctico, 1,2-vinila-atático, 1,4-*cis* e 1,4-*trans*. As propriedades, características físicas e as aplicações do polibutadieno são determinadas a partir da estrutura isomérica (NUNES *et al.*, 2005). A Tabela 2.1 apresenta os tipos de isômeros (Figura 2.7) e as suas principais características (NUNES *et al.*, 2005).

Tabela 2.1: Características dos isômeros de polibutadieno (NUNES *et al.*, 2005).

Isômeros	Característica Física	Densidade (g/cm ³)	T _g (°C)	T _m (°C)
1,4- <i>cis</i>	Amorfo (elastômero)	0,93-1,02	-110	2-4
1,4- <i>trans</i>	Cristalino	1,01	-110	143-145
1,2-vinila-isotático	Cristalino	0,96	0-10	120-128
1,2-vinila-sindiotáctico	Cristalino	0,96	0-10	154-156
1,2-vinila-atático	Amorfo	-	0-10	-

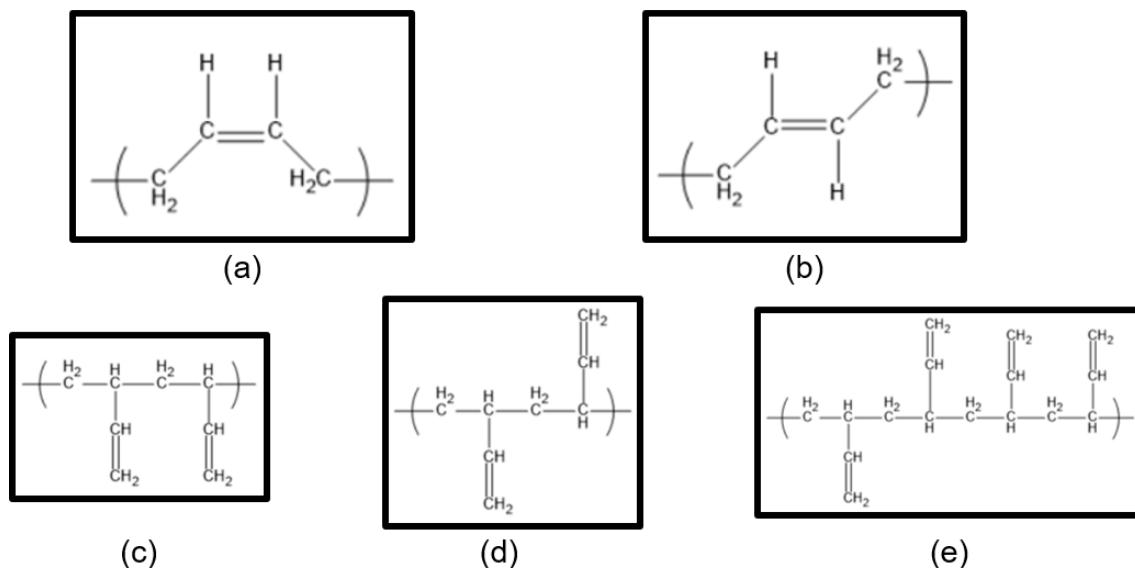


Figura 2.7: Estruturas isoméricas do polibutadieno: (a) 1,4-*cis*; (b) 1,4-*trans*; (c) 1,2-vinila-isotático; (d) 1,2-vinila-sindiotáctico; (e) 1,2-vinila-atático (NUNES *et al.*, 2005).

A Tabela 2.2 apresenta as características físicas principais e algumas aplicações comuns dos diferentes tipos de polibutadieno (NUNES *et al.*, 2005).

Tabela 2.2: Características físicas e aplicações dos isômeros de polibutadieno (NUNES *et al.*, 2005).

Isômeros	Características Físicas e Aplicações
Baixo 1,4- <i>cis</i> (<91% de unidades 1,4 <i>cis</i>)	Aplicação semelhante à da borracha natural, quando aditivado. Utilizado em pneus, correias transportadoras, solados para calçados, isolante para cabos, fios, brinquedos e bolas de golfe.
Médio 1,4- <i>cis</i> (92 a 96% de unidades 1,4 <i>cis</i>)	
Alto 1,4- <i>cis</i> (>96% de unidades 1,4 <i>cis</i>)	
Alto 1,4- <i>trans</i>	Termoplástico altamente cristalino e com alto ponto de fusão. Utilizado apenas como reforço para pneumáticos.
Médio 1,4- <i>trans</i>	Elastômero utilizado em misturas com outras borrachas sintéticas ou com borracha natural. Aplicado em bandas de rodagem de pneus, toner e cintos de segurança.
1,2-vinila-isotáctico	Polímero cristalino, sem aplicação comercial significativa.
1,2-vinila-sindiotáctico	Polímero cristalino, utilizado para a fabricação de fibras de carbono ou grafite.
1,2-vinila-atáctico	Elastômero amorfo, utilizado em formulações para pneus.

2.4 Mecanismo cinético da reação de polimerização do butadieno

Como mencionado anteriormente, BR é sintetizada majoritariamente por meio de polimerização por coordenação, utilizando catalisadores Ziegler-Natta. As principais etapas que ocorrem durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno são a ativação do catalisador, a iniciação, a propagação, a transferência de cadeia espontânea, a transferência de cadeia para o monômero, a transferência de cadeia para o cocatalisador e a reincorporação do macromonômero (HERRERA-ORDONEZ *et al.*, 2013).

2.4.1 Ativação do catalisador

A polimerização com catalisadores à base de metais lantanídicos ocorre por meio da inserção do monômero na ligação carbono-lantanídeo, formada entre o carbono da cadeia de polímero vivo e o metal de transição do complexo. Para sistemas catalíticos obtidos a partir de um alquilalumínio e um sal de lantanídeo, a primeira ligação carbono-lantanídeo é produzida quando se prepara o catalisador, devido à reação de alquilação do lantanídeo. Outra reação que acontece durante a preparação do catalisador é a reação de halogenação, que é necessária para a obtenção de valores elevados de unidades 1,4-*cis* (FERREIRA *et al.*, 2009; NUNES *et al.*, 2005). Essa etapa é conhecida como etapa de ativação do catalisador, uma vez que é a responsável pela geração dos centros ativos (AC). A Figura 2.8 apresenta as possíveis reações que podem ocorrer entre o hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) e o versatato de neodímio.

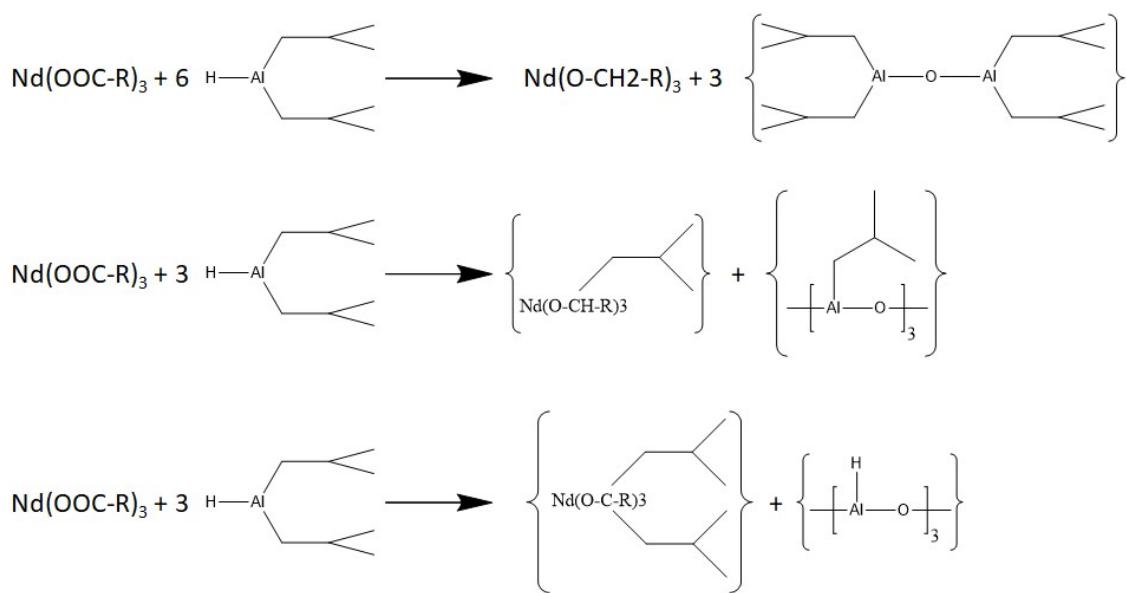


Figura 2.8: Possíveis reações entre o co-catalisador DIBAH e o catalisador versatato de neodímio (adaptado de FRIEBE *et al.* (2002)).

Para catalisadores à base de neodímio, acredita-se que possam existir vários sítios catalíticos durante a polimerização do 1,3-butadieno, cujas diferenças estão relacionadas ao número de substituintes alquils. Cada centro ativo propaga a uma taxa diferente, o que pode resultar em distribuições de massas moleculares multimodais (HERRERA-ORDONEZ *et al.*, 2013). A possível existência de vários sítios ativos não significa que

todos os sítios estejam presentes simultaneamente. A multiplicidade desses sítios pode ser notada indiretamente a partir de análises de GPC do polímero formado (HERRERA-ORDONEZ *et al.*, 2013; MELLO e COUTINHO, 2008). Na Figura 2.9, podem ser observadas as possíveis estruturas desses centros ativos.

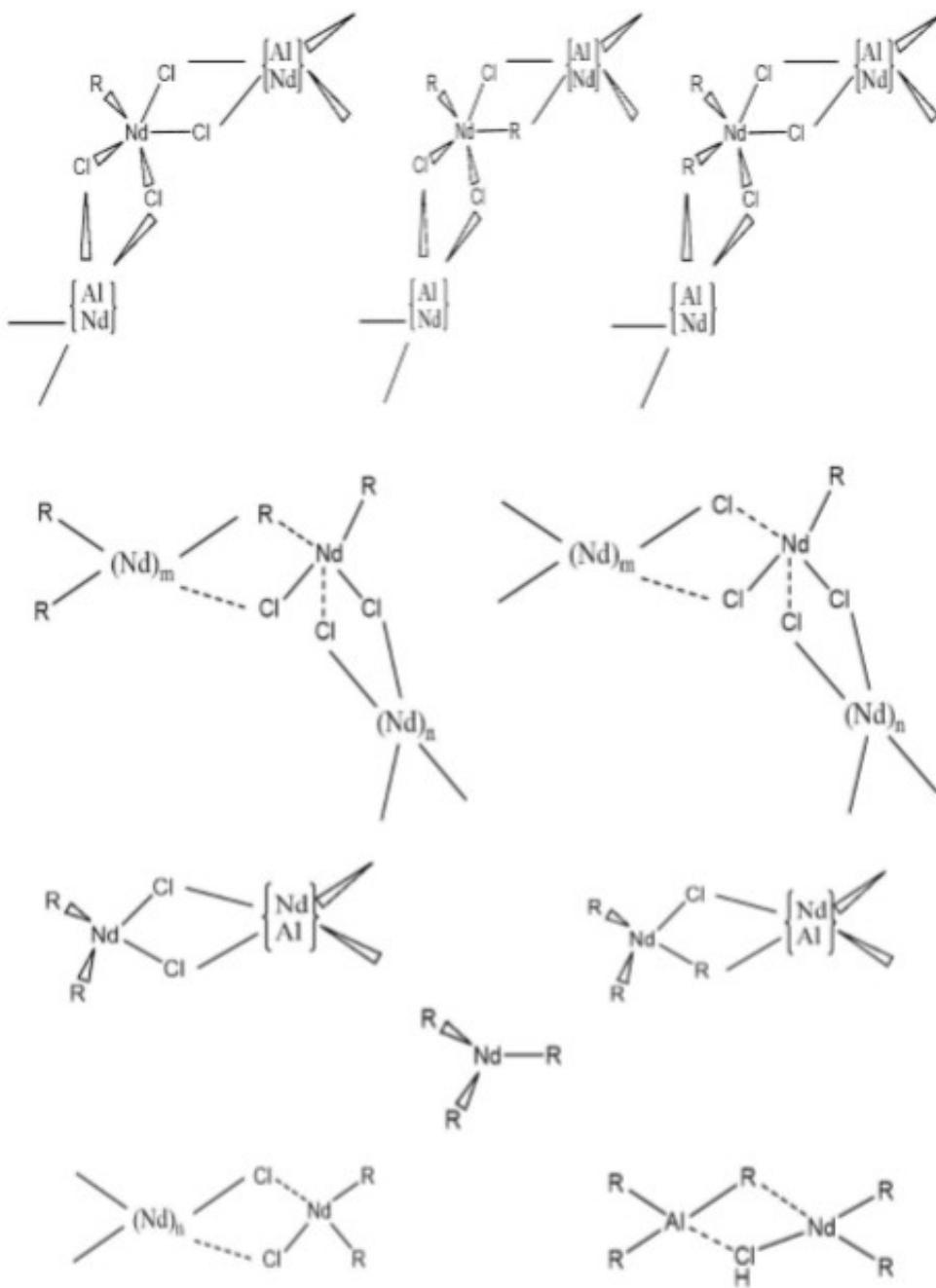


Figura 2.9: Possíveis estruturas dos centros ativos de catalisador à base de neodímio (adaptado de FRIEBE *et al.* (2002) e MELLO e COUTINHO (2008)).

2.4.2 Iniciação

A etapa de iniciação é a responsável pela inserção da primeira molécula de monômero, que forma uma ligação alílica carbono-metal entre o metal lantanídico e o carbono do monômero. Para os sistemas catalíticos formados por um aquilalumínio e um metal de transição, a inserção da primeira molécula de monômero ocorre na primeira ligação M_t -C (M_t - metal de transição; C - carbono do grupo alquila do organoalumínio), que é produzida na formação dos centros ativos por meio da reação de alquilação do metal de transição. Essa ligação dá origem ao complexo η^3 -butenila (Figura 2.10). O η^3 simboliza que o metal está complexado por três átomos de carbono, com uma dupla ligação deslocalizada (RICCI *et al.*, 1987).

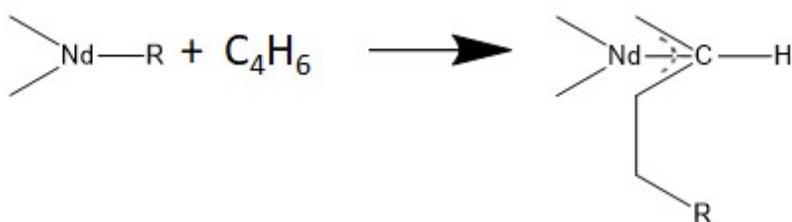


Figura 2.10: Formação do grupo η^3 -butenila (adaptado de RICCI *et al.* (1987)).

2.4.3 Propagação

A etapa de propagação é considerada a etapa mais importante da polimerização, sendo responsável pelo crescimento da cadeia polimérica (MANO e MENDES, 1999; ODIAN, 2004). O complexo η^3 -butenila formado na etapa de iniciação reage com a molécula de monômero, inserindo o monômero entre o metal de transição e a última unidade inserida de monômero. A cada nova inserção, uma nova ligação η^3 -alílica é formada (MELLO e COUTINHO, 2008). Esta ligação entre a cadeia em crescimento e o lantanídeo pode existir sob as formas isoméricas *anti* e *sin*, que se encontram em equilíbrio (Figura 2.10) (MELLO e COUTINHO, 2008; NUNES *et al.*, 2005). A estrutura do grupo η^3 -butenila depende do modo de coordenação do monômero (Figura 2.11).

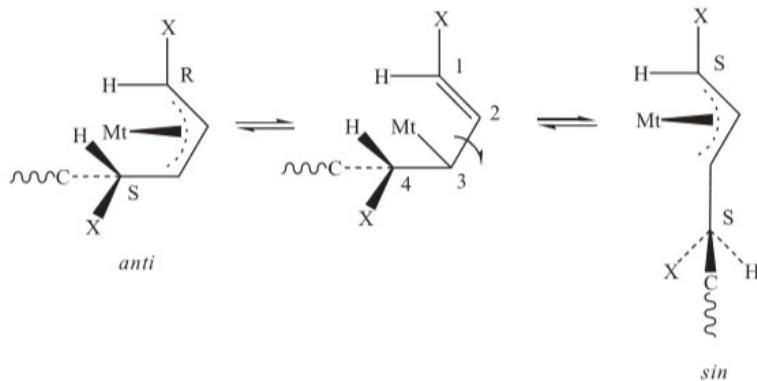


Figura 2.11: Equilíbrio das formas isoméricas *anti* e *sin* do grupo η^3 -butenila (adaptado de NUNES *et al.* (2005)).

A formação das estruturas 1,2 ou 1,4 depende do átomo de carbono (C_1 ou C_3) com que a nova molécula de monômero é inserida. Se o monômero for inserido em C_1 , a estrutura resultante é do tipo 1,4-*cis* ou 1,4-*trans*; se for em C_3 , formam-se unidades de 1,2-vinílicas (Figura 2.12).

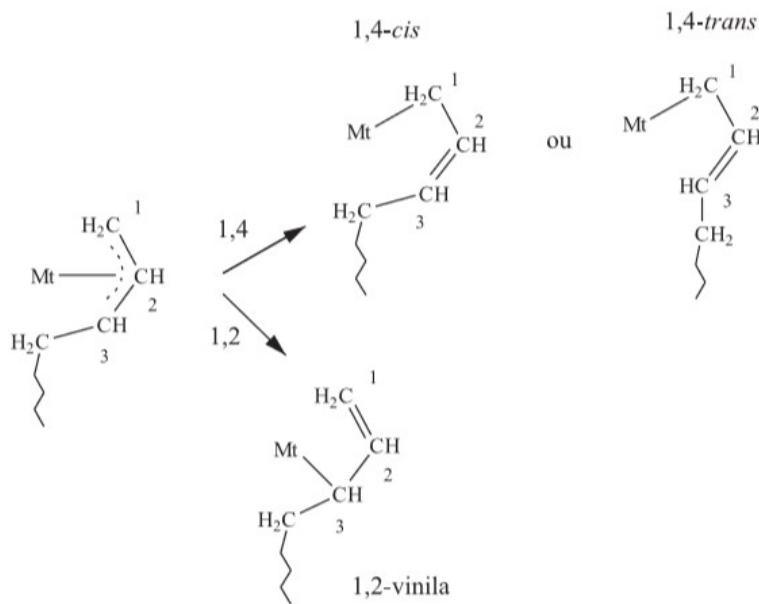


Figura 2.12: Quimiosseletividade da polimerização de butadieno por coordenação (adaptado de NUNES *et al.* (2005)).

De acordo com NUNES *et al.* (2005), o fator determinante para que a configuração final do polímero tenha estrutura *cis* ou *trans* é o modo como ocorre a coordenação do monômero com o metal de transição e as características do complexo catalítico.

Na ausência de um grupo volumoso no C₂ do complexo η^3 , o equilíbrio tende em direção à forma *sin* na temperatura ambiente, por ser essa a forma mais estável termodinamicamente (NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2004).

Contudo, a velocidade relativa do processo de inserção do monômero ou a velocidade de isomerização *anti-sin* podem controlar a formação de unidades *cis* e *trans*. Se a inserção for mais rápida que a isomerização, a formação de estruturas 1,4-*cis* pode ser favorecida; caso contrário, pode ocorrer a formação de estruturas 1,4-*trans*, como é possível observar na Figura 2.13 (NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2004).

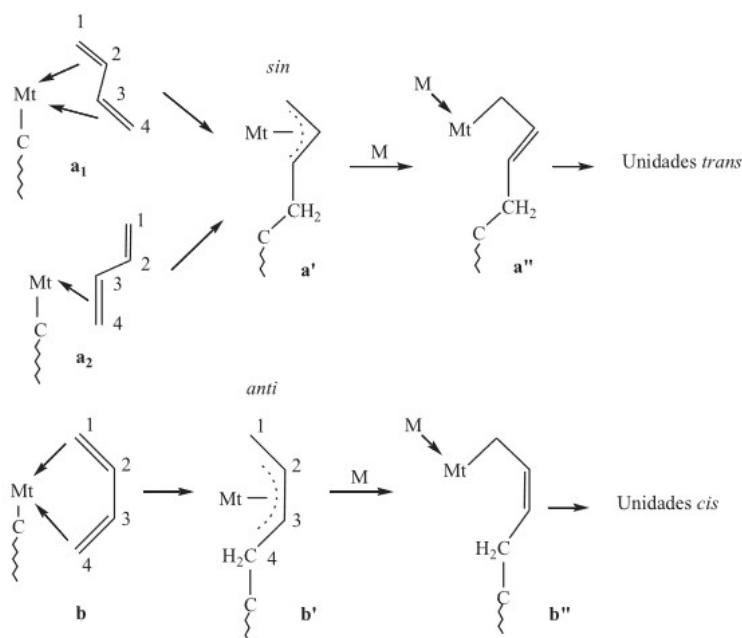


Figura 2.13: Mecanismo de formação de unidades *cis* e *trans* na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de NUNES *et al.* (2005)).

2.4.4 Transferência de cadeia

As reações de transferência de cadeia são importantes para a reação, uma vez que controlam as massas molares do polímero produzido e podem ser facilmente conduzidas por meio da transferência de hidrogênio com os complexos π . Essas reações podem se dar de diferentes maneiras: de modo espontâneo, pela transferência para o alquilalumínio, para o próprio monômero ou então para algum outro composto presente no meio reacional, dado que o catalisador é muito sensível à presença de impurezas (COOPER,

1970; NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2004).

As reações de transferência para o organoalumínio têm sido muito estudadas para a polimerização do polibutadieno, sendo essa a reação de transferência de cadeia mais importante. Essa reação também é mais prática para controlar a massa molar do polímero, já que o alquilalumínio é usado como cocatalisador. Por essa razão, o tipo e o teor do alquilalumínio utilizado afetam muito as massas molares médias e as distribuições de massas moleculares do produto final (HSIEH e YEH, 1985; IOVU *et al.*, 1999; NUNES *et al.*, 2005; ZHIQUAN *et al.*, 1980). Após a reação de transferência, é gerado um sítio ativo que é capaz de iniciar uma nova cadeia polimérica (Figura 2.14).

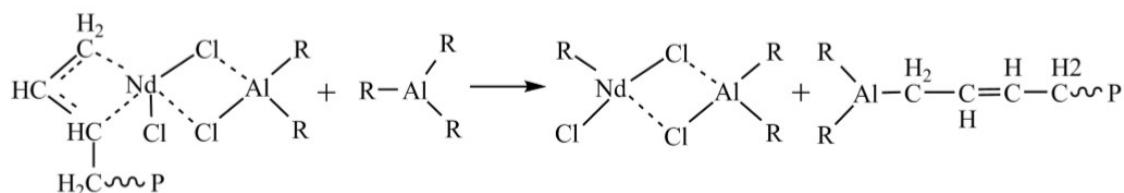


Figura 2.14: Mecanismo de transferência de cadeia para o composto alquilalumínio na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de MANUIKO *et al.* (2010)).

A reação de transferência de cadeia para o monômero (Figura 2.15) resulta da substituição da cadeia em crescimento no sítio ativo por uma molécula de monômero. O aumento da conversão gera um aumento substancial na viscosidade do meio reacional. A partir disso, a aproximação do monômero ao centro ativo fica dificultada, prejudicando a coordenação do complexo η -butenila (IOVU *et al.*, 1999; MANUIKO *et al.*, 2010).

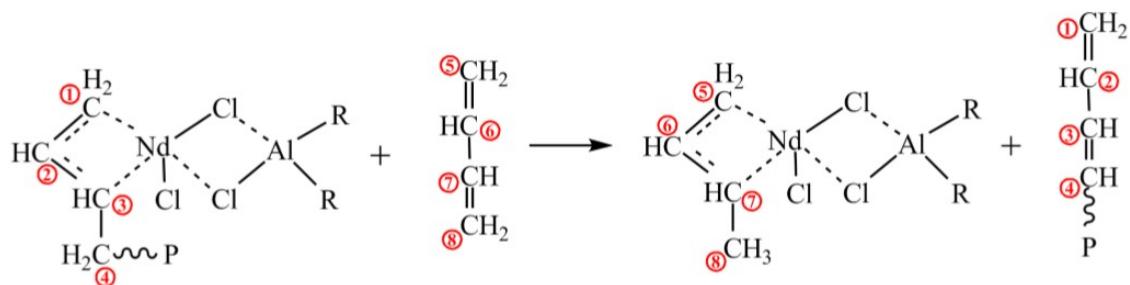


Figura 2.15: Mecanismo de transferência de cadeia para o monômero na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de MANUIKO *et al.* (2010)).

2.4.5 Reincorporação do macromonômero

A existência de ramos nas cadeias de polímero, mesmo que em baixas quantidades, pode afetar fortemente as propriedades finais dos materiais (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011). A formação de ramificações de cadeias longas é possível por meio da reincorporação do macromonômero, por conta das ligações duplas terminais, que produzem uma ramificação longa, e internas, que produzem dois ramos longos no caso de dienos (FERREIRA *et al.*, 2010; MANUIKO *et al.*, 2010). As Figuras 2.16 e 2.17 apresentam os mecanismos de reincorporação de macromonômeros por meio de ligação dupla terminal e de ligação dupla interna.

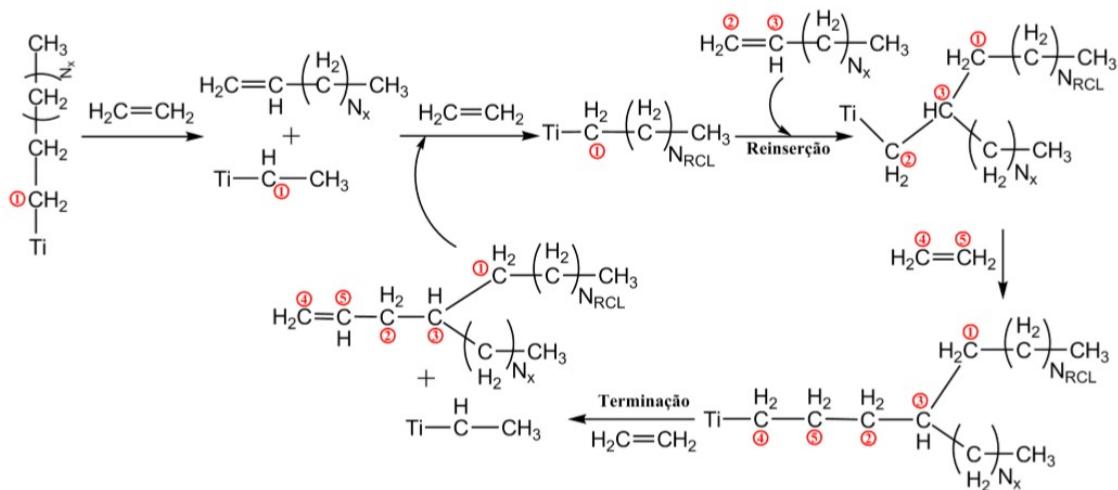


Figura 2.16: Mecanismo de reincorporação do macromonômero pela ligação dupla terminal na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de WOO *et al.* (1997)).

N_x : cadeia de tamanho N; N_{RCL} : cadeia de tamanho N com formação de ramificação de cadeias longas

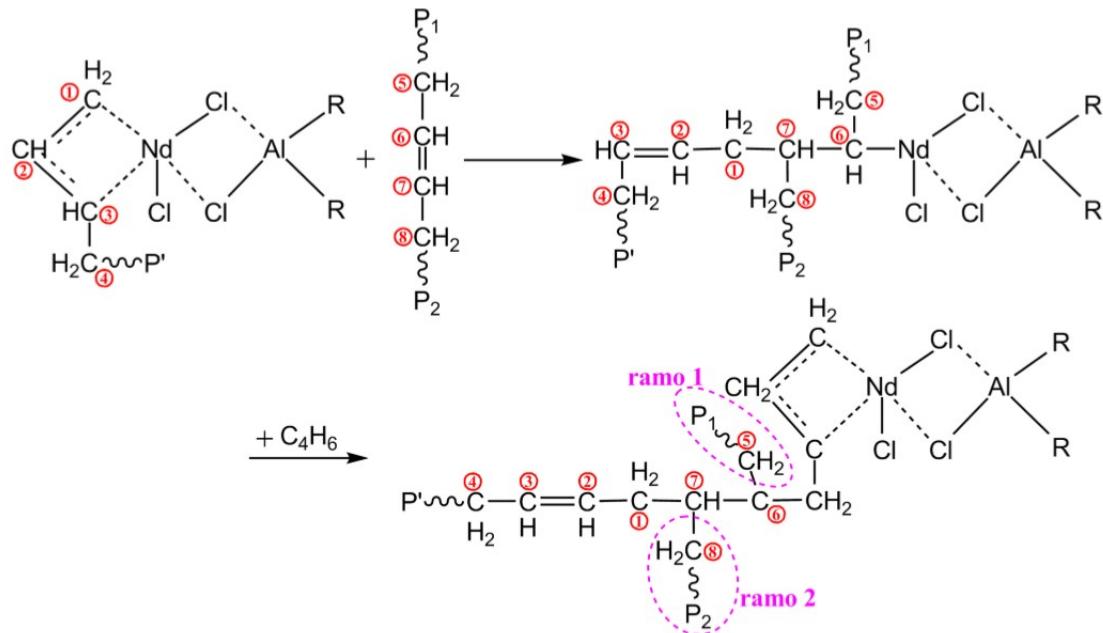


Figura 2.17: Mecanismo de reincorporação do macromonômero pela ligação dupla interna na polimerização do 1,3-butadieno por coordenação (adaptado de MANUIKO *et al.* (2010)).

2.5 Processos de polimerização de butadieno

O polibutadieno é responsável por aproximadamente 25% do mercado mundial de borrachas. As BR podem ser adquiridos de diferentes formas, que se diferenciam em termos de microestrutura molecular, das massas molares médias, das distribuições de massas molares, do grau de ramificação, dos tipos de ramificação e da funcionalização de grupos terminais (FERREIRA *et al.*, 2009).

A literatura descreve o comportamento de diferentes tipos de catalisadores nas reações de polimerização do 1,3-butadieno, podendo ser empregados iniciadores do tipo radicais livres, catiônicos, aniónicos ou de coordenação (NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2000).

A preparação da BR via radicais livres pode ser realizada com três técnicas distintas: polimerização em massa, polimerização em solução e polimerização em emulsão. Na polimerização em massa, o produto obtido resulta em duas frações distintas: uma de baixa massa molecular (solúvel) e uma de alta massa molecular (insolúvel). Por conta disso, a borracha formada é de baixa qualidade e com teor de gel elevado. Já na polimerização

em emulsão, o polímero formado tem massa molecular elevada e tendência para formar ligações cruzadas (NUNES *et al.*, 2005; ODIAN, 2004).

A polimerização radicalar do 1,3-butadieno leva à predominância das unidades 1,4 sobre as unidades 1,2, em virtude do baixo grau de impedimento estérico no carbono-4 em relação ao carbono-2 (Figura 2.18). A preferência pela propagação 1,4-*trans* sobre a 1,4-*cis*, em sistemas radicalares, é consequência da conformação do monômero, uma vez que a conformação s-*trans* é mais estável que a s-*cis* (NUNES *et al.*, 2005; ODIAN, 2004).

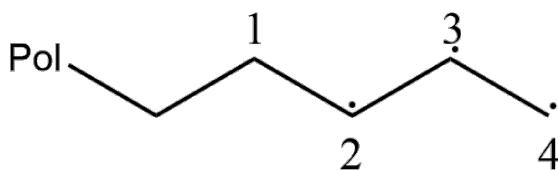


Figura 2.18: Estrutura do radical livre deslocalizado na polimerização radicalar do 1,3-butadieno.

A polimerização aniônica do 1,3-butadieno resulta em polímeros com diferentes microestruturas, dependendo do tipo de contra-íon e do centro de propagação do catalisador. A polimerização favorece a formação de estruturas vinílicas, no caso de íons livres solvatados. O centro aniônico no carbono-2 não é deslocalizado, como na polimerização radicalar. Quando se utiliza o lítio como contra-íon, existe uma certa tendência para a polimerização do carbono-4; entretanto, são obtidos rendimentos baixos e sempre com misturas de isômeros. A natureza do metal alcalino e o tipo de solvente regulam a microestrutura obtida do polibutadieno. Já a polimerização catiônica do butadieno resulta em polímeros de baixo peso molecular e que contêm estruturas ciclizadas (NUNES *et al.*, 2005; ODIAN, 2004; PIRES *et al.*, 2000).

A característica comum dos iniciadores de radicais livres é que, após a reação ser iniciada, a inserção de cada molécula de monômero ocorre na extremidade oposta à do fragmento do iniciador ligado à cadeia polimérica. Assim, o iniciador não participa diretamente da etapa de propagação do polímero. Em contrapartida, nas reações de polimerização aniônica, catiônica e por coordenação conduzidas com catalisadores do tipo Ziegler-Natta, a adição de cada unidade monomérica ocorre por meio da

quebra da ligação do fragmento do catalisador com a última unidade monomérica adicionada. Assim, o catalisador participa da etapa de propagação, possibilitando o controle estereoquímico do polímero (NUNES *et al.*, 2005).

Os mais recentes desenvolvimentos no ramos de catalisadores para a polimerização estereoespecífica 1,3-butadieno ocorreram na área dos catalisadores à base de metais de terras raras e lantanídicos, tendo em vista que o emprego desses catalisadores possibilita atingir altas atividades, controle eficiente das massas molares médias e altos graus de estereorregularidade. Esse é o caso dos sistemas catalíticos à base de neodímio, que têm sido bastante efetivos para a produção de borrachas de butadieno e isopreno com cerca de 97% e 95% de teor de 1,4-*cis*, respectivamente. Além disso, esses catalisadores impedem a ocorrência de gel (AMINOVA *et al.*, 2006; IOVU *et al.*, 1999). Alguns dos sistemas catalíticos de metais de transição para obtenção de polibutadienos do tipo 1,4-*cis*, 1,4-*trans* e 1,2-vinila podem ser encontrados nas Tabelas 2.3 e 2.4.

Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta utilizados na polimerização de 1,3-butadieno são constituídos basicamente por um composto organometálico e um composto de metal de transição. Dentre os organometálicos, os alquilalumínios se destacam. De maneira geral, organometálicos de metais do Grupo IA da Tabela Periódica favorecem a inserção de isômeros vinílicos , enquanto compostos dos Grupos IIA e IIIA favorecem a inserção do monômero pelo carbono-4 (Tabela 2.5). Dentre os compostos de metais de transição, podem ser mencionados os de titânio, cobalto, níquel e os da série dos lantanídeos (MELLO *et al.*, 2004a; NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2000).

A obtenção de polidienos estereorregulares depende de fatores que atuam tanto no preparo do catalisador (razão entre os reagentes, presença de pré-polímero, doadores de elétrons, natureza do solvente, ordem de adição dos componentes, adição de dienos, entre outros) quanto na reação de polimerização propriamente dita (temperatura, tempo, envelhecimento do catalisador, entre outros) (FERREIRA *et al.*, 2009; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO *et al.*, 2004a; NUNES *et al.*, 2005).

Para produzir borrachas de butadieno com alto teor de unidades 1,4-*cis* (>96%), de maneira geral utiliza-se como metal de transição um elemento da série dos lantanídeos.

Tabela 2.3: Sistemas catalíticos de metais de transição para obtenção de polibutadienos do tipo 1,4-*cis* e 1,4-*trans* (NUNES *et al.*, 2005; ODIAN, 2004).

Polibutadieno alto 1,4-<i>cis</i> (97 a 100 %)		
Sistemas à base de cobalto	Sistemas à base de titânio	Sistemas à base de níquel
AlR ₂ Cl + CoCl ₂ .EtOH	AlEt ₃ + TiCl ₄ + I ₂	AlEt ₃ + sais de Ni
LiBH ₄ + CoCl ₂ .AlCl ₃	AlEt ₃ + TiCl ₄ + AlI ₃	AlEt ₃ + sais de Ni + BF ₃
AlEt ₂ Cl + CoCl ₂ .2-piridina	AlEt ₃ + TiCl ₄ + AlEt ₂ I	AlEt ₃ + Ni(carboxilato) + HF
Polibutadieno médio 1,4-<i>cis</i> (92 a 96%)		
Sistemas à base de cobalto	Sistemas à base de titânio	Sistemas à base de níquel
LiAlH ₄ + complexo (octanoato de Co-AlCl ₃)	LiAlH ₄ + TiCl ₂ I ₂	AlEt ₃ + Ni(naftenato) +
MAO + Co(acac) ₃	LiAlH ₄ + TiCl ₄ + I ₂	BF ₃ (eterato)
Polibutadieno baixo 1,4-<i>cis</i> (57 a 91%)		
Sistemas à base de cobalto	Sistemas à base de titânio	Sistemas à base de níquel
AlEt ₂ Cl + Co(CO) ₄	AlR ₃ + TiCl ₄ (Al/Ti = 1,2)*	AlEt ₃ + Ni(naftenato) +
		BF ₃ (eterato)
Polibutadieno 1,4-<i>trans</i>		
Sistemas à base de cobalto	Sistemas à base de titânio	Sistemas à base de vanádio
AlEt ₂ Cl + Co(acac) ₂	AlEt ₃ + TiCl ₃ + AlI ₃	AlEt ₃ + VCl ₃
AlEt ₃ + Co(acac) ₂ /(tetra-hidrofuranato (THF) como solvente)	AlR ₃ + TiCl ₄ (Al/Ti=1,0)	AlEt ₂ Cl + VOCl ₃
AlEt ₂ Cl + CoCl ₂ + CS ₂ + RC ₆ H ₄ OH	CdR ₂ Cl + Ti(N(C ₂ H ₅) ₂) ₄	AlEt ₂ Cl + VCl ₄

Entre os lantanídeos, os mais ativos são derivados do cério, neodímio e urânia. A principal vantagem desses sistemas catalíticos é o baixo teor de inserção de monômero no carbono-2 (<1%), que afeta a etapa de cristalização do polibutadieno (Tabela 2.5) (KOBAYASHI *et al.*, 1998; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO *et al.*, 2004a; NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2000).

Em geral, os sistemas catalíticos baseados em lantanídeos são divididos em grupos, de acordo com os componentes utilizados para a síntese do sistema catalítico e a

Tabela 2.4: Sistemas catalíticos de metais de transição na obtenção de polibutadieno 1,2-vinila (NUNES *et al.*, 2005; ODIAN, 2004).

Polibutadieno 1,2-vinila-isotáctico		
Sistemas à base de titânio	Sistemas à base de cromo	
AlEt ₃ Cl + Ti(O-nBu ₄)	AlEt ₃ Cl + Cr(CNC ₆ H ₅) ₆ AlEt ₃ + Cr(acac) ₃ AlEt ₃ + Cr(CO) ₆	
Polibutadieno 1,2-vinila-sindiotáctico		
Sistemas à base de cobalto	Sistemas à base de titânio	Sistemas à base de cromo
(AlEtCl) ₂ SO ₄ + Co(SCN) ₂	AlEt ₃ + acetilacetônato de Ti AlEt ₃ + álcoolatos de Ti	AlEt ₃ + Cr(acac) ₃ AlEt ₃ + Cr(CO) ₆ metilaluminoxano (MAO) + CoCl ₂ + 1,2-bis(dimetilfosfino)etano (DMPE)
Sistemas à base de vanádio		Sistemas à base de molibdênio
AlEt ₃ + acetilacetônatos de V AlEt ₃ + álcoolatos de V		AlEt ₃ + MoCl ₅ AlEt ₃ + MoO ₂ (OR) ₂ AlEt ₃ + Mo(acac) ₃
Polibutadieno 1,2-vinil-atáctico		
[Li(n-Bu) + THF]/hexano [Li(n-Bu) + tetralmetilelenodiamina(TMEDA)]/hexano		

estereoespecificidade do produto obtido (Tabela 2.6) (FERREIRA *et al.*, 2009; FRIEBE *et al.*, 2002, 2006; KOBAYASHI *et al.*, 1998; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO *et al.*, 2004a; NUNES *et al.*, 2005; NUYKEN, 2006; PIRES *et al.*, 2000).

QUIRK e KELLS (2000) relataram a polimerização de 1,3-butadieno utilizando o sistema catalítico constituído de versatato de neodímio, tetracloreto de silício e hidreto de diisobutilalumínio. Os autores preparam o sistema catalítico na presença e ausência de isopreno e envelheceram o catalisador por 3 dias na temperatura ambiente. Não foram observadas mudanças significativas em relação ao teor de unidades 1,4-*cis* das borrachas produzidas.

PIRES *et al.* (2000) estudaram a polimerização do 1,3-butadieno com o

Tabela 2.5: Sistemas catalíticos de metais de transição baseados em lantanídeos e actinídeos para a obtenção de polibutadieno alto-*cis* (97 a 100%) (KOBAYASHI *et al.*, 1998; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO *et al.*, 2004a; NUNES *et al.*, 2005; PIRES *et al.*, 2000).

Sistemas à base de cério	Sistemas à base de urânio	Sistemas à base de neodímio
(AlEt ₃ + AlEtCl ₂) + octonoato de Ce (AlEt ₃ + AlEt ₂ Cl) + octonoato de Ce	AlRCl ₂ + complexos de (alila) ₃ UX (X=Halogênio) AlEtCl ₂ + alcóxidos de U (AlEt ₃ + AlBr ₃) + alcóxidos de U	AlEt ₂ Cl + Nd(carboxilato) + Al(i-C ₄ H ₉) ₃ Al(i-C ₄ H ₉) ₃ + NdCl ₃ + doador de elétrons
Características	Características	Características
- Polímero isento de gel; - Atividade catalítica inferior à dos sistemas catalíticos à base de Co e Ni, porém superiores aos de Ti.	- Rendimentos elevados são obtidos somente quando o catalisador é envelhecido; - Polímeros com alto peso molecular; - Polímeros com polidispersão larga.	- Polímero isento de gel; - Peso molecular do polímero é dependente do tempo de polimerização; - Polímeros com polidispersão larga (Mw/Mn=5 a 8); - Conversão total do monômero.

sistema catalítico Ziegler-Natta modificado, constituído por tetracloreto de titânio, triisobutilalumínio (TIBA) e iodo. O estudo foi feito para avaliar a influência das razões molares de Al/Ti e I₂/Ti e da temperatura reacional na atividade catalítica, massa molar média e microestrutura da borracha. Foram observados polímeros com teor máximo de 1,4-*cis* igual a 92% e baixa polidispersão (1,8 a 3,3).

FRIEBE *et al.* (2002) realizaram a polimerização do 1,3-butadieno iniciado com catalisador Ziegler-Natta utilizando versatato de neodímio, hidreto de diisobutilalumínio e sesquicloreto de etilalumínio e avaliaram o efeito do DIBAH e do EASC na velocidade de polimerização, controle de massas molares, distribuição de massa molar e microestrutura do polímero. O sistema catalítico foi preparado *in situ*.

FRAGA *et al.* (2003) realizaram reações com um sistema catalítico composto por versatato de neodímio, cloreto de tert-butila e um composto organoalumínio (DIBAH, TEA (trietilalumínio) ou TIBA) para estudar a influência da fonte de alumínio nas características do polímero. Eles observaram que o TIBA foi o cocatalisador que resultou

Tabela 2.6: Sistemas catalíticos à base de lantanídeos para a produção de polibutadieno alto-*cis* (FERREIRA *et al.*, 2009; FRIEBE *et al.*, 2002, 2006; KOBAYASHI *et al.*, 1998; MELLO e COUTINHO, 2008; MELLO *et al.*, 2004a; NUNES *et al.*, 2005; NUYKEN, 2006; PIRES *et al.*, 2000).

Grupos	Sistemas catalíticos
I	<ul style="list-style-type: none"> - Organoalumínio/haletos orgânicos ou complexo do haleto.
II	<ul style="list-style-type: none"> - Organoalumínio/carboxilatos de lantanídeo. - Organoalumínio/organofosfatos de lantanídeo. - Organoalumínio/alcoolatos de lantanídeo. - Esses sistemas incluem ainda componentes que contêm halogênio, que têm função de modificar a nuvem eletrônica do lantanídeo. - Esses sistemas apresentam a mesma estereoespecificidade dos sistemas baseados em haletos de lantanídeos.
III	<ul style="list-style-type: none"> - Organoalumínio/haletos de lantanídeo ou um complexo do haleto orgânico com compostos doadores de elétrons, contendo um radical orgânico.

em maior produtividade; contudo, foi com o TEA que se atingiu o maior teor de *cis* (99,8%).

MELLO *et al.* (2004a) realizaram polimerizações para a produção de borracha de butadieno com alto teor de *cis* utilizando um sistema catalítico baseado em versatato de neodímio, hidreto de diisobutilalumínio e cloreto de tert-butila. Nesse trabalho, foi estudada a influência do solvente na estereoseletividade, atividade catalítica, peso molecular e distribuição de massas moleculares do polímero obtido. Para isso, foram utilizados solvente puro e solvente recuperado de outras polimerizações. Foi observado que é possível produzir a borracha sem grandes efeitos nas propriedades finais do polímero. Em outro trabalho, estudou-se a influência do envelhecimento do catalisador na conversão, atividade catalítica, pesos moleculares e distribuições de massas molares do polibutadieno. Constatou-se que o envelhecimento afeta linearmente as propriedades, uma vez que a conversão nos primeiros dias diminui e depois de 250 dias começa a aumentar. Por sua vez, os pesos moleculares aumentam no início e depois de 15 dias

começam a cair (MELLO e COUTINHO, 2008).

FERREIRA *et al.* (2009) estudaram a influência do agente de cloração do catalisador e da razão molar cloro/neodímio nas propriedades do polibutadieno (massa molecular e microestrutura). O sistema catalítico utilizado foi composto por hidreto de diisobutilalumínio, versatato de neodímio e um agente de cloração (tert-butila, sesquicloreto de etilalumínio e cloreto de dietilalumínio). Nesse trabalho, foi observado que existe um valor ótimo de razão molar Cl/Nd para o qual a conversão é máxima para cada agente de cloração utilizado. Já com relação as propriedades, o cloreto de dietilalumínio (DEAC) resultou entre os agentes avaliados, na maior conversão; contudo, o uso do t-BuCl produziu borrachas com mais unidades 1,4-*cis* e maiores massas moleculares.

PIRES *et al.* (2014b) também realizaram um estudo que avaliou o efeito do envelhecimento do catalisador; contudo, foram avaliados o envelhecimento natural (8,5°C) e o envelhecimento forçado (40°C) das diferentes fases do preparo do catalisador sobre as características da polimerização e do polímero produzido. Foram observados que o envelhecimento forçado afetou mais a etapa em que o versatato de neodímio era adicionado à solução de hidreto de diisobutilalumínio, que a microestrutura não era alterada pelo envelhecimento natural e que a conversão e a atividade catalítica aumentaram à medida que o catalisador era envelhecido de 1 para 10 dias. PIRES *et al.* (2014a) avaliaram as razões molares de cloro/neodímio e alumínio/neodímio na reação de polibutadieno. O sistema catalítico escolhido foi o formado por versatato de neodímio, hidreto de diisobutilalumínio e cloreto de tert-butila. A atividade catalítica, massa molar, distribuição de massa molar e viscosidade Mooney foram fortemente influenciados pela variação da razão molar Cl/Nd. A microestrutura do BR e a conversão de BD também sofreram forte influência da variação da razão de Al/Nd.

MAITI *et al.* (2014) realizaram um trabalho de otimização de parâmetros com auxílio de uma ferramenta estatística na síntese de polibutadieno alto-*cis*. O catalisador utilizado foi formado por octanoato de neodímio, cloreto dietilalumínio e trietilalumínio. Para a formulação ótima do catalisador foram encontradas relações molares de Bd/Nd,

DEAC/Nd e TEAL/Nd iguais a 902,88, 1,74 e 27,51, respectivamente. Já para a polimerização, a concentração de monômero, tempo de reação e temperatura reacional ótimas foram de 22%, 3,3 horas e 42°C, respectivamente, para o sistema catalítico utilizado.

ENRÍQUEZ-MEDRANO *et al.* (2015) avaliaram o efeito do tempo de envelhecimento do catalisador e temperatura reacional para a polimerização do 1,3-butadieno, usando sistema catalítico à base de tripentanolato de cloreto de neodímio e triisobutilalumínio. Os autores estudaram o efeito do envelhecimento do catalisador e temperatura reacional e observaram que no envelhecimento de 5 minutos, a conversão foi maior a 40°C, enquanto com o envelhecimento de 30 minutos, a maior conversão foi obtida a 60°C.

MÉNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.* (2016) relataram a polimerização de 1,3-butadieno, utilizando o sistema catalítico constituído de versatato de neodímio, cloreto de dietilalumínio e triisobutilalumínio. Foram estudados os efeitos da adição do alquilalumínio e os autores observaram que o aumento do alquilalumínio aumenta a conversão e diminui a viscosidade Mooney.

LIU *et al.* (2018) estudou a síntese do 1,4-*cis*-polibutadieno, com o intuito de obter uma distribuição de massas molares mais estreita a partir de um catalisador de neodímio baseado em um sistema binário (trifluorometano de neodímio e fosfato de tris(2-etylhexílico)). Os autores obtiveram um elastômero com teor de 98,8% de *cis* e índice de polidispersão de 1,32, confirmando a distribuição de massas molares estreita. Contudo, apesar de terem observado uma boa atividade catalítica, as reações foram realizadas a baixas temperaturas (20 e 50°C), o que favorece a formação de borrachas de butadieno com teores de *cis* mais altos e massas molares médias e conversões mais baixas (HSIEH e YEH, 1984).

GAIOTO *et al.* (2018) relataram a polimerização de 1,3-butadieno, utilizando o sistema catalítico de versatato de neodímio, cloreto de terc-butila e DIBAH. Os autores estudaram os efeitos do envelhecimento do catalisador e da temperatura reacional. Foram observados que os efeitos do envelhecimento e da temperatura são correlacionados, uma vez que a temperatura foi mais afetada por catalisadores envelhecidos do que catalisadores sem

envelhecimento algum. Além disso, catalisadores envelhecidos permitiram uma maior produtividade de BR, maiores massas molares médias e maiores rendimentos.

2.6 Modelagem matemática

O controle das condições de polimerização e propriedades finais do polímero produzido constituem um importante desafio para a indústria de dienos, o que pode ser resolvido com a ajuda de modelos matemáticos. Os modelos podem permitir melhor controle e melhor compreensão do processo, revelando interações que podem ser difíceis de prever por conta das várias variáveis que influenciam ao mesmo tempo o processo (MANUIKO *et al.*, 2010). Além disso, os modelos podem ser úteis para monitoramento em linha, prevenção de acidentes, planejamento de experimentos, otimização de processos, entre outras coisas. Na literatura, podem ser encontrados trabalhos que desenvolveram modelos matemáticos para representar sistemas de polimerização por coordenação utilizando 1,3-butadieno como monômero e catalisadores do tipo Ziegler-Natta, com diferente objetivos.

AMINOVA *et al.* (2002a) desenvolveram um modelo matemático para descrever o comportamento da polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisador à base de cobalto. Esse modelo foi proposto para calcular as massas molares médias e a quantidade de ramificações formadas. Os pesquisadores consideraram as seguintes reações mecanicísticas para a polimerização: iniciação, propagação, transferência de cadeia espontânea, transferência de cadeia para o monômero, transferência de cadeia para o polímero, formação de ligações-cruzadas e terminação de cadeia. Além disso, foi mostrada experimentalmente a importância das reações de ramificação, transferência de cadeia para o polímero e formação de ligações cruzadas. Em outro trabalho, AMINOVA *et al.* (2002b) ampliaram os estudos para descrever o processo em modo contínuo e simularam as massas molares médias com o modelo estendido para o modo contínuo.

Existem poucos trabalhos na literatura que relatam modelos matemáticos para polimerização do 1,3-butadieno em solução utilizando catalisadores à base de neodímio. Dentre esses trabalhos, PROSS *et al.* (1993) propuseram um modelo para o polibutadieno

produzido em solução com catalisadores de neodímio para prever a distribuição de massa molar do elastômero final, a conversão do monômero e a influência da razão Cl/Nd na taxa de reação. Os autores mostraram que sistemas catalíticos distintos apresentam cinéticas distintas e borrachas com propriedades diferentes. Já IOVU *et al.* (1999), USMANOV *et al.* (2002) e AMINOVA *et al.* (2006) construíram modelos matemáticos capazes de simular as massas molares médias (M_n e M_w) e polidispersão (PID) dos polímeros produzidos, utilizando o método dos momentos.

IOVU *et al.* (1999) desenvolveram dois modelos, considerando um catalisador binário à base de neodímio, utilizando tricloreto de neodímio, fosfato de tributila e triisobutilalumínio. Um modelo considerou a reação de terminação monomolecular e outro modelo considerou que não ocorreu à qualquer tipo de terminação durante a reação de polimerização. Ambos os modelos foram testados para reações de polimerização de 1,3-butadieno e isopreno. Contudo, foi observado que os melhores resultados foram atingidos quando utilizaram o modelo sem reações de terminação durante a polimerização.

USMANOV *et al.* (2002) também desenvolveram um modelo para descrever a polimerização do 1,3-butadieno. Os autores utilizaram o mesmo sistema catalítico de IOVU *et al.* (1999) e observaram a relação estabelecida entre as massas molares médias de cada fração de polímero produzido ao longo da reação com as massas molares médias do produto final. AMINOVA *et al.* (2006) construíram um modelo para um sistema catalítico binário à base de neodímio para estudar o efeito da transferência de cadeia para o organoalumínio nas massas moleculares médias, em que os reagentes do catalisador foram dicloreto de neodímio e triisobutilalumínio.

LING *et al.* (2000) apresentaram um trabalho em que simularam uma polimerização em fase gasosa de 1,3-butadieno, sendo capazes de obter a distribuição de massas molares por meio da técnica de Monte Carlo. Nesse modelo, foram considerados tanto a absorção quanto a difusão do monômero nas partículas de polímero.

FERREIRA *et al.* (2010) propuseram um modelo fenomenológico para descrever a distribuição de massas molares e a distribuição de ramos em polietilenos produzidos com

catalisadores à base de níquel e polibutadienos produzidos com catalisadores à base de neodímio. Os autores consideraram tanto a formação de ramificações de cadeias longas, por conta da reincorporação pelas insaturações do polímero, quanto as ramificações de cadeias curtas, por conta da etapa de *chain walking*, em que o centro ativo se movimento ao longo da cadeia. A técnica utilizada para resolver numericamente o modelo foi a técnica de colocação ortogonal adaptativa. Entretanto, o modelo construído é bastante complexo e apresenta quatro dimensões discretas e muitas etapas mecanísticas. Por conta disso, o modelo demanda muito tempo computacional e, a princípio, é muito difícil utilizar esse modelo em aplicações em linha que exigem respostas em tempo real.

MANUIKO *et al.* (2010) desenvolveram um modelo para a polimerização do 1,3-butadieno em solução que considera dois centros ativos simultâneos: um sítio de alta e um sítio de baixa reatividade. O trabalho utilizou versatato de neodímio e contou com a presença do DIBAH como fonte de alumínio e do *p*-xileno-hexacloro como agente de cloração. O modelo calcula as massas molares médias e o grau de ramificação do produto final. É importante salientar que o agente de cloração afeta as constantes cinéticas e as propriedades do produto final (FERREIRA *et al.*, 2009).

HERRERA-ORDONEZ *et al.* (2013) também escreveram um modelo para representar a distribuição de massas molares da polimerização do 1,3-butadieno utilizando um sistema catalítico binário de neodímio. Por conta das múltiplas etapas mecanísticas, o trabalho desenvolvido apresenta certa similaridade com o trabalho de FERREIRA *et al.* (2010) no que diz respeito ao tempo de simulação, uma vez que o esforço computacional é significativo e dificulta a utilização do modelo para propósitos industriais de monitoramento e controle em tempo real.

2.7 Considerações finais

Pode-se concluir a partir desse estudo bibliográfico que, embora existam muitos trabalhos na literatura, a polimerização do 1,3-butadieno ainda apresenta muitos campos a serem explorados e pesquisados. Não foram encontrados trabalhos na literatura que tratam de polimerização por coordenação de 1,3-butadieno com monômeros polares com

o objetivo de alterar a polaridade do produto. Além disso, devem-se explicar melhor os efeitos que contaminantes polares podem exercer sobre o andamento da reação. No que diz respeito aos modelos, ressalta-se que todos os estudos identificados admitem que a temperatura da reação é constante, o que contradiz a prática industrial. Dessa forma, a presente dissertação visa a estudar a polimerização do 1,3-butadieno na presença de aditivos polares e desenvolver um modelo cinético que seja capaz de representar os perfis de temperatura e de pressão de polimerização do 1,3-butadieno e prever as propriedades finais dos polímeros obtidos em condições não isotérmicas.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

Para o preparo do catalisador Ziegler-Natta e para as reações de polimerização foram utilizados os seguintes reagentes:

- N-hexano - Doação da ARLANXEO (Rio de Janeiro, Brasil), com pureza superior a 99%;
- Nitrogênio Premier - AIR PRODUCTS (Macaé, Brasil), com alta pureza (99,999%);
- Cloreto de Terc-Butila (CTB) - SIGMA ALDRICH (São Paulo, Brasil), com pureza mínima de 99%;
- Hidreto de Diisobutilalumínio (DIBAH) - SIGMA ALDRICH (São Paulo, Brasil), solução de 1M em hexano;
- Versatato de Neodímio - SOLVAY (Alpharetta, Estados Unidos), em solução de hexano com concentração de 40% (m/m);
- 1,3-Butadieno - Doação ARLANXEO (Rio de Janeiro, Brasil), com alta pureza;
- Metacrilato de Metila - SIGMA ALDRICH (São Paulo, Brasil), com pureza mínima de 99,5%;

- Ácido Metacrílico - SIGMA ALDRICH (São Paulo, Brasil), com pureza mínima de 99,0%;
- Água - ultrapura produzida no laboratório com o equipamento de filtração Master System MS 2000, Gehaka (São Paulo, Brasil);
- Peneira Molecular - PETROQUÍMICA UNIÃO (Santo André, São Paulo), com diâmetro de 1,5mm, sendo tratada a uma temperatura de 200°C por 5 horas;
- Irganox I1520®- Doação ARLANXEO (Rio de Janeiro, Brasil), antioxidante;
- Etanol - VETEC QUÍMICA (Rio de Janeiro, Brasil), com pureza mínima de 99,8%.

O n-hexano (solvente) foi seco em um vaso de 4 litros na presença de peneira molecular e sob fluxo de N₂ por 30 minutos, para retirar traços de umidade e de oxigênio presentes no solvente. Os monômeros (1,3-butadieno, metacrilato de metila e ácido metacrílico) foram utilizados como recebidos.

3.2 Equipamentos e acessórios

Os equipamentos utilizados nas reações de polimerização e síntese do catalisador são discriminados abaixo:

- Seringas de vidro com volume de 1-50 mL com agulha de aço inox;
- Cilindro de aço de 250 mL;
- Pipeta automático de 10-100 μ L;
- Vaso de vidro;
- Bécheres com volume de 50-500 mL;
- Balança analítica - BEL Equipamentos Analíticos (Piracicaba, Brasil), modelo U210A, capacidade para pesar materiais de 100 mg até 210g;

- Placa de agitação - IKA, modelo C-MAG HS7, utilizada para homogeneização das soluções;
- Reator para polimerização - Buchiglas Uster (Uster, Suíça), volume de 1 L, encamisado e equipado com termopar, agitador e medidor de pressão.

Todos os materiais utilizados nas etapas de síntese do catalisador e de polimerização passaram por um tratamento específico: limpeza, secagem e inertização. A limpeza foi feita inicialmente com solução ácida de ácido clorídrico 10% molar em água. Em seguida, era feita a lavagem sequencial com água ultrapura, etanol e acetona. A secagem foi feita após a lavagem, em estufa programada a 100 °C. Por fim, o material foi retirado da estufa, resfriado e imediatamente inertizado sob fluxo de nitrogênio.

Para os ensaios de caracterização das amostras, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) - Viscotek (Houston, Estados Unidos), modelo GPC Max VE 2001, equipado com amostrador automático e detector refratométrico (Viscotek 3580);
- Analisador Termogravimétrico (TGA) - Perkin Elmer (Ohio, Estados Unidos), modelo DSC 8500;
- Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) - Perkin Elmer (Ohio, Estados Unidos), modelo 8500;
- Goniômetro - Dataphysics (Filderstadt, Alemanha) - modelo OCA 20;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) - Varian Mercury (Califórnia, EUA), modelo VX300;
- Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) - Thermo Scientific (Massachusetts, Estados Unidos), modelo Nicolet 6700;
- Analisador de Processamento de Borracha - Alpha Technologies (Ohio, EUA), modelo RPA 2000.

3.3 Síntese do catalisador

Os catalisadores foram preparados utilizando hidreto de diisobutilalumínio, versatato de neodímio e cloreto de terc-butila. As quantidades utilizadas foram definidas pelas razões molares Cl/Nd=1 e Al/Nd=11, de acordo com a literatura (FERREIRA *et al.*, 2009; MELLO e COUTINHO, 2008; PIRES *et al.*, 2014b). O DIBAH e o versatato de neodímio foram utilizados nas concentrações originais encaminhadas pelos fabricantes. A solução de CTB foi preparada em hexano seco (30% m/m).

O catalisador foi preparado em um vaso de vidro de 50 mL vedado com septo de borracha (o frasco foi previamente lavado e inertizado com N₂) a uma temperatura de aproximadamente 5°C sob agitação magnética constante de aproximadamente 500 rpm, sob pressão positiva de nitrogênio de alta pureza. Inicialmente, adicionava-se com uma seringa de 10 mL a quantidade desejada da solução de DIBAH no vaso de vidro já vedado e inertizado. Em seguida, colocava-se o vaso em um banho térmico a 5 °C sob agitação magnética constante de 500 rpm. Após 15 minutos, adicionava-se, com uma seringa de 3 mL, vagarosamente a solução de versatato de neodímio 50% (m/m) em hexano, para que a temperatura do meio não excedesse 10°C. Após decorridos 45 minutos, inseria-se, por meio de uma seringa de 3 mL, lentamente a solução de CTB 30% (m/m) em hexano, para que a temperatura também não excedesse 10°C. Em seguida, o catalisador era mantido sob agitação a 5 °C por 4 horas. Por fim, o catalisador era armazenado a 5 °C e envelhecido por 24 horas.

A adição dos reagentes na preparação do catalisador foi feita lentamente para manter a temperatura controlada, evitando assim a formação de sítios catalíticos indesejados. Como a sequência com que se adicionam os reagentes influencia a formação dos sítios e o desempenho catalítico, foi utilizada a mesma ordem recomendada pela literatura (IOVU *et al.*, 1997; QUIRK *et al.*, 2000).

3.4 Reação de polimerização

As reações de polimerização foram realizadas em uma unidade de bancada que conta com um banho para aquecimento do reator e um reator encamisado de aço inox de capacidade de 1 L equipado com medidores de temperatura, pressão e agitação. O sistema se encontra dentro de uma capela com exaustão e é apresentado nas Figuras 3.1 e 3.2. A temperatura padrão para os experimentos realizados foi de 70°C, uma vez que essa temperatura é compatível com a operação industrial (SIRISINHA e PRAYOONCHATPHAN, 2001).

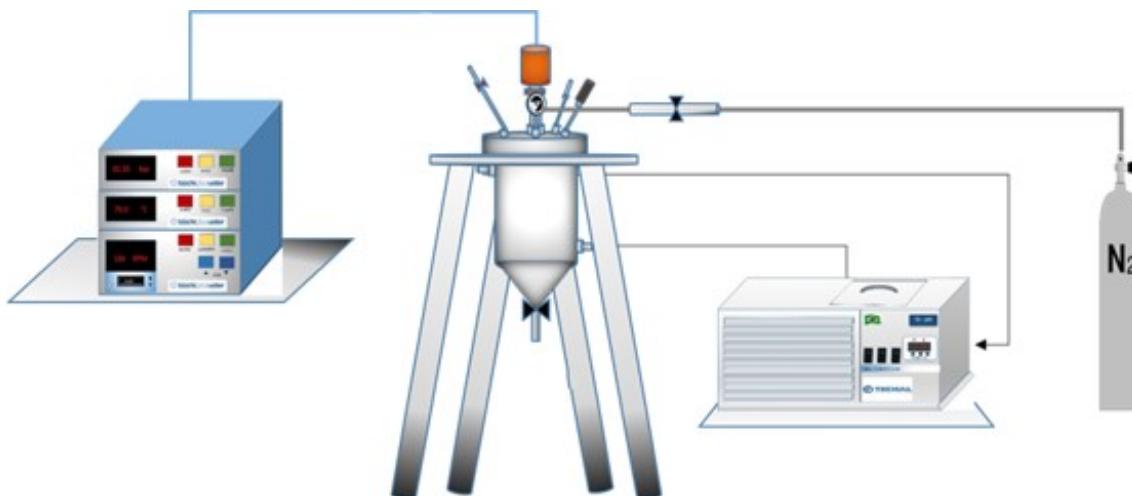


Figura 3.1: Esquema da unidade de polimerização.

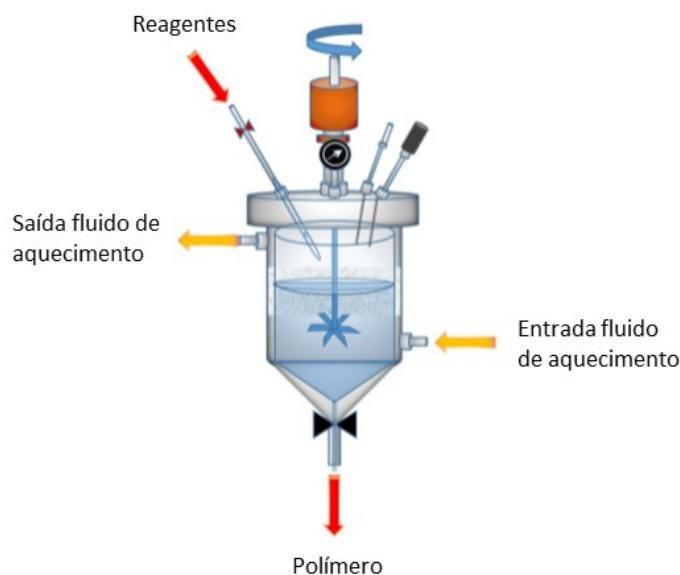


Figura 3.2: Esquema do reator de polimerização.

Acoplado ao reator de polimerização, há um vaso de vidro fechado, usado para fazer a transferência do solvente para dentro do reator e também a secagem do solvente. O solvente é o primeiro componente a entrar no reator, adicionado sob pressão positiva de N₂. Inicialmente, colocavam-se aproximadamente 350 mL de n-hexano no reator.

Nas reações de produção de polibutadieno padrão, o segundo componente adicionado era o 1,3-butadieno. É de suma importância o controle dessa variável para análise comparativa das reações, uma vez que a concentração de monômero afeta a cinética reacional de forma expressiva (PIRES *et al.*, 2004). Nas reações com aditivos polares, os mesmos eram adicionados com auxílio de uma pipeta automática na linha de alimentação antes do 1,3-butadieno e eram inseridos no reator com a ajuda do fluxo de monômero. A massa do 1,3-butadieno foi aferida pela diferença de massas da bala alimentadora (cilindro de aço de 250 mL) conectada ao reator, com alimentação sob pressão positiva do butadieno. A massa de butadieno inserida foi de aproximadamente 28 gramas.

Em seguida, o reator era aquecido sob agitação até que a temperatura desejada fosse atingida. Por fim, o catalisador era adicionado ao reator via linha de alimentação por meio de seringas previamente inertizadas e com adição de mais solvente para garantir que todo catalisador fosse levado ao reator. A razão catalisador/butadieno era de 1 mmol de catalisador para 100 gramas de butadieno. Como o teor de sólidos desejado para as reações era de 9%, a quantidade de n-hexano utilizada para empurrar o catalisador era a diferença entre o volume injetado inicialmente e o volume final desejado (aproximadamente 100 mL). Iniciava-se a contagem do tempo da reação e fazia-se a coleta dos dados de pressão e de temperatura do reator, agitação e temperatura do banho termostático imediatamente após a injeção de catalisador.

Ao fim da reação, eram adicionados álcool etílico, para interromper a reação, e uma solução de antioxidante Irganox 1520 em hexano, com teor mássico de 0,2-0,25% em relação ao monômero, para evitar oxidação do elastômero produzido. Posteriormente, era feita a coagulação do material em um reator aberto com um não solvente (água ultrapura), para favorecer a precipitação do polímero, sob agitação mecânica e a 90 °C, até que todo o solvente fosse removido do polibutadieno produzido. Por fim, a borracha era armazenada

em recipientes de alumínio e colocada em estufa de recirculação de ar a 60 °C até que estivesse com peso constante.

3.5 Caracterização dos materiais

Os materiais produzidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), medidas de ângulo de contato, análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise de processamento da borracha (RPA). Além disso, avaliaram-se os elastômeros obtidos nas reações de polimerização em termos de conversão e das distribuições de massas molares.

3.5.1 Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A técnica de espectroscopia baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode interagir com a matéria a partir de processos de absorção, emissão e espalhamento (PAVIA *et al.*, 2009). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro FT-IR (Mid-IR), modelo Nicolet 6700 (ThermoElectron Corporation, Massachusetts, USA). Para executar as varreduras de fundo, foram realizadas 64 varreduras, enquanto as varreduras das amostras foram feitas 128 vezes, sendo os espectros salvos como médias. As análises de infravermelho foram realizadas na região do infravermelho médio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) com precisão de 4 cm^{-1} para determinar as microestruturas moleculares dos polibutadienos sintetizados. As análises foram realizadas utilizando a técnica de pastilha em KBR, seguindo a norma ASTM (D 2702).

Segundo SCHRODER *et al.* (1989), nos números de onda iguais a 740 cm^{-1} , 910 cm^{-1} e 967 cm^{-1} ocorrem as absorções características das microestruturas 1,4-*cis*, 1,2-*vinila* e 1,4-*trans*, respectivamente. Considerando que a soma das áreas totais de absorção das unidades isoméricas nesses comprimentos de onda correspondem ao total de absorções das ligações duplas, as quantidades referentes a cada uma das formas

isoméricas podem ser encontradas a partir das equações:

$$1,4-cis(\%) = \frac{A_1}{\varepsilon_1} \times \frac{100}{K} \quad (3.1)$$

$$1,4-trans(\%) = \frac{A_2}{\varepsilon_2} \times \frac{100}{K} \quad (3.2)$$

$$1,2-vinila(\%) = \frac{A_3}{\varepsilon_3} \times \frac{100}{K} \quad (3.3)$$

$$K = \frac{A_1}{\varepsilon_1} + \frac{A_2}{\varepsilon_2} + \frac{A_3}{\varepsilon_3} \quad (3.4)$$

A_1 , A_2 e A_3 são as áreas de absorção das unidades isoméricas 1,4-*cis*, 1,4-*trans* e 1,2-*vinila*, respectivamente. As constantes $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ e ε_3 são as absorтивidades das respectivas bandas, cujos valores são 0,175, 0,647 e 1,000 (SCHRODER *et al.*, 1989).

3.5.2 Ressonância magnética nuclear - RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica analítica por meio da qual um núcleo absorve a radiação eletromagnética de uma frequência específica na presença de um campo magnético. A análise do espectro de RMN ^{13}C associada com a análise de espectros de RMN ^1H permite que se determine a fórmula molecular da substância, a fórmula estrutural e até mesmo a organização dos átomos (PAVIA *et al.*, 2009).

A incorporação do MMA e do MAA no polibutadieno e as microestruturas moleculares dos polibutadienos sintetizados foram determinadas por análises de RMN conduzidas com frequência de 400 MHz para H-RMN e 75 MHz para ^{13}C -RMN, em tubos de 5 mm, com clorofórmio deuterado como solvente em temperatura ambiente. As amostras para análise foram preparadas com 25 mg de polímero dissolvidos em 1 mL de clorofórmio deuterado.

As unidades isoméricas de 1,2 e 1,4 podem ser calculadas com auxílio dos espectros de ^1H -RMN. Para distinguir os valores das unidades *cis* e *trans* foram utilizado os espectros de ^{13}C -RMN (LIU *et al.*, 2015).

Para o espectro do ^1H -RMN:

$$C_{1,2} = \frac{A_d/2}{\frac{A_{a+b}+A_c-A_d/2}{2} + A_d/2} \times 100\% \quad (3.5)$$

$$C_{1,4} = 100 - C_{1,2} \quad (3.6)$$

onde A representa a respectiva área integrada, segundo os picos definidos na Tabela 3.1.

Para o espectro do ^{13}C -RMN:

$$R_{cis-1,4} = \frac{A_k/2}{A_k/2 + A_l/2} \times 100\% \quad (3.7)$$

$$R_{trans-1,4} = 100 - R_{cis-1,4} \quad (3.8)$$

$$C_{cis-1,4} = R_{cis-1,4} \times C_{1,4} \quad (3.9)$$

$$C_{trans-1,4} = R_{trans-1,4} \times C_{1,4} \quad (3.10)$$

Tabela 3.1: Estruturas e deslocamento químicos para as formas 1,4-*cis*, 1,4-*trans* e 1,2-vinila nos espectros de ^1H -RMN e ^{13}C -RMN (LIU *et al.*, 2015).

^1H RMN	
Deslocamento químico (ppm)	Estrutura
4,98	1,2-estrutura (d)
5,38	1,4-estrutura (a+b)
5,58	1,2-estrutura (c)
^{13}C RMN	
Deslocamento químico (ppm)	Estrutura
27,41	1,4-cis (k)
32,69	1,4-trans (l)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C das borrachas foram obtidos em um espetrômetro de 400 MHz para ^1H e 125 MHz para ^{13}C a 22°C, utilizando-se pulso $\pi/6$ (12,5 μs para ^1H e 7,0 μs para ^{13}C) e uma sonda de 5 mm de diâmetro e 16 cm de altura.

3.5.3 Medidas de ângulo de contato

Essa técnica foi utilizada para avaliar a incorporação dos comonômeros MMA e MAA, com base na interação da borracha com a acetona, uma vez que a borracha de butadieno não é solúvel em acetona, enquanto os homopolímeros de MMA e MAA são solúveis em acetona.

A interação entre a superfície do polímero e o líquido pode ser estudada por meio da medida do ângulo de contato. Essa medida é definida como o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido depositada na superfície do elastômero. As análises foram realizadas em um goniômetro da marca Dataphysics (Filderstadt, Alemanha), modelo OCA 20.

Para realização das medidas, utilizou-se acetona como líquido de trabalho e uma pequena porção do polímero produzido, que foi previamente coagulado em água destilada a 90 °C, seco em estufa de recirculação a 65 °C até a massa ficar constante e por fim comprimido em uma prensa mecânica a quente (90°C) para a formação de um filme polimérico.

3.5.4 Calorimetria exploratória diferencial - DSC

A análise de calorimetria diferencial de varredura é uma técnica utilizada para caracterizar as temperaturas de fusão, cristalização, transição vítreia, entre outras, bem como as entalpias relacionadas a essas transformações. É uma técnica por meio da qual se estuda a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma amostra de referência como função da temperatura, com auxílio de um calorímetro diferencial que avalia a exata transição de calor entre esses materiais.

As análises de DSC foram realizadas com amostras de 7 mg em um equipamento da marca Perkin Elmer (Ohio, Estados Unidos), modelo DSC-7. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio. Os termogramas foram obtidos durante os ciclos de aquecimento e resfriamento, na faixa de temperatura de -150 a 40 °C, usando uma taxa de resfriamento e aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Vale ressaltar que

foi utilizada a primeira história térmica, uma vez que o material já se encontrava acima da temperatura de transição vítreia.

3.5.5 Análise termogravimétrica - TGA

A análise termogravimétrica ou termogravimetria (TGA) é importante para estudar a degradação térmica dos elastômeros obtidos, como função da temperatura e do tempo. TGA é uma técnica destrutiva, em que se analisa a variação da massa de uma amostra como função da temperatura ou do tempo em um ambiente controlado, por meio da imposição de uma rampa de temperatura (LUCAS *et al.*, 2001).

As análises de TGA foram realizadas com amostras de 10 mg em um analisador térmico da marca Perkin Elmer (Ohio, Estados Unidos), modelo STA-6000, na faixa de 25 a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A atmosfera utilizada foi a de nitrogênio, utilizando uma vazão de 20 mL/min.

3.5.6 Analisador de processamento da borracha - RPA

A análise de processamento da borracha avalia os módulos elásticos e viscosos da borracha. A tangente δ é a razão entre o módulo viscoso e o módulo elástico.

As amostras produzidas com catalisador de Nd foram analisadas reologicamente em equipamento da marca Alpha Technologies (Ohio, EUA), modelo RPA 2000. As análises foram realizadas seguindo a ASTM D6204 (ASTM INTERNATIONAL, 2015), sob temperatura de 100 °C e frequência variando entre 0,03 e 33 Hz.

3.5.7 Cromatografia de permeação em gel - GPC

A cromatografia de permeação em gel (GPC), cromatografia de gel de filtração (GFC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é uma técnica utilizada para determinação das distribuições de massas moleculares, ela fornece as massas moleculares médias em número (\bar{M}_n), em peso (\bar{M}_w) e o índice de polidispersão (PDI) de amostras de polímero. Ela é uma técnica analítica que separa as moléculas dissolvidas em um solvente

com base no volume hidrodinâmico das moléculas que atravessavam um gel poroso. As cadeias poliméricas de maior tamanho são eluídas primeiro por não penetrarem nos menores poros das colunas; contudo, as moléculas de menor tamanho, por penetrarem nos poros do gel precisam de mais tempo para percorrerem a coluna (LUCAS *et al.*, 2001).

As análises foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel da marca Viscotek (Houston, Estados Unidos), modelo GPC Max VE 2001, equipado com amostrador automático e detector refratométrico (Viscotek 3580). O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno com massa molecular na faixa de 500 a 3×10^6 Da. Os tamanhos de poros das colunas variaram entre 50 e 1×10^5 nm.

Todas as análises foram conduzidas a 40°C, usando como fase móvel o solvente clorofórmio (CHCl_3), que foi mantido a uma vazão constante de 1,0 mL/min. Para as análises, foram solubilizadas 10 mg da amostra em 5 mL do solvente CHCl_3 .

3.6 Modelagem computacional

Como mencionado anteriormente, a produção de BR ocorre principalmente por polimerização por coordenação, utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta que contêm metais da série dos lantanídeos.

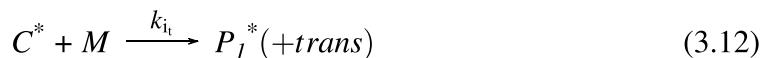
Nesta seção, serão apresentados o esquema cinético proposto e as equações de balanço, e discutidos os procedimentos de implementação do código em Fortran e de estimativa de parâmetros, utilizando os dados experimentais obtidos em polimerizações do 1,3-butadieno em solução, com base em catalisador de versatato de neodímio.

3.6.1 Esquema cinético

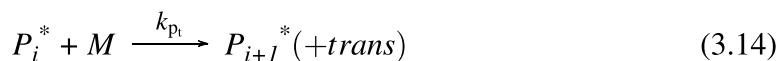
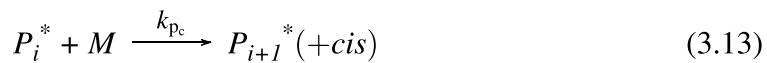
O mecanismo proposto para a homopolimerização em solução do 1,3-butadieno está descrito nas Equações 3.11 a 3.16, sendo composto por etapas de iniciação, propagação, transferência de cadeia para o monômero e formação de ramificações longas. Esse mecanismo foi baseado em trabalhos anteriores que foram estudados por MEHDIAKADI *et al.* (2008), COSTEUX *et al.* (2002), NELE e SOARES (2002) e HERRERA-

ORDONEZ *et al.* (2013). A ativação do catalisador foi considerada espontânea e instantânea. Portanto, não existe catalisador não ativado na reação (FERREIRA *et al.*, 2010; MEHDIAKADI *et al.*, 2008).

Iniciação



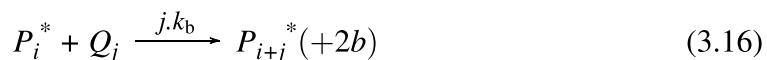
Propagação



Transferência de Cadeia



Formação de Ramificações Longas



em que C^* é o catalisador ativo, M é o monômero de 1,3-butadieno, P_i^* é a cadeia polimérica viva com tamanho i , Q_i é cadeia polimérica morta, b é o número de duplas pendentes no polímero, k_{i_c} é a constante cinética para a formação da estrutura *cis*, k_{i_t} é a constante cinética para a formação da estrutura *trans*, k_{p_c} é a constante cinética de propagação da estrutura *cis*, k_{p_t} é a constante cinética de propagação da estrutura *trans*, k_b é a constante cinética de reincorporação da ligação dupla interna e k_{t_m} é a constante cinética de transferência de cadeia para o monômero. É esperado que k_b seja pequeno, uma vez que borrachas de butadieno produzidas com catalisadores à base de neodímio são essencialmente lineares, enquanto borrachas de butadieno produzidas utilizando o cobalto

como metal de transição do complexo catalítico são ramificadas (MARINA *et al.*, 1991; NUNES *et al.*, 2005).

3.6.2 Modelo matemático

De acordo com o mecanismo cinético proposto, é possível escrever todas as equações de balanço materiais para os componentes presentes no sistema reacional. Considerando um sistema em batelada de mistura perfeita com volume variável, o balanço molar para o catalisador ativo é:

$$\frac{dC^*}{dt} = -(k_{i_c} + k_{i_t}) \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C^*}{V} \right) V \quad (3.17)$$

em que C^* é o número de mols do catalisador ativo, V é o volume da solução, M é o número de mols do 1,3-butadieno e P_i^* é o número de moles da cadeia polimérica viva com tamanho i .

O balanço molar do 1,3-butadieno pode ser escrito como:

$$\frac{dM}{dt} = - \left[(k_{i_c} + k_{i_t}) \left(\frac{C^*}{V} \right) + (k_{p_c} + k_{p_t} + k_{t_m}) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i^*}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.18)$$

O balanço molar para P_i^* é:

$$\begin{aligned} \frac{dP_1^*}{dt} &= \left[(k_{i_c} + k_{i_t}) \left(\frac{C^*}{V} \right) - (k_{p_c} + k_{p_t}) \left(\frac{P_1^*}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ &\quad - k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{P_1^*}{V} \right) V - k_b \left(\frac{P_1^*}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \frac{Q_j}{V} \right] + k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i^*}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.19)$$

Os balanços molares das cadeias vivas com tamanho maior que 1 são dados por:

$$\begin{aligned} \frac{dP_i^*}{dt} &= \left[(k_{p_c} + k_{p_t}) \left(\frac{P_{i-1}^*}{V} \right) - (k_{p_c} + k_{p_t}) \left(\frac{P_i^*}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V \\ &\quad - k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{P_i^*}{V} \right) V - k_b \left(\frac{P_i^*}{V} \right) \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \frac{Q_j}{V} \right] + k_b \left[\sum_{j=1}^{i-1} (i-j) \left(\frac{P_j^*}{V} \right) \left(\frac{Q_{i-j}}{V} \right) \right] V \end{aligned} \quad (3.20)$$

em que $i = 2, \dots, \infty$.

Os balanços materiais para as cadeias poliméricas mortas podem ser definidos como:

$$\frac{dQ_i}{dt} = k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{P_i^*}{V} \right) V - k_b \left(\frac{Q_i}{V} \right) i \left(\sum_{j=1}^{\infty} \frac{P_j^*}{V} \right) V \quad (3.21)$$

Os balanços para a reincoperação da dupla e para as estruturas *cis* e *trans* são encontradas nas Equações 3.22 a 3.24.

$$\frac{db}{dt} = \left\{ 2k_b \left[\sum_{j=1}^{\infty} j \left(\frac{Q_j}{V} \right) \right] \right\} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i^*}{V} \right) V \quad (3.22)$$

$$\frac{dcis}{dt} = k_{p_c} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i^*}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_{i_c} \left(\frac{C^*}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.23)$$

$$\frac{dtrans}{dt} = k_{p_t} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{P_i^*}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) + k_{i_t} \left(\frac{C^*}{V} \right) \left(\frac{M}{V} \right) V \quad (3.24)$$

3.6.3 Método dos momentos

O polímeros, por serem macromoléculas formadas por várias unidades de repetição, possuem massas molares elevadas, o que afeta as propriedades físico-químicas. Dessa forma, o conhecimento e o controle das massas molares é de vital importância para as aplicações reais (CANEVAROLO JR, 2006; ODIAN, 2004). Levando isso em conta, a obtenção das massas moleculares médias em número (\bar{M}_n) e em peso (\bar{M}_w) e do índice de polidispersão (PDI) são fundamentais para a caracterização do material. Essas propriedades podem ser calculadas utilizando o método dos momentos nas equações de balanço material. Contudo, apenas as massas molares médias podem ser definidas, já que essa técnica não permite calcular completamente a distribuição de massas molares (ASUA, 2007; GALVAN e TIRRELL, 1986; SOARES, 2004).

As Equações 3.17 a 3.24 definem um sistema de infinitas equações diferenciais ordinárias discretas. O método dos momentos permite a obtenção de \bar{M}_n , \bar{M}_w e PDI sem necessidade de resolver as infinitas equações de balanço (GALVAN e TIRRELL, 1986; LAURENCE *et al.*, 1994; RAY, 1972).

As equações a seguir definem o k-ésimo momento para as cadeias poliméricas vivas e mortas:

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k P_i \quad (3.25)$$

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k Q_i \quad (3.26)$$

em que a variável k pertence ao conjunto dos números naturais. Apenas os momentos de ordem zero, um e dois são usados para calcular as massas moleculares médias. Os momentos de ordem zero representam o número de mols das cadeias poliméricas vivas e mortas. Os momentos de primeira ordem representam a massa de monômeros incorporados nas cadeias poliméricas, enquanto os momentos de segunda ordem não possuem significado físico, embora indiquem o grau de heterogeneidade da distribuição de massas moleculares (LAURENCE *et al.*, 1994). Os momentos de ordem mais alta estão associados a outras características estatísticas da distribuição de massas molares (RAY, 1972). As equações utilizadas para o cálculo das massas molares médias numérica (\bar{M}_n) e ponderal (\bar{M}_w), do índice de polidispersão (PDI) e da conversão (X) estão discriminadas nas Equações 3.27 a 3.30:

$$M_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} MM \quad (3.27)$$

$$M_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} MM \quad (3.28)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (3.29)$$

$$X(\%) = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_1 + \mu_1 + M} 100 \quad (3.30)$$

Como o volume reacional é variável, ele deve ser calculado em termos de volumes do monômero, do polímero formado e do solvente. Dessa maneira, o volume do sistema é resultado da adição dessas frações de volume (Equação 3.31):

$$V(t) = \underbrace{\frac{PM_M}{\rho_M} M}_{Monomero} + \underbrace{\frac{PM_M(\lambda_1 + \mu_1)}{\rho_{pol}}}_{Polímero} + \underbrace{\frac{PM_S}{\rho_S} S}_{Solvante} \quad (3.31)$$

Os balanços materiais apresentados na Seção 3.6.2 podem então ser escritos em função dos momentos definidos pelas equações 3.25 e 3.26. Para as espécies não distribuídas (Equações 3.18 e 3.24), todos os somatórios foram substituídos pelos momentos de ordem zero, um e dois:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{i_c} + k_{i_t}) \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C^*}{V} \right) V \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_1}{dt} &= (k_{i_c} + k_{i_t}) \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C^*}{V} \right) V + (k_{p_c} + k_{p_t}) \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \\ &\quad + k_{t_m} \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V + k_b \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) V \end{aligned} \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_2}{dt} &= (k_{i_c} + k_{i_t}) \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{C^*}{V} \right) V + (k_{p_c} + k_{p_t}) \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) + 2 \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \right] \\ &\quad + k_{t_m} \left[\left(\frac{\mu_0}{V} \right) - \left(\frac{\mu_2}{V} \right) \right] \left(\frac{M}{V} \right) V + k_b \left[2 \left(\frac{\mu_1}{V} \right) \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) + \left(\frac{\mu_0}{V} \right) \left(\frac{\lambda_3}{V} \right) \right] V \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V - k_b \left(\frac{\lambda_1}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \quad (3.35)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_1}{V} \right) V - k_b \left(\frac{\lambda_2}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \quad (3.36)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{t_m} \left(\frac{M}{V} \right) \left(\frac{\mu_2}{V} \right) V - k_b \left(\frac{\lambda_3}{V} \right) \left(\frac{\mu_0}{V} \right) V \quad (3.37)$$

A reincorporação do macromonômero por meio da insaturação pendente resulta em um problema de fechamento. Em outras palavras, o momento anterior é dependente do momento posterior de forma iterativa e infinita. Como pode ser observado, o terceiro momento aparece nas Equações 3.34 e 3.37. Para resolver esse problema de fechamento,

foi utilizada a correlação proposta por HULBURT e KATZ (1964), exposta nas Equações 3.38 e 3.39.

$$\mu_3 = \frac{\mu_2}{\mu_0\mu_1} (2\mu_0\mu_2 - \mu_1^2) \quad (3.38)$$

$$\lambda_3 = \frac{\lambda_2}{\lambda_0\lambda_1} (2\lambda_0\lambda_2 - \lambda_1^2) \quad (3.39)$$

3.6.4 Balanço de energia

O balanço de energia para um volume de controle pode ser apresentado como descrito por FOGLER (2006).

$$\frac{dH}{dt} = \dot{n}_{\text{entrada}}H_{\text{entrada}} - \dot{n}_{\text{saída}}H_{\text{saída}} + \dot{Q} + \dot{W} \quad (3.40)$$

em que \dot{n}_{entrada} é a vazão da corrente de entrada, $\dot{n}_{\text{saída}}$ é a vazão da corrente de saída, H_{entrada} é a entalpia da corrente de entrada, $H_{\text{saída}}$ é a entalpia da corrente de saída, \dot{Q} é o calor adicionado e \dot{W} é o trabalho realizado pelo sistema.

A entalpia de uma mistura, contendo fases gasosa e líquida, pode ser escrita como:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l \right) \quad (3.41)$$

O número de mols de cada composto i , considerando uma reação única em um sistema em batelada, pode ser escrito como:

$$n_i = n_{i0} + v_i \alpha \quad (3.42)$$

em que α corresponde ao grau de avanço da reação. Substituindo a Equação 3.42 na Equação 3.41:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[n_i^g H_i^g + \left(n_{i0}^l + v_i \alpha - n_i^g \right) H_i^l \right] \quad (3.43)$$

Derivando a Equação 3.43 em relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d\left\{\sum_{i=1}^N \left[n_i^g H_i^g + \left(n_{i0}^l + v_i \alpha - n_i^g\right) H_i^l\right]\right\}}{dt} = \frac{d\left\{\sum_{i=1}^N \left[n_i^g (H_i^g - H_i^l) + n_{i0}^l H_i^l + \alpha v_i H_i^l\right]\right\}}{dt} \quad (3.44)$$

Considerando o calor de vaporização ($\Delta H^{vap} = H^g - H^l$) e o calor da reação ($\Delta H_r = \sum_{i=1}^N v_i H_i$), o balanço de energia pode ser reordenado:

$$\frac{dH}{dt} = \underbrace{\frac{d\sum_{i=1}^N n_i^g \Delta H_i^{vap}}{dt}}_{Termo1} + \underbrace{\frac{d(\sum_{i=1}^N n_{i0}^l H_i^l)}{dt}}_{Termo2} + \underbrace{\frac{d(\alpha \Delta H_r)}{dt}}_{Termo3} \quad (3.45)$$

Os termos 1, 2 e 3 podem ser rearranjados em função da temperatura. A entalpia de vaporização pode ser escrita em função da entalpia de vaporização em uma dada temperatura de referência, somada à integral da diferença entre o C_p do gás e do líquido, da temperatura de referência até a temperatura do sistema:

$$\Delta H_i^{vap} = H_{i_{ref}}^g - H_{i_{ref}}^l + \int_{T_{ref}}^T \left(C_{p_i}^g - C_{p_i}^l\right) dT = \Delta H_{i_{ref}}^{vap} + \int_{T_{ref}}^T \left(C_{p_i}^g - C_{p_i}^l\right) dT \quad (3.46)$$

Calculando P_i , o número de mols do composto i na fase gás corresponde a:

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n_i^g = \frac{P_i(V_R - V_L)}{RT} \quad (3.47)$$

em que P_i é a pressão parcial de cada espécie, V_R é o volume do reator e V_L é o volume da fase líquida.

Substituindo as Equações 3.46 e 3.47 no Termo 1 da Equação 3.45:

$$\underbrace{\frac{d\left(\sum_{i=1}^N n_i^g \Delta H_i^{vap}\right)}{dt}}_{Termo1} = \frac{\left\{\sum_{i=1}^N \frac{P_i(V_R - V_L)}{RT} \left[\Delta H_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T \left(C_{p_i}^g - C_{p_i}^l\right) dT\right]\right\} dT}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3.48)$$

Pela definição de entalpia, pode-se chegar em:

$$dH_i^l = C_{p_i}^l dT \Rightarrow \frac{dH_i^l}{dt} = C_{p_i}^l \frac{dT}{dt} \quad (3.49)$$

Portanto, o termo 2 fica como:

$$\underbrace{\frac{d(\sum_{i=1}^N n_{i0} H_i^l)}{dt}}_{Termo2} = \sum_{i=1}^N n_{i0} C_{p_i}^l \frac{dT}{dt} \quad (3.50)$$

Considerando apenas a reação de polimerização, em que o reagente é o monômero, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{dM}{dt} \quad (3.51)$$

Substituindo a Equação 3.51 no termo 3 da Equação 3.45, o termo 3 pode ser reescrito como:

$$\underbrace{\frac{d(\alpha \Delta H_r)}{dt}}_{Termo3} = \Delta H_r \left(-\frac{dM}{dt} \right) \quad (3.52)$$

Assim, a Equação 3.45 é reescrita como:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\left\{ \sum_{i=1}^N \frac{P_i(V_R - V_L)}{RT} \left[\Delta H_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T (C_{p_i}^g - C_{p_i}^l) dT \right] \right\} dT}{dT} + \sum_{i=1}^N n_{i0} C_{p_i}^l \frac{dT}{dt} + \Delta H_r \left(-\frac{dM}{dt} \right) \quad (3.53)$$

Por ser encamisado, o reator contém um fluido que recircula para um banho. O calor \dot{Q} pode ser calculado pela média logarítmica da diferença das temperaturas:

$$\dot{Q} = -UA \left[\frac{(T - T_b) - (T - T_c)}{\ln \left(\frac{T - T_b}{T - T_c} \right)} \right] \quad (3.54)$$

em que UA é o coeficiente de troca térmica multiplicado pela área, T_b é a temperatura do banho e T_c é a temperatura da jaqueta de resfriamento.

Sendo assim, pode-se definir o balanço energético de um reator de polimerização que trabalhe em regime batelada como:

$$\begin{aligned} & \frac{\left\{ \sum_{i=1}^N \frac{P_i(V_R - V_L)}{RT} \left[\Delta H_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T (C_{p_i}^g - C_{p_i}^l) dT \right] \right\} dT}{dT} + \sum_{i=1}^N n_{i0} C_{p_i}^l \frac{dT}{dt} \\ & + \Delta H_r \left(-\frac{dM}{dt} \right) = -UA \left[\frac{(T - T_b) - (T - T_c)}{\ln \left(\frac{T - T_b}{T - T_c} \right)} \right] \end{aligned} \quad (3.55)$$

Rearranjando a Equação 3.55, é possível determinar a equação diferencial da temperatura do reator:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(-\Delta H_r) \left(-\frac{dM}{dt} \right) - UA \left[\frac{(T-T_b)-(T-T_c)}{\ln \left(\frac{T-T_p}{T-T_c} \right)} \right]}{\left\{ \frac{\sum_{i=1}^N \frac{P_i(V_R-VL)}{RT} \left[\Delta H_i^{vap} + \int_{T_{ref}}^T (C_{p_i}^g - C_{p_i}^l) dT \right]}{dT} + \sum_{i=1}^N n_{i0} C_{p_i}^l \right\}} \quad (3.56)$$

O balanço de energia para a camisa de resfriamento do reator corresponde a:

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{UA \left[\frac{(T-T_b)-(T-T_c)}{\ln \frac{T-T_b}{T-T_c}} \right] + q C_{p_c} \rho_{H_2O} PM_{H_2O} (T_{cf} - T_c)}{V_c C_{p_c} \rho_{H_2O} PM_{H_2O}} \quad (3.57)$$

em que V_c é o volume da jaqueta de resfriamento e C_{p_c} é a capacidade calorífica do líquido refrigerante.

3.6.5 Pressão do reator

Embora a reação ocorra em fase líquida, o monômero e o solvente são parcialmente vaporizados, estabelecendo um equilíbrio líquido-vapor (ELV). A atividade das espécies i que participam da reação de polimerização foi descrita com auxílio da relação de Flory-Huggins, apresentada na Equação 3.58 (ROWLINSON, 1970).

$$\alpha_i^L = \phi_i [\exp(\phi_p + \chi \phi_p^2)] \quad (3.58)$$

em que ϕ_i é a fração volumétrica de espécies i na fase líquida, ϕ_p é a fração volumétrica do polímero na fase líquida e χ é o parâmetro de Flory-Huggins ($\chi = 0,5$) (SAMANT e NG, 1999). Para as espécies voláteis, em baixa pressão, em que se considera o comportamento da fase gás como ideal, a relação de equilíbrio de fases pode ser descrita como (SMITH *et al.*, 2005):

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.59)$$

em que o coeficiente de atividade γ_i é uma função da fração molar x_i na fase líquida como (POLING *et al.*, 2001):

$$\gamma_i = \frac{\alpha_i^L}{x_i} \quad (3.60)$$

Com base nas Equações 3.58 a 3.60, é obtida a Equação 3.61:

$$y_i P = \phi_i [\exp(\phi_p + \chi\phi_p^2)] P_i^{sat} \quad (3.61)$$

Considerando o estado pseudo estacionário para a fase vapor, as razões das atividades para os componentes nas fases vapor e líquida podem ser expressas como (SMITH *et al.*, 2005):

$$\frac{a_j^v}{\sum_{i=1}^N a_i^v} = \frac{a_j^l}{\sum_{i=1}^N a_i^l} \quad (3.62)$$

Desse modo:

$$y_j = \frac{P_j}{P} = \frac{P_j}{\sum_{i=1}^N P_i} = \frac{a_j^v}{\sum_{i=1}^N a_i^v} = \frac{a_j^l}{\sum_{i=1}^N a_i^l} \quad (3.63)$$

Com base na Equação 3.63, pode-se concluir que a atividade da fase vapor é dependente apenas da pressão total do sistema reacional e da atividade de todos os componentes presentes na fase líquida:

$$a_j^v = \frac{a_j^l}{\sum_{i=1}^N a_i^l} P \quad (3.64)$$

Finalmente, a pressão do reator pode ser calculada como a soma das pressões parciais das espécies presentes na fase gás: gás inerte (I), monômero (M) e solvente (S).

$$P = P_I + P_M + P_S = \frac{n_I RT}{(V_R - V_L)} + \phi_M [\exp(\phi_p + \chi\phi_p^2)] P_M^{sat} + \phi_S [\exp(\phi_p + \chi\phi_p^2)] P_S^{sat} \quad (3.65)$$

A fração volumétrica dos componentes na fase líquida pode ser determinada como:

$$\phi_j = \frac{V_j}{\sum_{i=1}^N V_i} = \frac{\frac{n_j PM_j}{\rho_j}}{\frac{n_S PM_S}{\rho_S} + \frac{n_M PM_M}{\rho_M} + \frac{n_{\lambda_1+\mu_1} PM_M}{\rho_{pol}}} = \frac{\frac{n_j PM_j}{\rho_j}}{V_L} \quad (3.66)$$

em que, V_j refere-se ao volume ocupado pela espécie j na fase líquida.

Para o cálculo do número de mols de nitrogênio dentro do reator, foi utilizada a Equação 3.65, que define a pressão parcial do gás inerte. Para isso, foi registrada a pressão dentro do reator e a temperatura do reator:

$$\begin{aligned}
 P_0 &= P_M + P_S + P_I \\
 &= \phi_M [\exp(\phi_p + \chi\phi_p^2)] P_M^{sat} + \phi_S [\exp(\phi_p + \chi\phi_p^2)] P_S^{sat} + P_I \\
 &= \phi_M P_M^{sat} + \phi_S P_S^{sat} + P_I \\
 &= \frac{n_M P M_M}{V_L} P_M^{sat} + \frac{n_S P M_S}{V_L} P_S^{sat} + P_I
 \end{aligned} \tag{3.67}$$

Rearranjando a Equação 3.67, P_I pode ser determinado como:

$$P_I = P_0 - \left[\frac{n_M P M_M}{V_L} P_M^{sat} + \frac{n_S P M_S}{V_L} P_S^{sat} \right] \tag{3.68}$$

A partir da pressão parcial de nitrogênio, pode-se calcular o número de mols do gás inerte no reator pela equação dos gases ideais:

$$n_{N_2} = \frac{P_I (V_R - V_L)}{RT_0} \tag{3.69}$$

3.6.6 Solução numérica

O modelo matemático apresentado tem como objetivo descrever a evolução dinâmica dos dados de conversão, massas molares médias numérica e ponderal, índice de polidispersão, perfis de temperatura e pressão e as quantidades de espécies *cis* e *trans*.

Todas as equações de balanço foram resolvidas numericamente utilizando a técnica de BDF (*Backward Differentiation Formula*) implementada no código DASSL, com tolerância relativa e absoluta de 10^{-4} (PETZOLD, 1982). Os parâmetros foram estimados usando o pacote computacional ESTIMA, que é um método de otimização híbrido que combina o método de otimização de enxame de partículas (PSO) e o algoritmo Gauss-Newton (SCHWAAB *et al.*, 2008). Foram utilizadas 100 partículas e 200 iterações com

um grau de confiança de 95%. Para estabelecer os limites de confiança, foi utilizada a distribuição de t-Student (SCHWAAB *et al.*, 2008).

$$\bar{x} \pm \frac{t_{Student} \sigma_x}{\sqrt{N_{exp}}} \quad (3.70)$$

sendo \bar{x} a média, σ_x o desvio-padrão da distribuição amostral da média, $t_{Student}$ obtido a partir da distribuição t-Student e N_{exp} o número de réplicas.

Para evitar problemas numéricos devido às diferenças dos parâmetros, alguns parâmetros foram estimados na forma logarítmica. A função objetivo utilizada nesta dissertação teve a forma da máxima verossimilhança (PINTO e SCHWAAB, 2007):

$$F_{obj} = [y^e - y^m(x^m, \theta)]^T V_y^{-1} [y^e - y^m(x^m, \theta)] \quad (3.71)$$

em que y^e e y^m são vetores das variáveis dependentes medidas e preditas, respectivamente, V_y é a matriz de covariância medidas, e x^m e θ são vetores das variáveis independentes medidas e dos parâmetros do modelo, respectivamente.

O código foi implementado em linguagem FORTRAN em computador pessoal, com a seguinte configuração: Intel®Core™ i7-6500, 16,0 GB de memória RAM, 914 GB de HD.

3.6.7 Parâmetros

Na Tabela 3.2 estão apresentados as correlações e os parâmetros físico e físico-químicos empregados nas simulações do modelo cinético desenvolvido.

Tabela 3.2: Correlações e parâmetros necessários para o modelo cinético proposto.

Densidades
$\rho_M = 614,9[g/L]$
$\rho_{pol} = 1010,0[g/L]$ (SPERLING, 2006)
$\rho_S = 654,8[g/L]$
$\rho_{H_2O} = 997,0[g/L]$ (ATKINS e DE PAULA, 2006)
Massas Molares
$PM_M = 54,09[mol/g]$
$PM_S = 86,18[mol/g]$
$PM_{H_2O} = 18,02[mol/g]$
Capacidades Caloríficas
$C_{pM}^l = 3,6655 + 0,3026T - 0,0001384T^2[JK^{-1}mol^{-1}]$ (SMITH <i>et al.</i> , 2005)
$C_{pM}^g = 3,7129 + 0,3024T - 0,0001380T^2[JK^{-1}mol^{-1}]$ (SMITH <i>et al.</i> , 2005)
$C_{pS}^l = 151,9925 - 0,1050T + 0,0008267T^2[JK^{-1}mol^{-1}]$ (KALINOWSKA <i>et al.</i> , 1980)
$C_{pS}^g = -4,3373 + 0,5662T - 0,0002502T^2[JK^{-1}mol^{-1}]$ (SMITH <i>et al.</i> , 2005)
$C_{p_{pol}}^l = 52,6300 + 0,1780T[JK^{-1}mol^{-1}]$ (GREBOWICZ <i>et al.</i> , 1986)
$C_{p_{H_2O}}^l = 8,7120 + 0,001250T - 0,0000001800T^2[JK^{-1}mol^{-1}]$ (SMITH <i>et al.</i> , 2005)
Pressões de Saturação
$P_M^{sat} = 10^{\left(3,9980 - \frac{941,6620}{T(K) - 32,6530}\right)} \times 100[kPa]$ (NIST, 2011)
$P_S^{sat} = 10^{\left(4,002660 - \frac{1171,5300}{T(K) - 48,7840}\right)} \times 100[kPa]$ (NIST, 2011)
Entalpias de referência
$\Delta H_{r_{ref}} = -73,00[kJ/mol]$ (ZHAO <i>et al.</i> , 2001)
$\Delta H_{S_{ref}}^{vap} = 31,56[kJ/mol]$ (WADDINGTON e DOUSLIN, 1947)
$\Delta H_{M_{ref}}^{vap} = 24,00[kJ/mol]$ (NIST, 2011)
Parâmetros Gerais
$\chi = 0,5$ Parâmetro de Flory-Huggins (SAMANT e NG, 1999)
$V_R = 1,00[L]$ Volume do Reator
$V_c = 0,36[L]$ Volume da Jaqueta de Resfriamento
$T_{ref} = 298,15[K]$ Temperatura de Referência

Capítulo 4

Resultados e discussão

Este trabalho foi estruturado em três partes. Na fase inicial, foram feitas as reações de polimerização de 1,3-butadieno em solução sem adição de aditivos polares, resultando em produtos denominados como polímero padrão. Em seguida, foi desenvolvido um modelo para descrever os perfis de temperatura e de pressão nesses sistemas. Na terceira parte do trabalho, foram realizadas reações na presença de aditivos polares (água, ácido metacrílico e metacrilato de metila) para obtenção de elastômeros com propriedades modificadas pelos aditivos polares.

4.1 Polimerização sem aditivos polares

Para o desenvolvimento deste trabalho, inicialmente foram feitas reações de polimerização por coordenação de 1,3-butadieno em solução, utilizando sistemas catalíticos ternários do tipo Ziegler-Natta (versatato de neodímio, DIBAH e CTB) sem adição de aditivos polares. De acordo com o objetivo do trabalho, as borrachas de butadieno deveriam ter mais de 96% de teor de *cis* e, por isso, uma série de reações foi realizada para validar a metodologia adotada (1 mmol de catalisador para 100 gramas de butadieno). As condições experimentais podem ser vistas na Tabela 4.1.

Os resultados das primeiras reações são apresentados na Tabela 4.2 e os perfis de temperatura e pressão são apresentados na Figura 4.1.

Tabela 4.1: Condições experimentais das reações de polimerização conduzidas sem uso de aditivos polares para validação.

Condições experimentais	Carga
Teor de sólidos	9%
Tempo de reação	1h30min
Temperatura	70°C
Agitação	200 rpm
1,3-butadieno	25-28 gramas
Volume do reator	1 litro

Tabela 4.2: Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzidas sem aditivos para validação (estudo de repetibilidade).

Amostra	Temperatura inicial	Envelhecimento	Butadieno	Rendimento
PBd-1	70 °C	1 dia	27,90 g	93,1%
PBd-2	70 °C	1 dia	27,91 g	91,0%
PBd-3	70 °C	1 dia	26,10 g	90,5%
PBd-4	70 °C	1 dia	27,79 g	90,8%

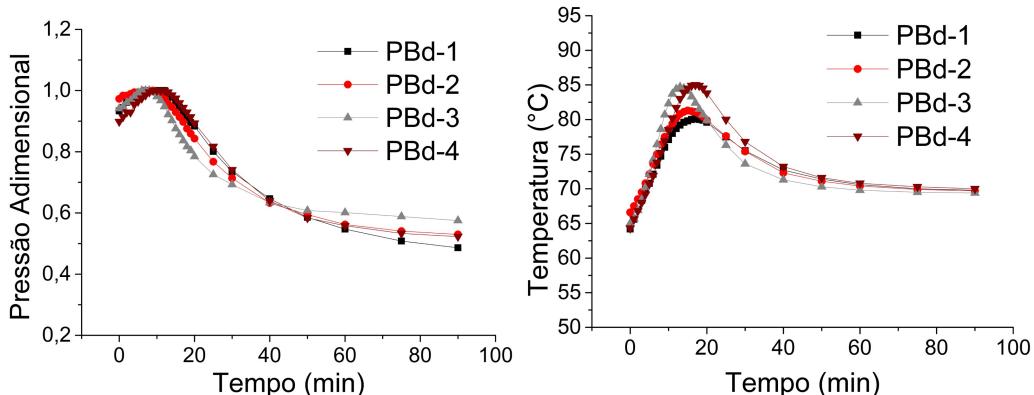


Figura 4.1: Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura da polimerização de 1,3-butadieno nas corridas da Tabela 4.2.

Pode ser observado na Tabela 4.2 que as polimerizações conduzidas sem adição de aditivos resultaram em rendimentos acima de 90%, que durante a apresentação desse documento será chamada de condição padrão. Quando se observa o perfil de pressões, nota-se que as curvas de pressão das 4 corridas foram similares, o que justifica o fato de os rendimentos globais das reações tenham sido similares também. Em relação aos perfis de temperatura, é possível observar que as reações são bastante exotérmicas, com picos de variação de temperatura superiores a 15 °C. A operação industrial resulta em

comportamento similar (BURFORD, 1982).

Para caracterizar o elastômero produzido como alto *cis*, foram feitas as caracterizações tanto por FTIR (Figuras 4.2) quanto por RMN (Figuras 4.3 e 4.4). Ambas as técnicas constituem metodologias bem consolidadas na literatura (LIU *et al.*, 2015; SCHRODER *et al.*, 1989) para determinação de teores de *cis* em borrachas de butadieno.

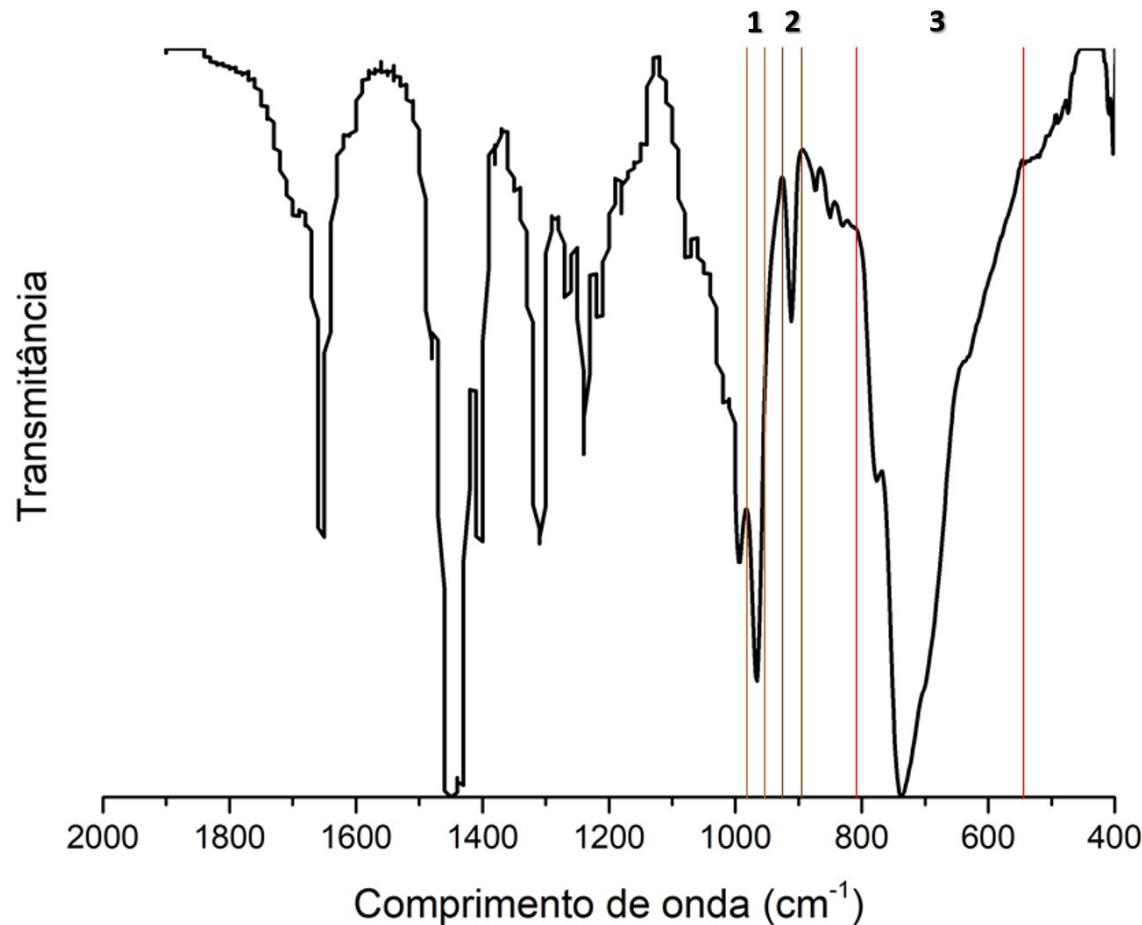


Figura 4.2: Espectro de FTIR do polibutadieno PBd-1.

- 1: Área da absorção da microestrutura 1,4-*cis*
- 2: Área da absorção da microestrutura 1,2-*vinila*
- 3: Área da absorção da microestrutura 1,4-*trans*

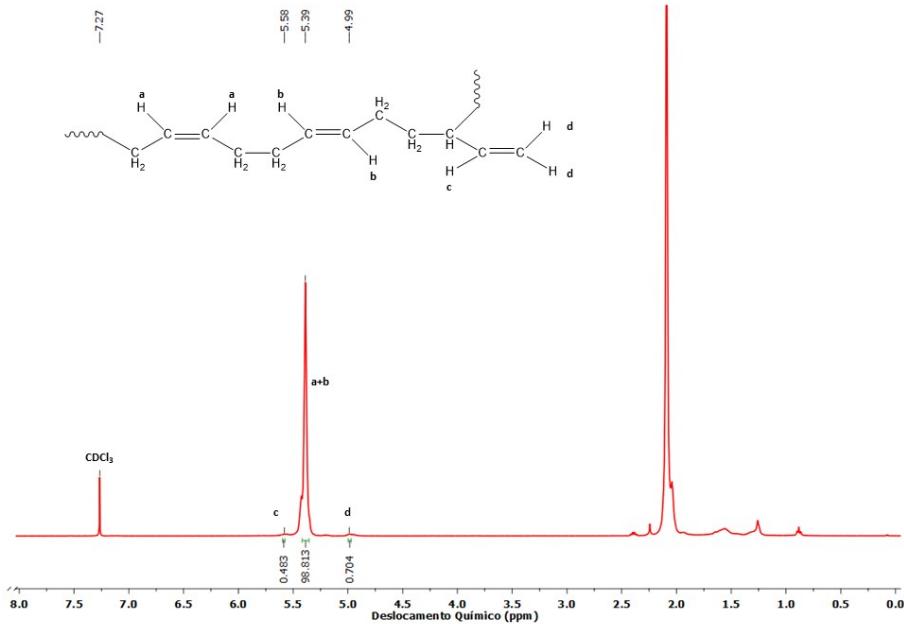


Figura 4.3: Espectro de $^1\text{H} - \text{RMN}$ do polibutadieno PBd-1.

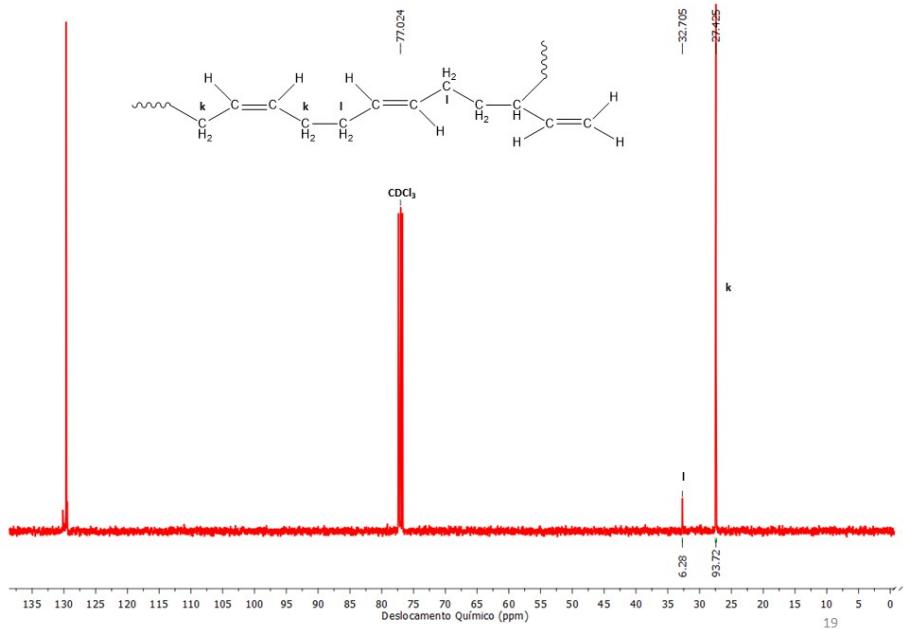


Figura 4.4: Espectro de $^{13}\text{C} - \text{RMN}$ do polibutadieno PBd-1.

Observa-se na Tabela 4.3, que existe uma pequena diferença entre as microestruturas descritas por FTIR e RMN. Utilizando o teste estatístico de t-Student com um intervalo de confiança de 95%, observa-se que os valores de *cis* encontrados por FTIR e por RMN se encontram dentro dos intervalos de confiança ($96,63 \pm 0,35$ e $94,40 \pm 1,38$,

Tabela 4.3: Microestrutura do polibutadieno obtido

Amostra	FTIR			RMN		
	%cis	%trans	%vinil	%cis	%trans	%vinil
PBd-1	96,4%	2,7%	0,9%	93,1%	6,2%	0,7%
PBd-2	96,5%	3,1%	0,4%	94,9%	5,0%	0,1%
PBd-3	96,7%	3,2%	0,1%	94,8%	5,1%	0,1%
PBd-4	96,9%	2,8%	0,3%	94,8%	5,1%	0,1%

respectivamente para FTIR e RMN) e podem ser considerados iguais, sendo a raiz normalizada do erro quadrático médio igual a 2,40%. De acordo com a técnica de FTIR, as amostras obtidas são classificadas como alto *cis* (acima de 96%), enquanto que pela técnica de ressonância magnética, as amostras seriam classificadas como médio *cis* (92 a 96%). Apesar dessa diferença, é importante salientar que os resultados de microestrutura das réplicas dentro da mesma análise são similares (96,4 a 96,9% por FTIR e 93,1 a 94,8% por RMN). Por conta dessa divergência, foram obtidas as temperaturas de transição vítreia do material por meio de ensaios de DSC, uma vez que existe uma correlação entre a temperatura de transição vítreia e a microestrutura do polibutadieno (MAKHIYANOV e TEMNIKOVA, 2010).

As temperaturas de transição vítreia das réplicas PBd-1 e PBd-2 são -106,68°C e -106,60°C, respectivamente. Observa-se novamente uma boa repetitividade do material. MAKHIYANOV e TEMNIKOVA (2010) constataram que polibutadienos pouco ramificados apresentam temperatura de transição vítreia entre -105 e -108 °C e teores de *cis* entre 95,1 e 97,8% de *cis*, respectivamente. Como os valores encontrados para T_g do polibutadieno padrão foram de aproximadamente -106,6 °C, realizou-se uma interpolação para encontrar o valor correspondente. Com base nesse cálculo, a porcentagem de *cis* obtida a partir dos termogramas foi de 96,5%, valores muito próximos aos de FTIR. Portanto, pode-se concluir que as borrachas de butadieno produzidas são provavelmente do grupo alto *cis*.

Em seguida, foram feitas análises de GPC para obtenção das massas molares médias e as distribuições de massas molares. Na Figura 4.5, é possível observar que as distribuições são similares entre si e que as curvas são unimodais. Com base nisso, pode se admitir que

o sistema catalítico utilizado apresenta apenas um centro ativo relevante durante a reação de polimerização. A massa molar média numérica foi de aproximadamente 40×10^3 Da ($43,70 \pm 5,15$ Da), enquanto a massa molar ponderal média foi de 25×10^4 Da ($25,03 \pm 1,98$ Da), de forma que a polidispersão (PID) variou entre 5 a 6,3 ($5,75 \pm 0,92$). Os valores detalhados das massas molares médias podem ser encontrados na Tabela 4.4 e os intervalos de confiança foram calculados utilizando t-Student com um intervalo de confiança de 95%. Os largos índices de polidispersão podem ser associados a vários fatores, como as variações de temperatura, de concentração de monômero e a ocorrência de reincorporação de polímero ao longo da reação.

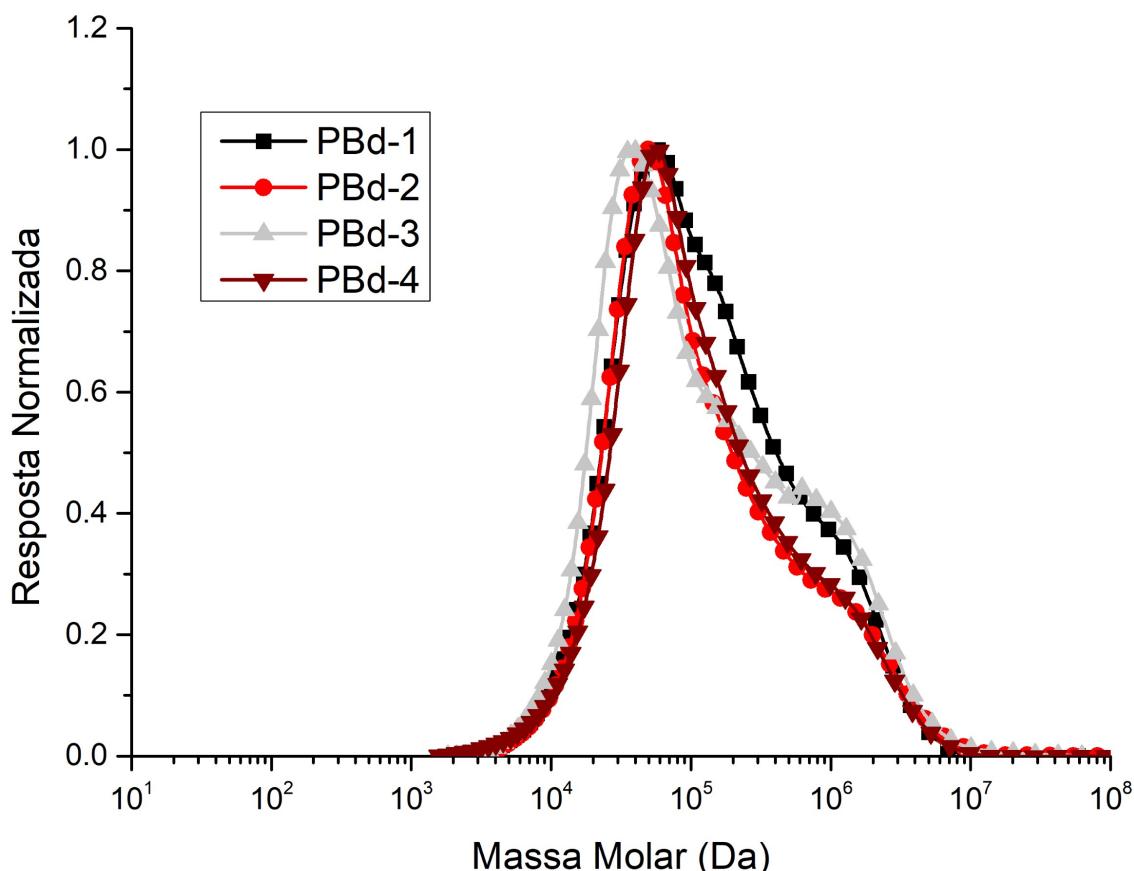


Figura 4.5: Distribuição de massas molares dos polibutadienos preparados sem aditivos nas reações de validação.

Em seguida, foram feitas análises de degradação térmica dos materiais. As curvas de TGA e DTG se encontram na Figura 4.6. É possível observar que existe um primeiro estágio de degradação, entre 300 e 400 °C que corresponde à perda de compostos orgânicos volatéis tais como olígomeros (trímeros, tetrâmeros, entre outros) e 4-vinil-

Tabela 4.4: Massas molares médias e índice de polidispersão dos polibutadienos preparados sem aditivos nas reações de validação.

Amostra	M_n (Da)	M_w (Da)	PID
PBd-1	$47,4 \times 10^3$	$23,7 \times 10^4$	5,0
PBd-2	$43,9 \times 10^3$	$26,7 \times 10^4$	6,1
PBd-3	$39,5 \times 10^3$	$25,0 \times 10^4$	6,3
PBd-4	$44,0 \times 10^3$	$24,7 \times 10^4$	5,6

ciclohexeno (GOLUB e GARGIULO, 1972). Nesse estágio, a amostra apresentou uma perda de massa de 9,8%. Acima de 400 °C aparece uma degradação térmica mais relevante, uma vez que 88,6% da amostra é degradada. Esse estágio corresponde à degradação das ligações $C - C$ e $C = C$, que correspondem à maior parte do polímero, uma vez que elas não resistem a temperaturas superiores a 400 °C (SANGLAR e QUOC, 2010).

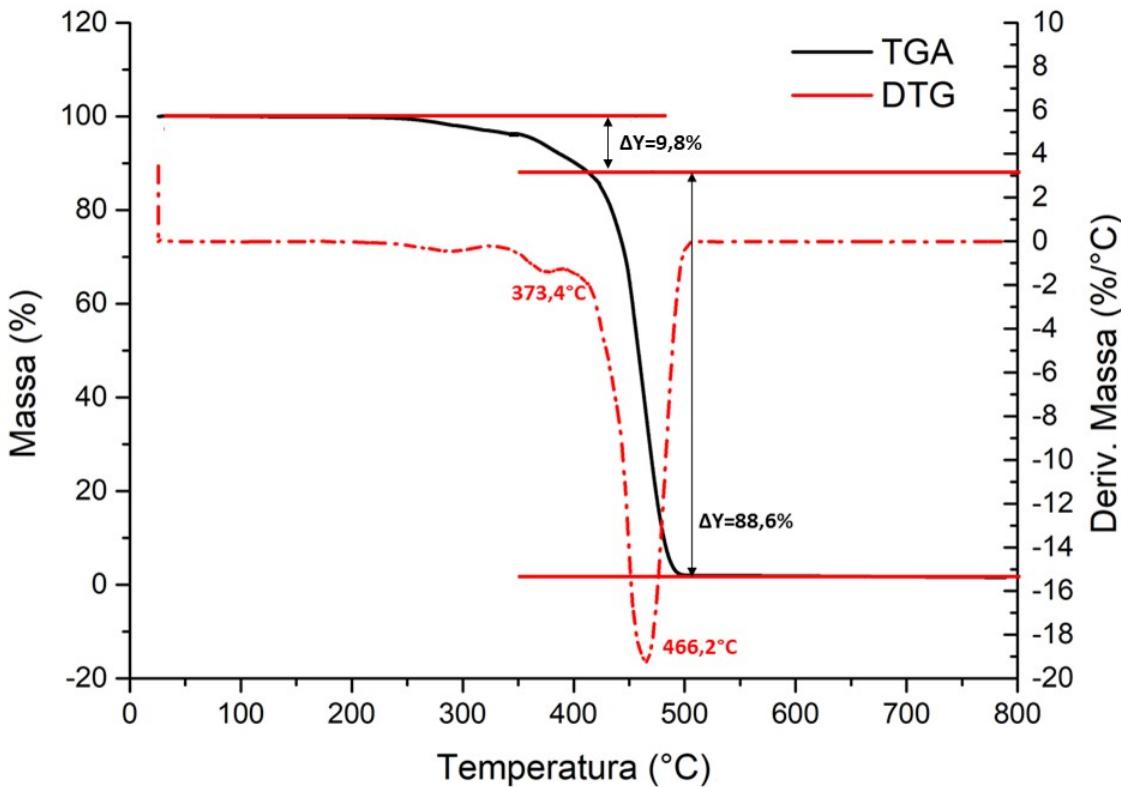


Figura 4.6: Degradação térmica da amostra PBd-1 produzida sem aditivos polares nos estudos de validação.

Portanto, de acordo com os dados experimentais e análises preliminares reportados

nesta seção, parece claro que o polibutadieno obtido tem massas molares elevadas, estrutura de alto-*cis* e que os dados são suficientemente precisos para definir os estudos de modelagem. Por essa razão, o modelo matemático apresentado no Capítulo 3 foi desenvolvido e implementado, considerando reações conduzidas na ausência de aditivos polares.

4.2 Modelo matemático

O trabalho de modelagem proposto seguiu as seguintes etapas:

- Estimação do coeficiente global de troca térmica;
- Estimação das constantes cinéticas para cada condição de reação;
- Cálculo da energia de ativação e do fator pré-exponencial dos parâmetros cinéticos;
- Estimação dos parâmetros para todas as condições experimentais simultaneamente.

Para esta parte do trabalho, foram feitas corridas complementares a 60 e 80 °C, para avaliar a sensibilidade das constantes cinéticas em relação à temperatura, utilizando a Equação de Arrhenius. Os resultados adicionais estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados experimentais das reações conduzidas a 60 e 80 °C para fins de modelagem.

Amostra	T (°C)	%cis	%trans	%vinil	$M_n \times 10^3$ (Da)	$M_w \times 10^4$ (Da)	PID
PBd60°C	60	97,5	2,1	0,4	71,1	38,6	5,4
PBd80°C	80	96,5	3,4	0,1	57,5	37,2	6,5

4.2.1 Avaliação do coeficiente de troca térmica

Para a estimação do parâmetro coeficiente de troca térmica (*UA*), foram realizadas corridas a 60, 70 e 80 °C sem presença do monômero. Na ausência do monômero, a troca térmica é influenciada apenas pelo coeficiente de troca térmica com o meio solvente, que na ausência de monômero não ocorre reação, nem liberação de calor. Para a estimação

do UA , foram utilizados os perfis de temperatura e de pressão de todas as corridas simultaneamente. Na Tabela 4.6 podem ser vistos a função objetivo, os limites inferior e superior de χ^2 , o valor do parâmetro estimado e a respectiva incerteza. Os perfis de temperatura experimentais e simulados são apresentados na Figura 4.7.

Tabela 4.6: Estimação do coeficiente de troca térmica.

Amostra	F_{obj}	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	$UA (\text{J} \cdot \text{min}^{-1} \text{K}^{-1})$
UA60-80	65,1	49,6	96,2	$131,60 \pm 0,10$

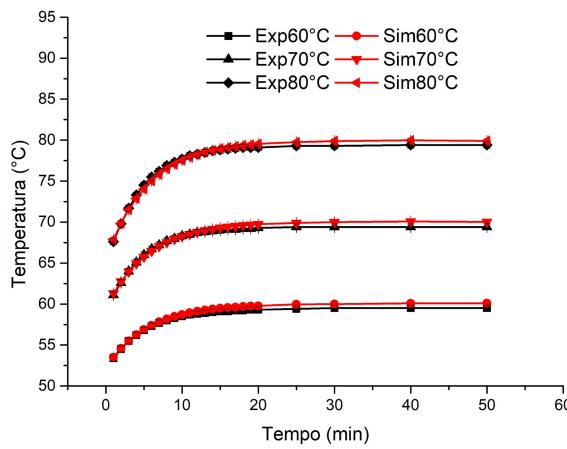


Figura 4.7: Perfis de temperatura experimentais e simulados - Estimação do parâmetro UA .

Com base na Tabela 4.6 e na Figura 4.7, é possível notar que o modelo consegue predizer bem os perfis de temperatura durante as corridas realizadas para determinação do coeficiente de troca térmica. O valor encontrado de $UA = 131,60 \text{ J} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ tem a mesma ordem de magnitude do valor reportado por PINTO e RAY (1995) para um sistema parecido ($UA = 50,2 \text{ J} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), o que reforça a consistência do valor encontrado. A diferença entre os parâmetros relatados é provavelmente devido ao fato de que o reator utilizado neste trabalho é feito de aço e foi aquecido por meio de uma jaqueta com etileno glicol, enquanto o sistema estudado por PINTO e RAY (1995) era feito de vidro e aquecido por meio de uma jaqueta com ar.

4.2.2 Avaliação das constantes cinéticas para cada condição

Para estimação das constantes cinéticas para cada condição experimental separadamente, foi fixado o valor de UA encontrado na Seção 4.2.1 e os parâmetros cinéticos foram estimados para cada temperatura inicial (60 , 70 e 80 °C), usando as corridas PBd-1 a PBd-3, PBd60°C e PBd80°C como referência e admitindo que os parâmetros estimados se mantiveram constantes durante a reação de polimerização. Os parâmetros a 70 °C foram estimados utilizando todas as corridas simultaneamente. Além disso, admitiu-se que as constantes de iniciação para formação do isômero *cis* e *trans* são iguais, para diminuir o número de parâmetros a serem estimados e os erros experimentais foram considerados os mesmos em todas as condições avaliadas. É importante salientar que os perfis de temperatura e pressão, massas molares médias, índices de polidispersão e teores de *cis* e *trans* garantem que há informação suficiente e graus de liberdade necessários para estimação do modelo. Nas Tabelas 4.7 e 4.8 podem ser vistos a função objetivo, os limites inferior e superior de χ^2 , os valores dos parâmetros estimados e as suas respectivas incertezas.

Tabela 4.7: Estimação dos parâmetros cinéticos - Parte 1.

Amostra	F_{obj}	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	Graus de liberdade
PBd60°C	32,1	31,6	70,2	49
PBd70°C	63,6	31,6	70,2	49
PBd80°C	34,3	31,6	70,2	49

Tabela 4.8: Estimação dos parâmetros cinéticos - Parte 2*.

Amostra	k_{i_c}	k_{p_c}	k_{p_t}/k_{p_c}	k_{tm}^{**}	k_b
PBd60°C	$10^{-2,73 \pm 0,11}$	$10^{2,80 \pm 0,11}$	$10^{-1,72 \pm 0,14}$	$9,6 \cdot 10^{-2,79 \pm 0,11}$	$10^{-0,80 \pm 0,07}$
PBd70°C	$10^{-1,67 \pm 0,52}$	$10^{3,06 \pm 0,47}$	$10^{-1,62 \pm 0,03}$	$9,6 \cdot 10^{-1,43 \pm 0,40}$	$10^{-0,88 \pm 0,04}$
PBd80°C	$10^{-1,88 \pm 0,06}$	$10^{3,46 \pm 0,05}$	$10^{-1,46 \pm 0,03}$	$9,6 \cdot 10^{-1,59 \pm 0,03}$	$10^{-0,80 \pm 0,03}$

* Unidade das constantes cinéticas: [L.mol⁻¹.min⁻¹]

** Esse parâmetro foi baseado na literatura (HERRERA-ORDONEZ *et al.*, 2013).

Como pode ser visto na Tabela 4.7, em todos os casos a função objetivo ficou dentro

do intervalo de confiança de 95%. Portanto, o modelo proposto ajusta bem os dados experimentais, sendo capaz de prever adequadamente as massas molares médias, os teores de *cis* e *trans* do elastômero produzido e os perfis de temperatura e de pressão da reação. Como os parâmetros foram estimados na forma logarítmica, os intervalos dos parâmetros podem ser vistos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Intervalos de confiança dos parâmetros cinéticos.

	$k_{i_c}^{min}$	$k_{i_c}^{max}$	$k_{p_c}^{min}$	$k_{p_c}^{max}$	$k_{p_t}^{min}$	$k_{p_t}^{max}$
PBd60°C	0,0014	0,0024	381,34	1045,5	3,7143	38,649
PBd70°C	0,0020	0,2355	129,05	1031,5	8,1532	28,369
PBd80°C	0,0115	0,0151	2570,4	3235,9	83,176	120,23
	k_{tm}^{min}	k_{tm}^{max}	k_b^{min}	k_b^{max}		
PBd60°C	0,4595	0,7626	0,1349	0,1862		
PBd70°C	1,0287	6,4904	0,1202	0,1445		
PBd80°C	3,4855	4,0019	0,1479	0,1698		

De acordo com a Tabela 4.9, é possível observar que as taxas das etapas mecanísticas de iniciação e reincorporação de duplas ligações não mudaram significativamente no intervalo de temperatura estudado (60 a 90 °C), uma vez que os intervalos de confiança das constantes da taxa se sobrepõem em diferentes condições. Além disso, as taxas de iniciação e de propagação resultaram em valores bem distintos, o que não é usual em modelos matemáticos encontrados na literatura. Isso indica que a etapa de iniciação é lenta frente à propagação, o que não é descrito com detalhes na literatura disponível. LING *et al.* (2000) consideraram que as etapas de propagação e de iniciação apresentavam taxas cinéticas distintas na polimerização do 1,3-butadieno; contudo, o sistema no qual o modelo foi baseado era diferente, uma vez que o sistema catalítico era distinto e a temperatura reacional foi de 40 °C. É importante salientar também que o valor da constante cinética para transferência de cadeia estimado por esses autores ($1,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$) foi próximo do reportado na Tabela 4.8 a 60 °C. Ademais, FERREIRA *et al.* (2010) estimaram a constante da taxa de propagação na faixa entre 198,8 e 700 $\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$, que é compatível com a faixa estimada e apresentada na Tabela 4.8, mostrando o potencial do modelo proposto.

A Figura 4.8 mostra os perfis de temperatura e de pressão experimentais e simulados da reação conduzida a 60 °C. O modelo matemático pode ser considerado satisfatório, uma vez que os perfis de temperatura e de pressão experimentais estão dentro dos intervalos de confiança preditos, indicando que o modelo é capaz de representar o sistema de polimerização a 60 °C. Isso pode ser observado também nas Figuras 4.9 e 4.10, para os experimentos realizados a 70 e 80 °C, respectivamente. Além disso, pode ser visto nas Figuras 4.11 e 4.12 que o modelo é capaz de prever bem os teores de *cis* e *trans* bem como as massas molares médias em número e em peso para todas as condições estudadas nesta dissertação (60, 70 e 80 °C). É importante salientar que os perfis de pressão experimental e simulado nas Figuras 4.11 e 4.12 tem um leve desvio. Isso pode estar acontecendo por conta da cinética ser muita intensa em temperaturas mais altas (70 e 80°C) no início da reação, contudo os valores simulados se encontram dentro do intervalo de confiança.

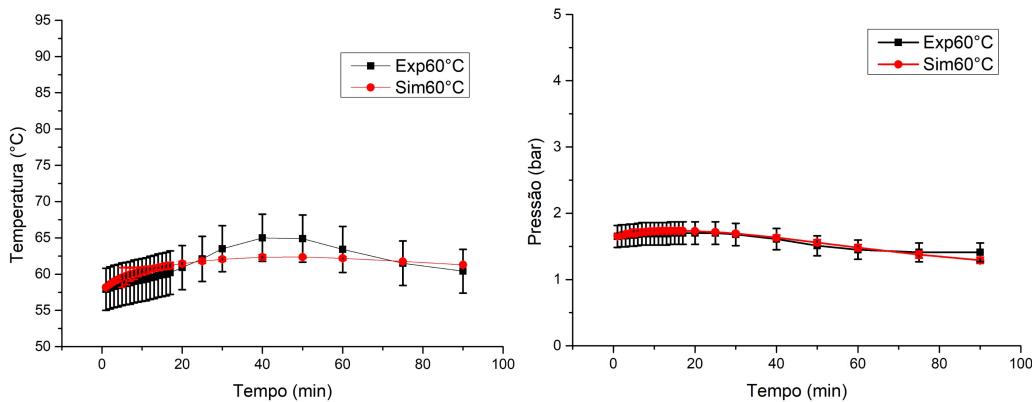


Figura 4.8: Perfis de temperatura e de pressão experimentais e simulados para reação conduzida sem aditivos polares a 60 °C.

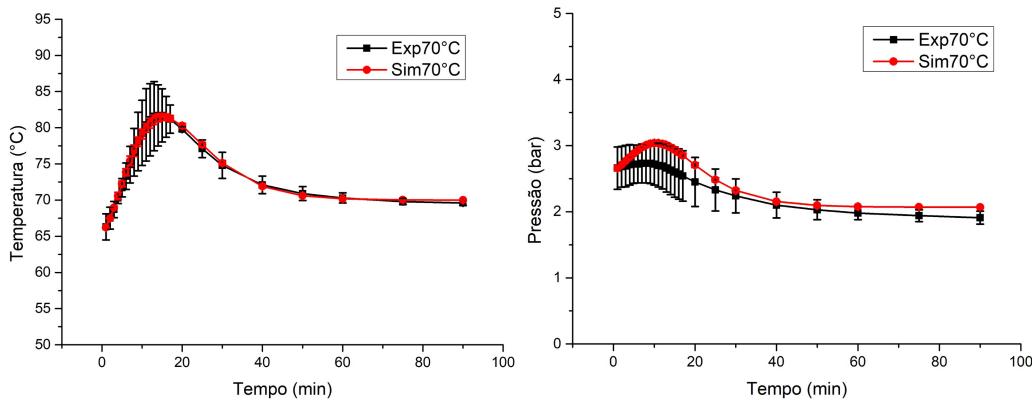


Figura 4.9: Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para reação conduzida sem aditivos polares a 70 °C.

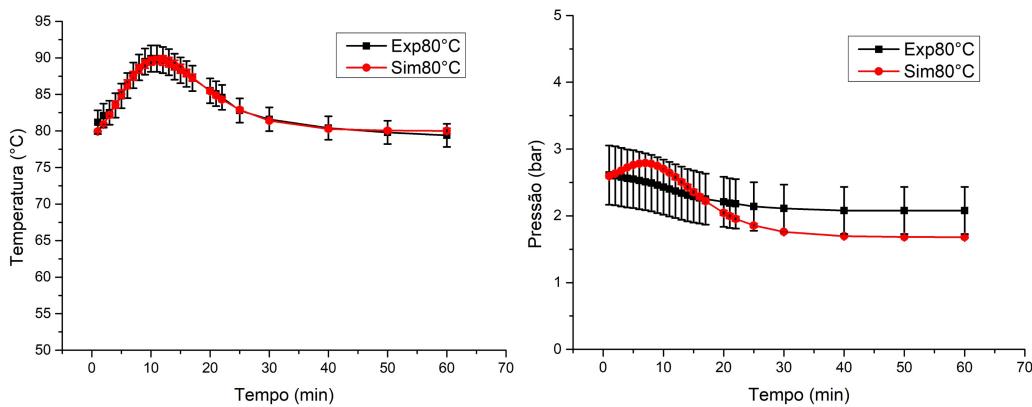


Figura 4.10: Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para reação conduzida sem aditivos polares a 80 °C.

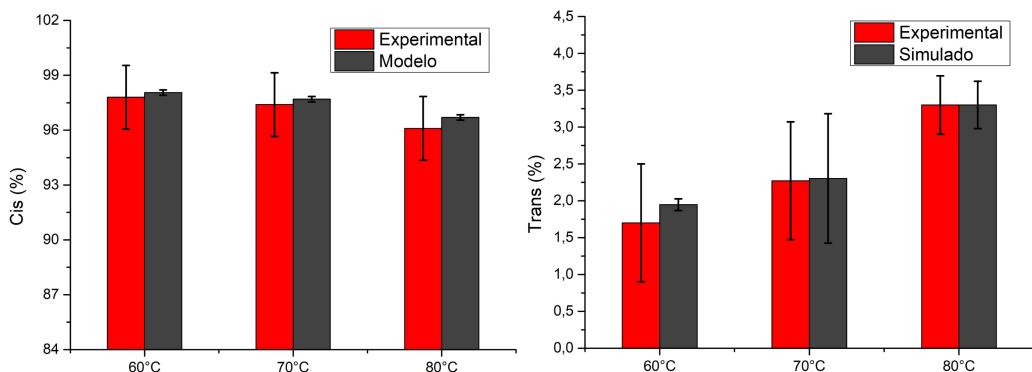


Figura 4.11: Teores de *cis* e *trans* experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares.

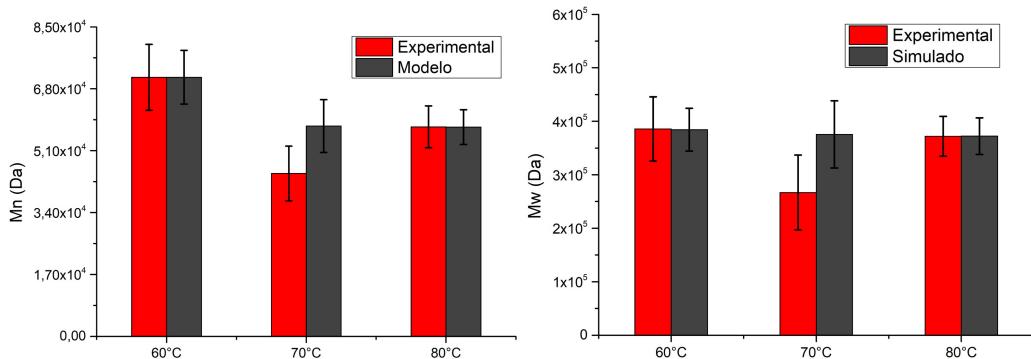


Figura 4.12: Massas molares médias em número e em peso experimentais e simuladas para as reações conduzidas sem aditivos polares.

4.2.3 Avaliação da energia de ativação e do fator pré-exponencial

Os efeitos da temperatura nas constantes cinéticas para as etapas de propagação do isômero *cis* e *trans* e para a transferência de cadeia para o monômero podem ser vistos na Figura 4.13.

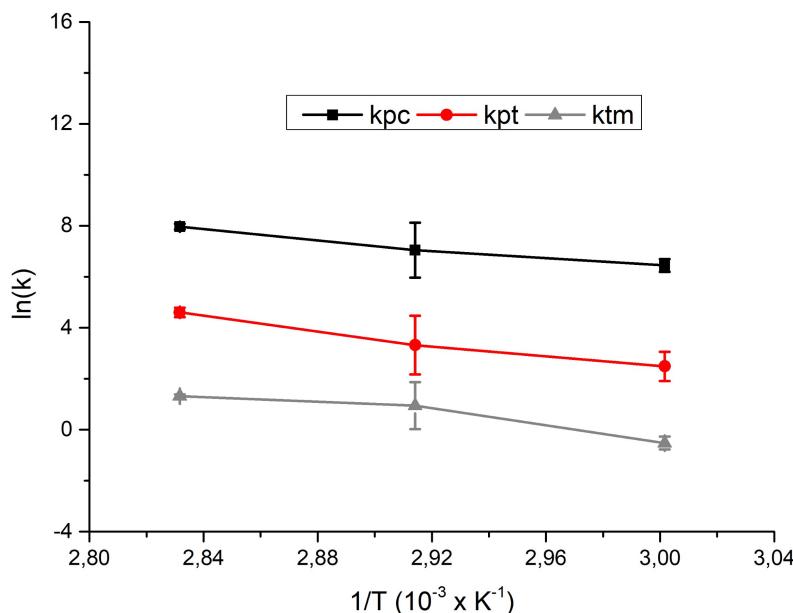


Figura 4.13: Constantes cinéticas estimadas como função da temperatura para as reações conduzidas sem aditivos polares.

A partir da Equação de Arrhenius (4.1) foi feita a representação linear da curva para estimar os valores de energia de ativação (E_A) e do fator pré-exponencial (A).

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (4.1)$$

Pode ser observado na Tabela 4.10 que as constantes cinéticas estimadas seguem bem a correlação de Arrhenius, o que reafirma o bom ajuste do modelo proposto ao sistema utilizado. Contudo, como as reações não foram feitas isotermicamente e as temperaturas reacionais poderiam variar durante o curso da reação, análises numéricas efetuadas com maior nível de detalhes eventualmente podem ser necessárias. Apesar disso, foi realizada a regressão linear para calcular a energia de ativação aparente (E_{app}) e o fator pré-exponencial aparente (A_{app}) para as constantes cinéticas analisadas. Os valores desses parâmetros calculados estão apresentados na Tabela 4.10. PROSS *et al.* (1993) relataram uma energia de ativação de 56 kJ.mol^{-1} para a polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisador de neodímio, embora o sistema reacional utilizado por eles fosse diferente, uma vez que eles usaram como solvente o ciclo-hexano e a temperatura reacional foi de 45°C . Esse valor é menor que o encontrado em um sistema não isotérmico e isso mostra a importância de determinar a energia de ativação para a interpretação de plantas pilotos e industriais de polibutadieno, haja vista que a ampla maioria dos sistemas industriais realizam as reações não isotermicamente.

Tabela 4.10: Coeficiente de determinação, energias de ativação aparente e fatores pré-exponenciais das constantes cinéticas estimadas em cada condição de reação.

Constante Cinética	R^2	$E_{app} [\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$	$A_{app} [\frac{\text{L}}{\text{mol.min}}]$
k_{p_c}	98,09%	$74,15 \pm 3,5$	$(2,52 \pm 0,06) \times 10^{14}$
k_{p_t}	98,01%	$103,36 \pm 5,3$	$(1,78 \pm 0,04) \times 10^{17}$
k_{tm}	90,30%	$90,59 \pm 1,01$	$(1,12 \pm 0,10) \times 10^{14}$

4.2.4 Avaliação simultânea das constantes cinéticas

Baseado nos resultados apresentados nas seções anteriores e considerando que as constantes cinéticas podem ser muito sensíveis a mudanças na temperatura reacional, os parâmetros foram re-estimados, usando todas as informações simultaneamente e admitindo que as constantes seguem a Equação de Arrhenius. Inicialmente foi considerado que as energias de ativação das constantes de propagação de *cis*, propagação de *trans* e transferência de cadeia foram iguais. A Tabela 4.11 mostra a função objetivo

obtida, os parâmetros do modelo estimados e suas respectivas incertezas. Como pode ser observado na Tabela 4.11, o modelo pode ser considerado satisfatório, uma vez que a função objetivo calculada está dentro do intervalo da distribuição de χ^2 , considerando um nível de confiança de 95% e 156 graus de liberdade. A energia de ativação final mostrada na Tabela 4.12 é próxima da relatada na Tabela 4.10.

Tabela 4.11: Estimação dos parâmetros usando todas as corridas simultaneamente e energias de ativação similares para as constantes cinéticas*.

F_{obj}	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	k_i
124	123	193	$10^{-0,80 \pm 0,01}$
k_{tm}	k_{pc}	k_{pt}	k_b
$10^{12,57 \pm 0,04} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$10^{15,37 \pm 0,04} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$10^{13,74 \pm 0,11} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$10^{-0,45 \pm 0,01}$

* Unidade das constantes cinéticas: [L.mol⁻¹.min⁻¹].

Tabela 4.12: Energia de ativação estimada usando todas as corridas simultaneamente e considerando energias de ativação similares para as constantes cinéticas.

$E_A[kJ.mol^{-1}]$	$E_{A_{inf}}[kJ.mol^{-1}]$	$E_{A_{sup}}[kJ.mol^{-1}]$
88,29	87,58	89,00
$A[L.mol^{-1}.min^{-1}]$	$A_{inf}[L.mol^{-1}.min^{-1}]$	$A_{sup}[L.mol^{-1}.min^{-1}]$
$1,58 \times 10^{17}$	$1,44 \times 10^{17}$	$1,72 \times 10^{17}$

As Figuras 4.14 a 4.18 mostram os perfis experimentais e simulados de temperatura e pressão obtidos durante a polimerização e teores de *cis*, *trans* e massas molares médias do produto final.

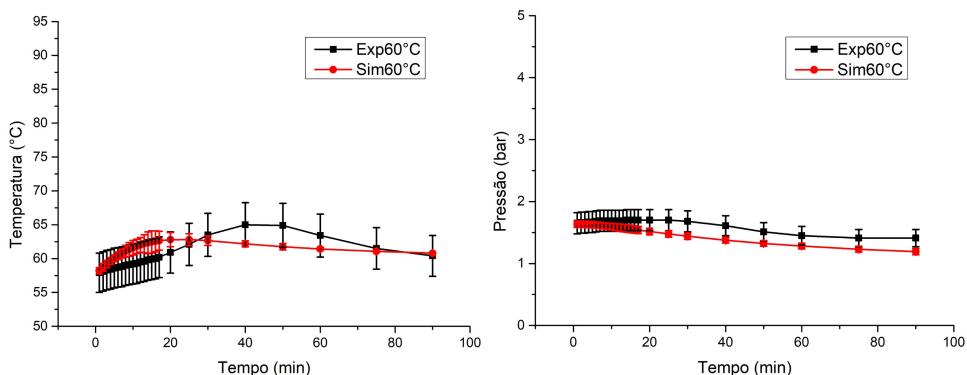


Figura 4.14: Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para a reação conduzida sem aditivos polares a 60 °C usando todos os dados experimentais simultaneamente.

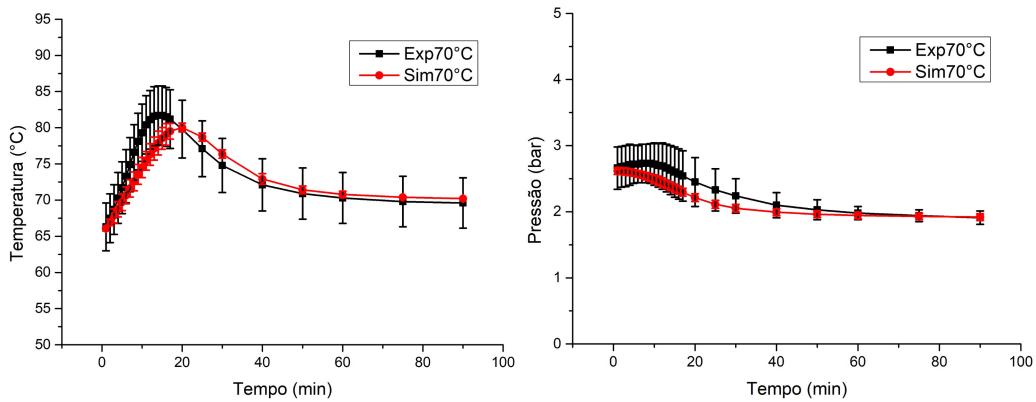


Figura 4.15: Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para a reação conduzida sem aditivos polares a 70 °C usando todos os dados experimentais simultaneamente.

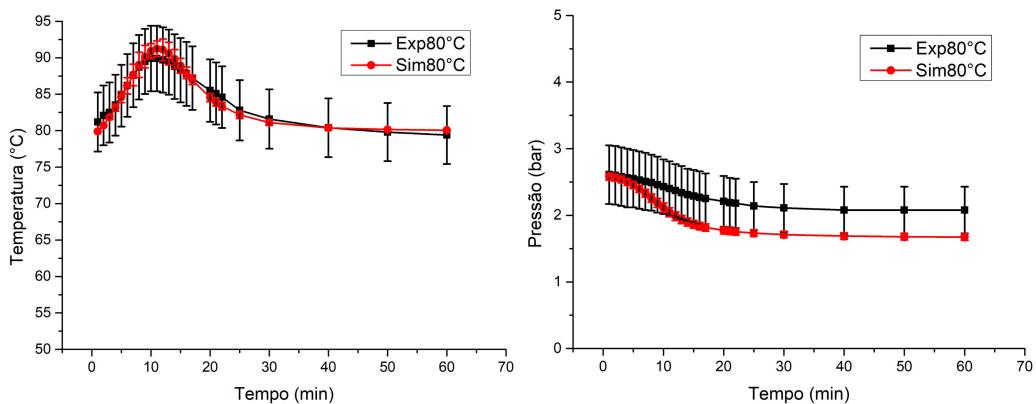


Figura 4.16: Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para a reação conduzida sem aditivos polares a 80 °C usando todos os dados experimentais simultaneamente.

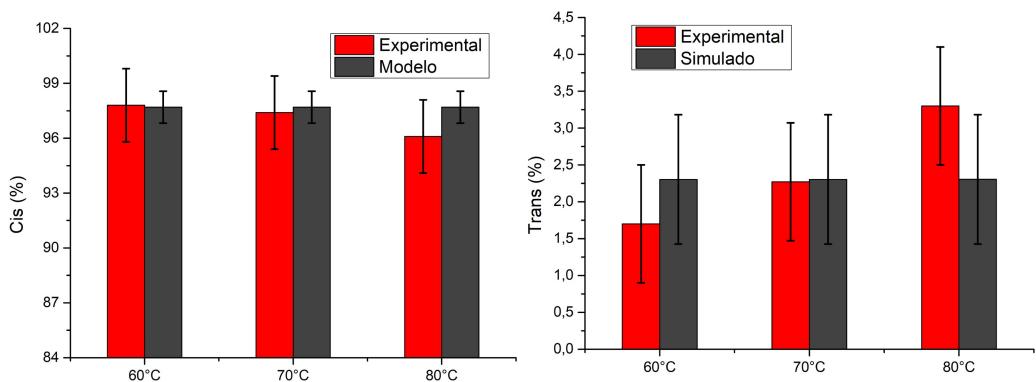


Figura 4.17: Teores de *cis* e *trans* experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares usando todos os dados experimentais simultaneamente.

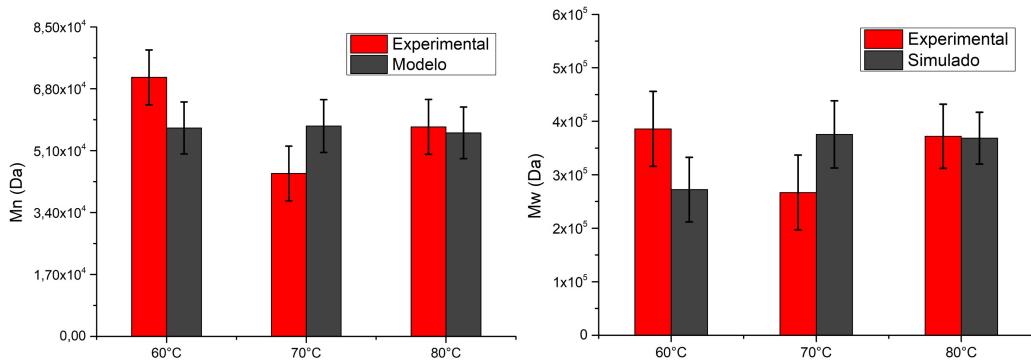


Figura 4.18: Massas molares média em número e em peso experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares usando todos os dados experimentais simultaneamente.

Apesar disso, quando as Figuras 4.14 a 4.18 são comparadas às Figuras 4.8 a 4.12, parece claro que a qualidade das previsões do modelo é de certa forma prejudicada, indicando que a sensibilidade de cada etapa mecanística em relação à temperatura não é a mesma e sugerindo que a energia de ativação não deve ser a mesma para todas as etapas mecanísticas. Para avaliar isso, algumas simulações adicionais foram realizadas, admitindo que a energia de ativação é diferente para as constantes cinéticas e usando todos os dados disponíveis simultaneamente para ajustar o modelo proposto. Os resultados dessas simulações estão expostos nas Tabelas 4.13 e 4.14 e nas Figuras 4.19 a 4.21.

Tabela 4.13: Estimação dos parâmetros usando todas as corridas simultaneamente e energias de ativação distintas para as constantes cinéticas*.

F_{obj}	χ^2_{inf}	χ^2_{sup}	k_i
145	122	190	$10^{-0,76 \pm 0,01}$
k_{tm}	k_{pc}	k_{pt}	k_b
$10^{13,74 \pm 0,02} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$10^{15,36 \pm 0,21} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$10^{14,25 \pm 0,21} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	$10^{-0,42 \pm 0,01}$

* Unidade das constantes cinéticas: $[L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}]$.

Tabela 4.14: Energias de ativação diferentes estimadas usando todas as corridas simultaneamente e admitindo energias de ativação distintas para as constantes cinéticas.

Energia de Ativação	$E_A [kJ.mol^{-1}]$	$E_{A_{inf}} [kJ.mol^{-1}]$	$E_{A_{sup}} [kJ.mol^{-1}]$
$EA_{k_{pc}}$	88,13	85,35	91,00
$EA_{k_{pt}}$	91,59	88,76	94,50
$EA_{k_{tm}}$	96,04	95,75	96,33
Fator pré-exponencial	$A [L.mol^{-1}.min^{-1}]$	$A_{inf} [L.mol^{-1}.min^{-1}]$	$A_{sup} [L.mol^{-1}.min^{-1}]$
$A_{k_{pc}}$	$10^{15,36}$	$10^{15,15}$	$10^{15,57}$
$A_{k_{pt}}$	$10^{14,25}$	$10^{14,04}$	$10^{14,46}$
$A_{k_{tm}}$	$10^{13,74}$	$10^{13,72}$	$10^{13,76}$

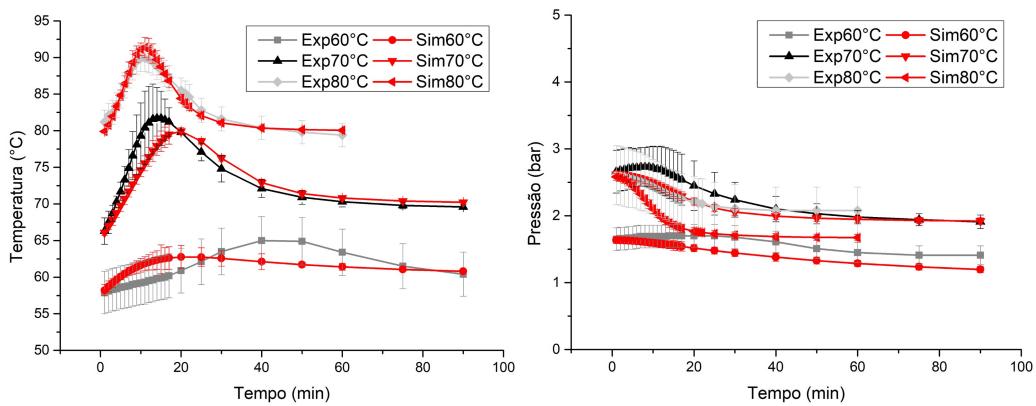


Figura 4.19: Perfis de temperatura e pressão experimentais e simulados para todas as reações conduzidas sem aditivos polares, usando todos os dados experimentais simultaneamente e energias de ativação distintas.

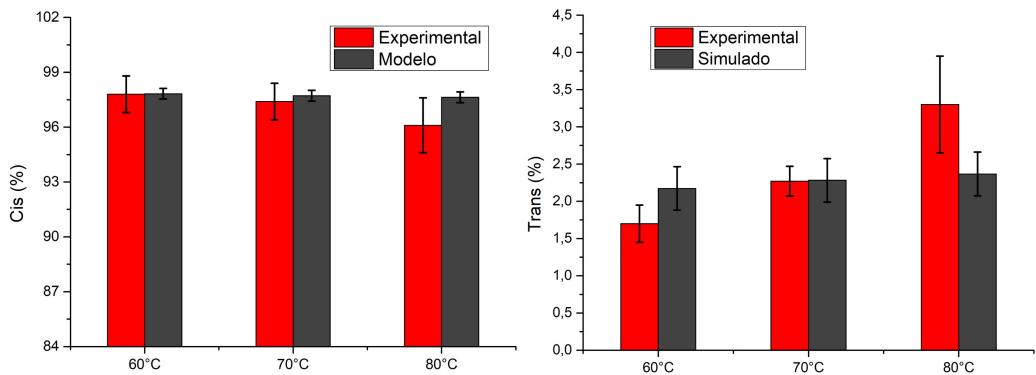


Figura 4.20: Teores de *cis* e *trans* experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares, usando todos os dados experimentais simultaneamente e energias de ativação distintas.

Como pode ser visto na Tabela 4.14, as energias de ativação das constantes k_{pc} e k_{pt} apresentam intervalos de confiança que se interceptam, o que indica que a hipótese de que a energia de ativação é a mesma para esses dois parâmetros cinéticos é adequada.

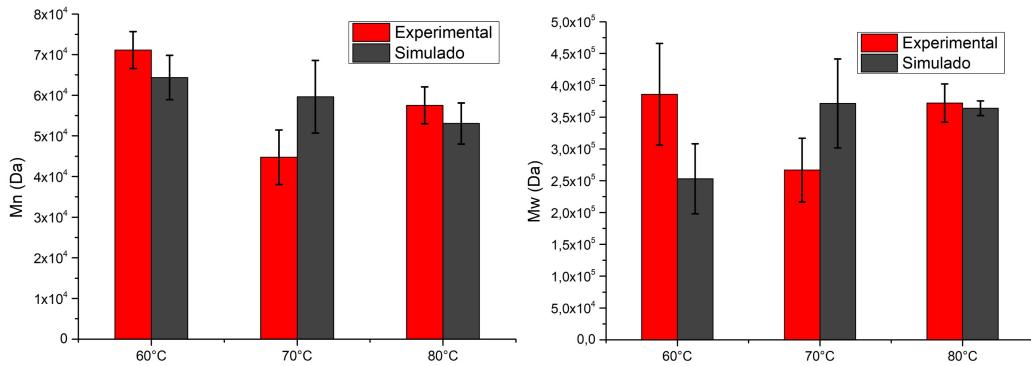


Figura 4.21: Massas molares média em número e em peso experimentais e simulados para as reações conduzidas sem aditivos polares, usando todos os dados experimentais simultaneamente e energias de ativação distintas.

Em contrapartida, a energia de ativação da transferência de cadeia não se encontra no mesmo intervalo de confiança das demais constantes da Tabela 4.14. Portanto, a energia de ativação da transferência de cadeia para o monômero não pode ser a mesma da etapa de propagação, reforçando a importância da estimação dos parâmetros com energias de ativação diferentes para cada etapa mecanística.

É importante salientar que o tempo computacional consumido foi de 1 segundo para todas as simulações realizadas nesta dissertação. A simplicidade do modelo constitui uma grande vantagem, uma vez que torna viável seu uso para prever a microestrutura do polibutadieno em linha, economizando tempo para a caracterização de amostras e aumentando a velocidade de respostas de controle em ambientes industriais.

Com base nesse modelo, foi possível descrever satisfatoriamente polimerizações de 1,3-butadieno em diferentes condições operacionais, utilizando catalisadores de neodímio para obtenção de borrachas alto-*cis*. Particularmente, os perfis de temperatura e de pressão foram monitorados e variaram ao longo do curso da reação, já que reações não isotérmicas são as mais comuns em ambientes industriais.

De acordo com os parâmetros do modelo estimado, a etapa de iniciação da polimerização exerce um efeito de controle sobre a taxa de polimerização, que tem sido largamente desconsiderado na literatura. Além disso, a sensibilidade das distintas etapas mecanísticas às mudanças de temperatura pode ser muito diferente, tornando a estimação das energias de ativação fundamental para a interpretação e predição de dados reais de

sistemas industriais. Além disso, foi mostrado que o modelo proposto pode ser usado com sucesso para estimar importantes características do produto final, como teores de *cis* e *trans*, massas moleculares médias e índice de polidispersão, além dos perfis de temperatura e pressão.

4.3 Aditivos polares na polimerização de 1,3-butadieno

Nessa etapa do trabalho, foram realizadas as reações de polimerização na presença de um aditivo polar (água, ácido metacrílico ou metacrilato de metila) para obtenção de elastômeros contendo propriedades diferenciadas.

4.3.1 Polimerização com água

O primeiro aditivo polar testado nessa dissertação foi a água. A água foi escolhida como aditivo polar por ser obviamente uma substância polar, por ser um subproduto da obtenção do 1,3-butadieno a partir de fontes fermentativas e catalíticas e por já estar presente no hexano utilizado como solvente.

Devido à busca por polímeros oriundos de fontes renováveis, a procura por monômeros verdes tem crescido bastante nos últimos anos (MÜLHAUPT, 2013). Dentre essas procuras, um dos monômeros que tem sido estudado é o butadieno verde ou bio-butadieno. De acordo com a literatura, a rota mais utilizada para produzir butadieno verde é a partir do álcool etílico, que produz como subprodutos o butadieno, a água e o acetaldeído (SUSHKEVICH *et al.*, 2015). O Brasil está apenas atrás dos Estados Unidos na produção mundial de etanol de forma que a produção de 1,3-butadieno a partir de etanol pode se beneficiar da grande quantidade de etanol disponível no país. A partir dessas informações, a ideia de utilizar a água como um possível aditivo é interessante, admitindo-se que haverá aumento da produção de butadieno verde, que poderia apresentar maiores teores de água na sua composição, como impureza.

As reações de polimerização de 1,3-butadieno com adição de água seguiram a mesma metodologia das reações-padrão. A única diferença foi a adição de água na linha de

alimentação antes da adição do monômero no sistema reacional. Todas as reações foram realizadas a 70 °C, uma vez que é a temperatura utilizada industrialmente nesses sistemas (SIRISINHA e PRAYOONCHATPHAN, 2001). O teor de água foi baseado na razão de mols de neodímio por mols de água, tendo sido variado entre 0,6 a 0,1. Os resultados das reações realizadas com água são apresentadas na Tabela 4.15 e os perfis de temperatura e pressão na Figura 4.22.

Tabela 4.15: Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzidas na presença de água.

Amostra	Butadieno	Nd/H ₂ O	Rendimento
PBA200-1	28,20	0,62	89,4%
PBA200-2	26,83	0,62	85,4%
PBA300-1	26,10	0,41	83,6%
PBA350-1	28,20	0,35	78,0%
PBA400-1	26,71	0,31	74,9%
PBA400-2	29,32	0,31	NA
PBA400-3	27,62	0,31	NA
PBA450-1	27,94	0,27	31,0%
PBA500-1	26,22	0,25	19,4%
PBA1000-1	28,47	0,12	0,0%
PBA1000-2	28,10	0,12	0,0%

PBA: polibutadieno com água como aditivo polar, variando de 200 a 1000 ppm de água.

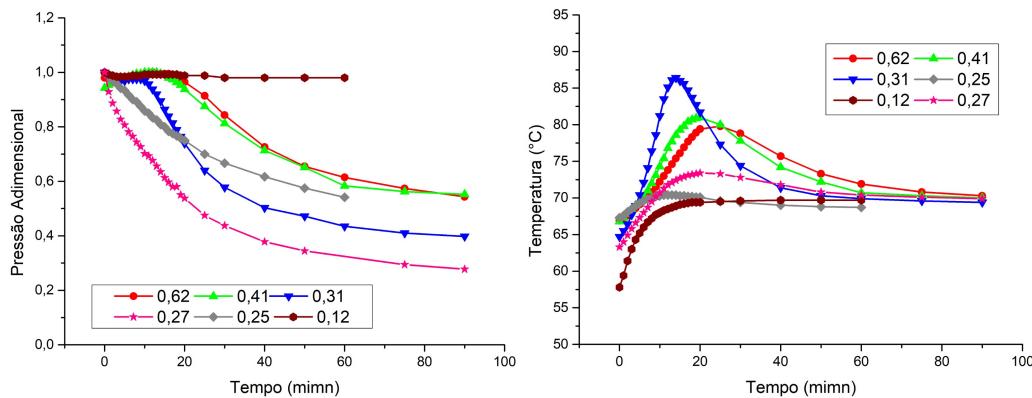


Figura 4.22: Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura de polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de água.

Pode ser observado com base nos resultados apresentados na Tabela 4.15 que o rendimento da polimerização do 1,3-butadieno é bastante influenciado pela presença de

água. É possível notar que, quanto menor é a razão Nd/H₂O, menor é o rendimento. Na razão de 0,4-0,6, o rendimento foi próximo do encontrado na polimerização padrão do butadieno, enquanto nas razões abaixo de 0,3, o rendimento caiu vertiginosamente, chegando a não acontecer reação em razões próximas a 0,1.

Quando se olha para os perfis de pressão padronizados, observa-se que as quedas de pressão das curvas das amostras PBA200 (razão 0,62 Nd/H₂O) e PBA300 (razão 0,41 Nd/H₂O) são bem próximas, conforme foi observado com o rendimento apresentado na Tabela 4.15. O perfil da reação PBA1000 se manteve constante ao longo do tempo reacional, o que indica que não houve consumo de monômero. Pode-se inferir a partir desses resultados que a água age como um forte inibidor para o sistema catalítico de neodímio, sendo que na concentração máxima considerada, a água reage com todo o catalisador adicionado ao sistema, não permitindo que polímero seja formado, devido à ausência de catalisador. Estudos de KWAG (2002), KWAG *et al.* (2002) e KWAG *et al.* (2003) relataram que catalisadores à base de versatato de neodímio apresentam baixa atividade catalítica devido à multiplicidade de estruturas que os compostos de neodímio apresentam. Essas estruturas consistem em espécies oligoméricas que são circundadas por ligantes polares, tais como água, hidróxidos e carboxilatos, que saturam a esfera de coordenação do neodímio. Esses ligantes polares podem unir os íons de neodímio por meio de pontes, resultando em um aglomerado de íons de neodímio. Assim, alguns dos átomos de neodímio centrais das estruturas oligoméricas permanecem menos reativos, enquanto os externos se transformam em centros ativos (KWAG, 2002; KWAG *et al.*, 2002, 2003). Como consequência, o aumento da concentração de água no meio provoca uma desativação do catalisador; contudo, em concentrações menores podem ocorrer mudanças na estrutura do sistema catalítico.

Outra informação que pode ser retirada dos perfis de pressão é que as reações PBA400, PBA450 e PBA500 aparentam resultar em conversões maiores que as corridas PBA200 e PBA300, contrariando em parte o que foi apresentado anteriormente. Contudo, o perfil de pressão está relacionado à conversão e não ao rendimento. Portanto, as reações PBA400 e PBA500 podem ter resultado em conversões maiores e rendimentos menores,

uma vez que a conversão está relacionada ao consumo do monômero e não à formação de polímero, podendo o monômero consumido ter formado oligômeros que durante a filtração, coagulação e secagem foram perdidos.

Quando se observam os perfis de temperatura, é possível notar que as reações se comportam de maneira distinta, com mudanças de temperatura entre 2 e 15 °C. Observando o gráfico de temperatura, verifica-se uma tendência não linear; ou seja, a diminuição da razão Nd/H₂O não afeta linearmente o salto da temperatura. As curvas das amostras PBA200 e PBA300 atingem saltos de temperatura de aproximadamente 10 °C. A curva que atingiu o maior salto de temperatura foi da amostra PBA400. Em contrapartida, para razões menores que isso (0,27; 0,25 e 0,12), notou-se uma tendência de formação de picos de temperatura menores, à medida que diminuía a razão catalisador/água.

Quando se compararam as reações realizadas com água e a reação padrão (Figura 4.23), observa-se que, além de inibir a reação, a presença da água acelera o pico de exortemicidade (Tabela 4.16), sendo que a reação PBA400 atinge a sua máxima temperatura antes da reação padrão. Isso pode indicar que a água pode estar alterando o sistema catalítico, ativando-o mais rapidamente, além de inibir a reação. Assim, esses efeitos podem estar em constante competição para definir qual será o efeito principal, dependendo da concentração do aditivo polar no meio reacional. Essa mudança no sistema catalítico pode causar mudanças na microestrutura do polímero bem como nas propriedades do material, como massa molecular média, índice de polidispersão e grau de ramificação do polímero. Não parece haver relato disponível sobre o efeito da água na ativação de sítios catalíticos nesses sistemas.

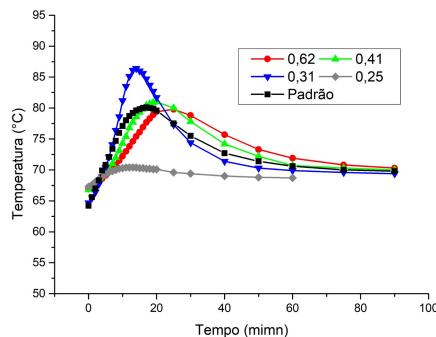


Figura 4.23: Perfil de temperatura das polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de água e na condição padrão.

Tabela 4.16: Tempo para atingir a máxima temperatura das reações conduzidas na presença de água e na condição padrão.

Amostra	Nd/H₂O	Tempo de Resposta	Temperatura Máxima
PBA200	0,62	25min	79,8°C
PBA300	0,41	20min	81,0°C
PBA400	0,31	14min	86,4°C
PBA500	0,25	11min	70,4°C
Padrão	0,00	17min	80,1°C

Para caracterizar a microestrutura das borrachas produzidas, foram realizadas análises de FTIR. Os dados de microestrutura estão expostos na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Microestrutura dos polibutadienos produzidos na presença de água.

Amostra	Nd/H₂O	FTIR		
		%cis	%trans	%vinil
PBA200	0,62	98,6%	1,3%	0,1%
PBA300	0,41	97,0%	2,2%	0,8%
PBA350	0,35	97,6%	1,9%	0,6%
PBA400	0,31	98,1%	1,6%	0,3%
PBA450	0,27	98,4%	1,4%	0,2%
PBA500	0,25	97,5%	1,7%	0,8%

Observando a microestrutura dos elastômeros aditivados, é possível perceber que o teor de *cis* desses elastômeros foi sempre maior que todos os expostos na Tabela 4.3 ($96,63 \pm 0,35$). É possível concluir que a presença da água produz uma borracha de mais alto-*cis* e que esse aditivo deve ser melhor estudado para um possível controle de microestrutura do polibutadieno. Esse maior teor de *cis* é mais um indício de que o sítio catalítico está sendo modificado pela presença do aditivo polar utilizado. Esse resultado tem grande relevância prática, pois há uma tendência para produzir borrachas com teores cada vez mais altos de *cis*.

Quando se compararam os espectros de FTIR do polímero obtido na presença de água e do padrão, pode-se verificar que realmente os polímeros aditivados estão sendo modificados (Figuras 4.24 a 4.26), uma vez que as curvas de FTIR dos elastômeros preparados na presença de água são todas diferentes das curvas de FTIR do padrão. Na

região de 50 cm^{-1} , que representa a região da microestrutura do polímero e as ligações C-C, os polímeros aditivados apresentaram um grande deslocamento da curva referência, o que corrobora os efeitos de microestrutura encontrados. Os espectros foram plotados transmitância da amostra aditivada versus transmitância da amostra padrão.

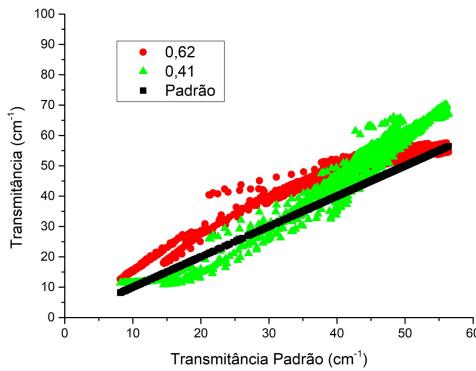


Figura 4.24: Transmitância das amostras aditivadas (PBA200 e PBA300) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).

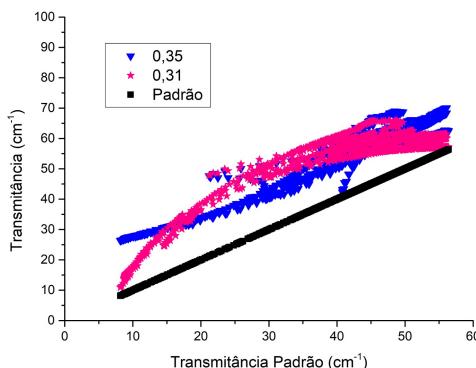


Figura 4.25: Transmitância das amostras aditivadas (PBA350 e PBA400) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).

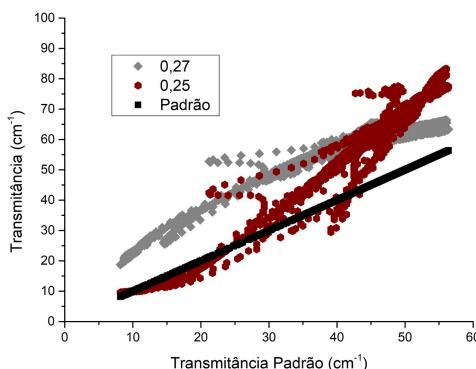


Figura 4.26: Transmitância das amostras aditivadas (PBA450 e PBA500) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).

Outra técnica que foi utilizada para comparar a estrutura do polímero formado foi a técnica de RMN. Na Figura 4.27, podem ser vistos os espectros dos polímeros produzidos na presença de água e do polímero padrão. É possível observar que os picos são os mesmos, apenas mudando um pouco a intensidade relativa, o que indica que a estrutura geral não foi alterada mesmo com a adição de água. Isso já era esperado, uma vez que a água afeta apenas o sistema catalítico e não o crescimento das cadeias poliméricas alterando dessa forma a microestrutura do polímero final obtido sem que haja incorporação de grupamentos hidroxila nas cadeias (KWAG, 2002; KWAG *et al.*, 2002, 2003).

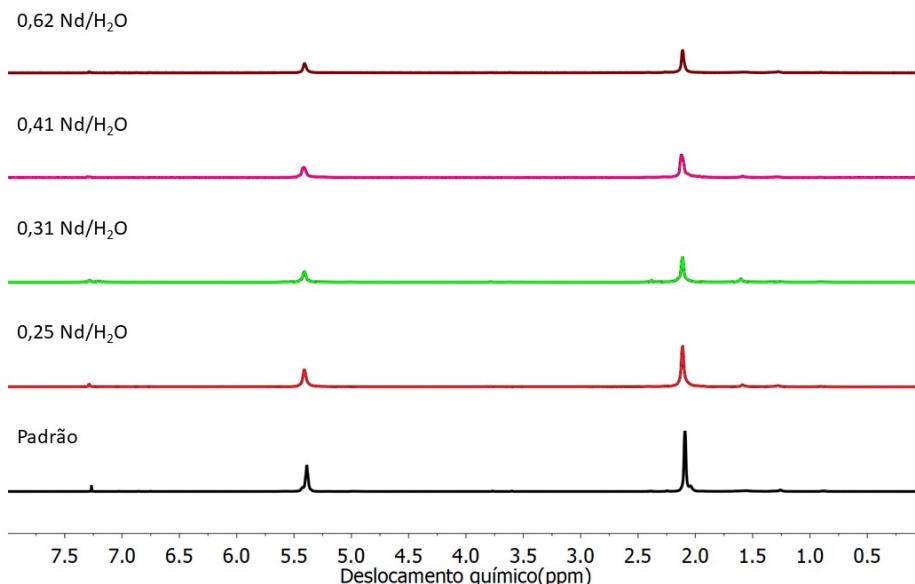


Figura 4.27: Espectros de ^1H -RMN dos polibutadienos preparados na presença de água e na condição padrão.

Na sequência, foram feitas análises de GPC. Observando a Figura 4.28 e a Tabela 4.18, é possível notar que as reações PBA200 e PBA300 resultaram em massas molares médias maiores que na condição padrão, embora as polidispersões de ambas tenham sido menores do que a do padrão. Quando se olha para a reação com 0,41 Nd/H₂O, percebe-se que a distribuição de massas molares é próxima da do padrão, corroborando os dados encontrados na Tabela 4.16, uma vez que essa tabela mostra que a reação mais próxima da padrão é a PBA400. Portanto, é possível observar que em concentrações menores o polímero aditivado tem o M_w maior do que em concentrações maiores. A reação

PBA500 foi a mais distinta da série, tendo resultado em massas moleculares médias bem maiores. Isso pode ser explicado por conta do baixo rendimento da reação, uma vez que a inibição do sistema catalítico desativa alguns centros ativos e favorece a formação de menos cadeias com massa molar alta, em vez de muitas cadeias com massas molares mais baixas. Esses resultados indicam que a presença de água em quantidades de até 400 ppm pode ser bem tolerado pelo sistema reacional, o que é uma informação muito relevante para a tecnologia estudada.

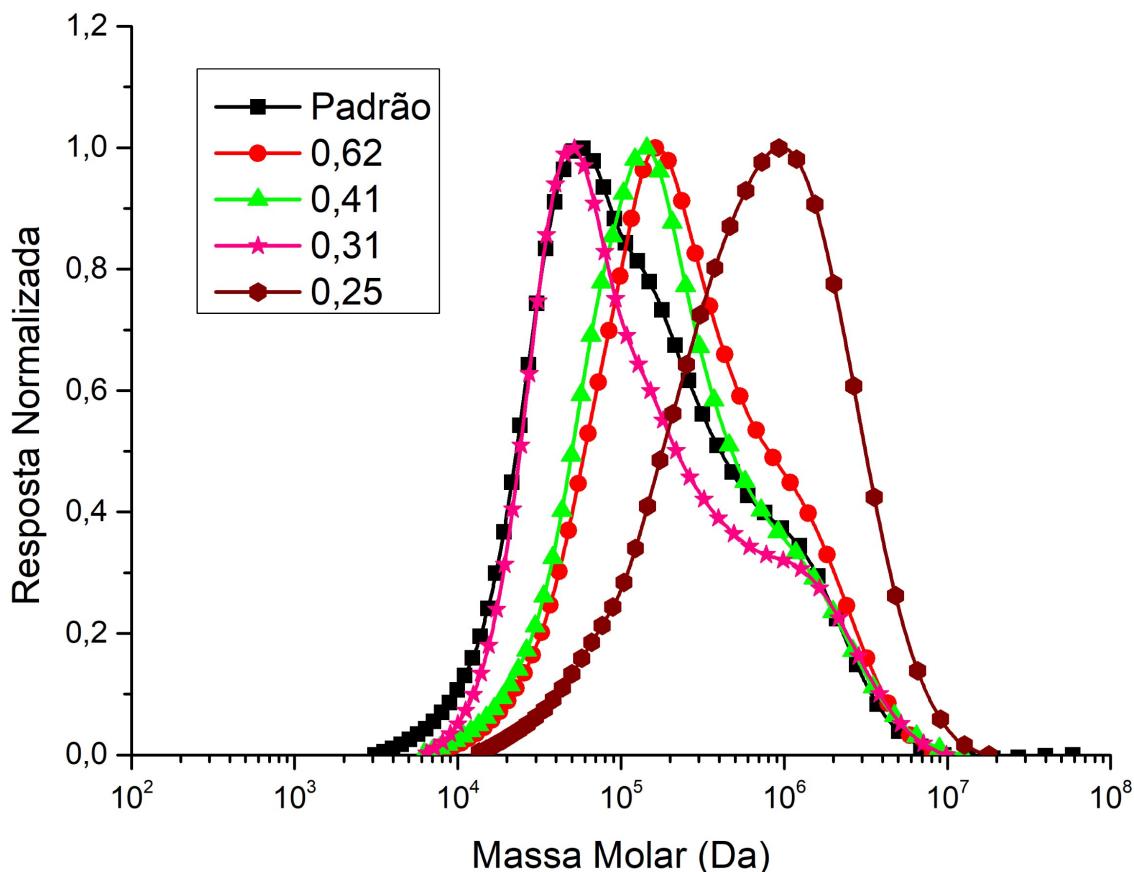


Figura 4.28: Distribuição de massas molares dos polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão.

Em seguida, foram realizadas análises de degradação térmica dos polímeros. Os perfis de degradação térmica podem ser encontrados na Figura 4.29. Nota-se que as reações PBA200 a PBA400 apresentaram dois estágios de degradação similares aos do polímero padrão, com exceção da amostra PBA500, que apresentou três estágios de degradação. Isso possivelmente aconteceu por conta da formação de cadeias de mais baixa massa molar, por causa da inibição do sistema catalítico. Na Tabela 4.19 encontram-se os picos

Tabela 4.18: Massas molares médias e índice de polidispersão dos polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão.

Amostra	Nd/H ₂ O	M _n (Da)	M _w (Da)	PID
Padão	-	$47,4 \times 10^3$	$23,7 \times 10^4$	5,0
PBA200	0,62	$101,3 \times 10^3$	$41,4 \times 10^4$	4,1
PBA300	0,41	$86,1 \times 10^3$	$36,1 \times 10^4$	4,2
PBA400	0,31	$52,7 \times 10^3$	$28,2 \times 10^4$	5,4
PBA500	0,25	$226,6 \times 10^3$	$101,7 \times 10^4$	4,5

de temperatura dos estágios de degradação.

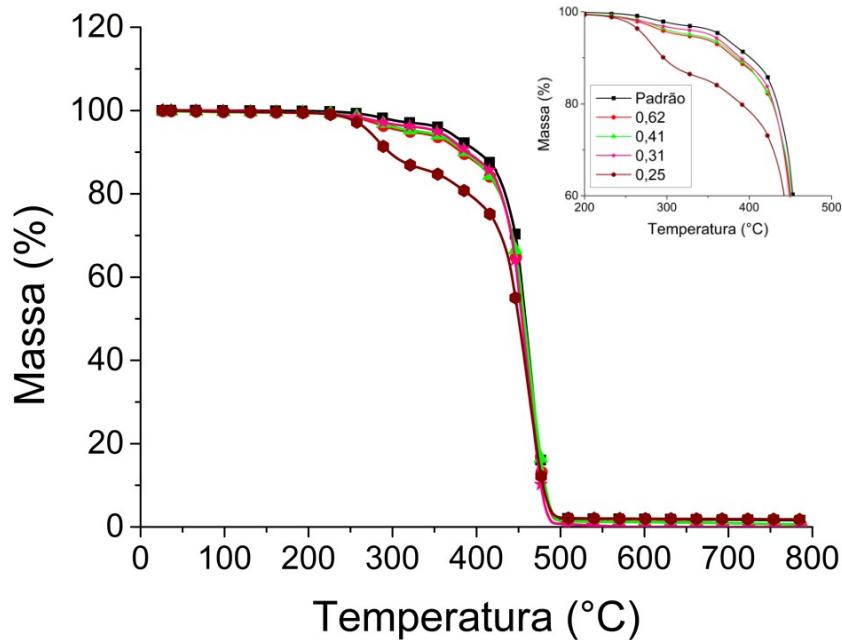


Figura 4.29: Degradação térmica dos polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão.

Tabela 4.19: Temperatura dos picos de degradação térmica dos polímeros produzidos na presença de água e do polímero padrão.

Amostra	Nd/H ₂ O	Estágios	Temperatura
Padão	-	2	373,4°C; 466,2°C
PBA200	0,62	2	372,5°C; 464,7°C
PBA300	0,41	2	377,8°C; 465,2°C
PBA400	0,31	2	372,7°C; 462,6°C
PBA500	0,25	3	283,3°C; 372,3; 462,6°C

Certas características dos elastômeros podem afetar a qualidade do processamento

da borracha, como massa molar, grau de ramificação, quantidade de gel, entre outras propriedades (MELLO *et al.*, 2004b). A técnica de RPA é utilizada para estudar as propriedades dinâmicas, reológicas e estruturais das borrachas cruas e não vulcanizadas (GAO *et al.*, 2015).

A borracha tem características elásticas e viscosas, independentemente da borracha estar curada ou não. Quando os valores de $\tan \delta$ são altos, a borracha se comporta mais como um fluido; quando os valores de $\tan \delta$ são baixos, a borracha se comporta mais como um sólido (GAO *et al.*, 2015).

A Figura 4.30 mostra as curvas de $\tan \delta$ para os polibutadienos produzidos na presença de água e do polímero padrão. Os valores tanto de massa molar como os índices de polidispersão são distintos, o que dificulta a comparação desse parâmetro entre as amostras. No entanto, a amostra padrão apresenta menores valores de $\tan \delta$ que as amostras PBA200, PBA300 e PBA400. Resinas com maiores graus de ramificação e melhor processabilidade tendem a ter maiores valores de $\tan \delta$, oferecendo menos resistência ao processo de cisalhamento e mistura (GAO *et al.*, 2015). Portanto, é possível que as amostras produzidas com água contenham ainda menos ramos que a amostra padrão, que já é constituída por cadeias pouco ramificadas e bastante lineares (MÉNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2016). Porém, a $\tan \delta$ depende também de outros parâmetros, como M_w , teores de gel da borracha e teores de *cis*, que são mais altos nas borrachas aditivadas (GAO *et al.*, 2015). Utilizando os dados da Tabela 4.18, é possível verificar que os valores de M_w seguem a ordem PBA200>PBA300>PBA400>Padrão, sendo esperado que amostras com menores valores de massa molar média apresentem $\tan \delta$ mais altos. Entretanto, isso não é o que acontece, haja vista que a amostra padrão tem o menor valor tanto de $\tan \delta$ quanto de M_w , sugerindo que está ocorrendo uma mudança estrutural da borracha. Além disso, a amostra PBA200 apresenta um desempenho que deve ser melhor explorado, uma vez que ela tem processabilidade similar à da borracha padrão, apesar da massa molecular média ser quase o dobro.

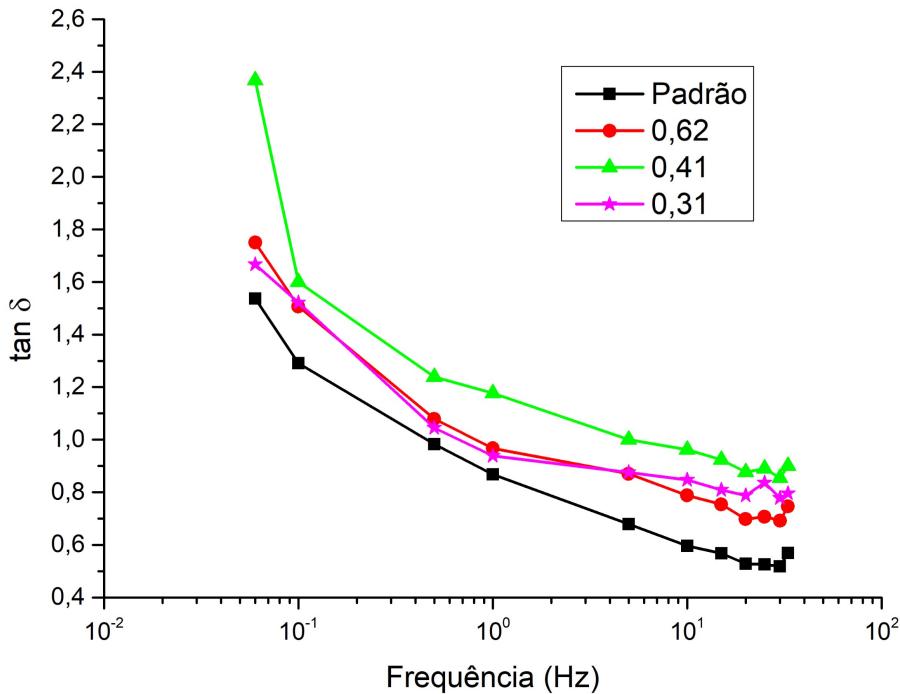


Figura 4.30: $\tan \delta$ versus frequência para o polímero padrão e polímeros produzidos na presença de água.

Na sequência, foram realizadas medidas de ângulo de contato com acetona para aferir se as amostras possuíam algum caráter polar, porque a borracha de butadieno é um polímero apolar, enquanto a acetona é uma substância polar. Na Figura 4.31, encontra-se a imagem do ângulo formado pela gota de acetona na superfície do polibutadieno padrão. O ângulo formado na superfície é de $58,0^\circ$. Nos testes realizados com as borrachas aditivadas com água não se obteve qualquer mudança significativa no ângulo formado, como pode ser visto na Tabela 4.20, sugerindo que a presença de água não afeta a polaridade da borracha, mas a estrutura do catalisador e a cinética da reação.

Padrão - $58,0^\circ$

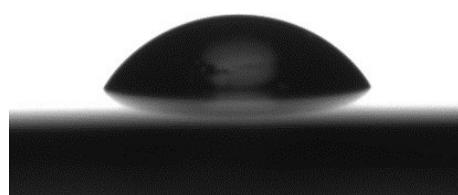


Figura 4.31: Ângulo de contato da acetona com a amostra padrão.

Tabela 4.20: Ângulos de contato entre a acetona e o polibutadieno aditivado com água.

Amostra	Nd/H ₂ O	M _w (x10 ⁴ Da)	Ângulo de contato
Padão	-	25,0±1,2	58°
PBA200	0,62	41,4	59°
PBA300	0,41	36,1	54°
PBA400	0,31	28,2	61°

Portanto, foi possível obter polímeros após a adição de água no sistema reacional até uma certa concentração ao redor de 400 ppm, o que é muito relevante, uma vez que a água é usualmente tratada como inibidor para o sistema catalítico. Entretanto, foi observado também que a presença de água afeta a microestrutura do polímero, resultando em materiais com maiores teores de *cis*, e possivelmente mais lineares, afetando assim a processabilidade do polímero. Por exemplo, a amostra com razão Nd/H₂O de 0,62, apesar de ter o dobro da massa molar média, apresentou um valor próximo de tan δ. Contudo, o polímero aditivado com água não apresentou maior polaridade do elastômero.

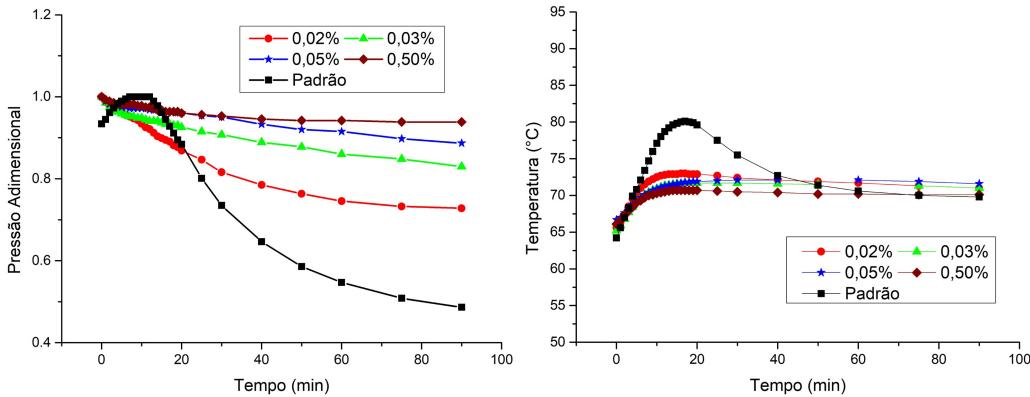
4.3.2 Polimerização com ácido metacrílico

O segundo aditivo escolhido para uso nesta dissertação foi o ácido metacrílico. Esse reagente foi escolhido por ser um monômero polar e por existir em estudos na literatura que produzem copolímeros à base de butadieno com ácido metacrílico utilizando outras técnicas de polimerização (MARVEL *et al.*, 1952, 1955).

A metodologia utilizada foi a mesma usada nas polimerizações conduzidas na presença de água, adicionando-se ácido metacrílico (MAA) em vez de água. Foram feitas reações variando a porcentagem do comonômero de 0,02 a 0,50% em relação ao 1,3-butadieno. Os resultados das reações realizadas com MAA são apresentados na Tabela 4.21 e os perfis de temperatura e pressão são apresentados na Figura 4.32.

Tabela 4.21: Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzida na presença de MAA.

Amostra	Bd	MAA	Rendimento
PBMAA200-1	27,76	0,02%	70,1%
PBMAA300-1	25,57	0,03%	43,2%
PBMAA500-1	24,85	0,05%	27,3%
PBMAA5000-1	25,01	0,50%	10,3%

Figura 4.32: Perfis de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura das polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de MAA.

Observa-se que a polimerização do 1,3-butadieno é bastante afetada pela presença de MAA no quesito rendimento, sendo que a adição de 0,5% de MAA faz com que o rendimento caia pra quase 10%. Além disso, em teores maiores do que 0,50%, a reação não aconteceu.

Quando se olham para os perfis pressão e temperatura (Figura 4.32), observa-se uma tendência clara com a adição de MAA. Aumentando o teor de ácido metacrílico, o rendimento, conversão e exotermicidade diminuíram. Com base nessas informações, acredita-se que o MAA possa estar atuando principalmente como inibidor na reação de polimerização do 1,3-butadieno. Observa-se que o efeito do MAA é mutio diferente do efeito da água.

Para caracterizar a microestrutura das borrachas produzidas, foram realizadas análises de FTIR e os dados são expostos na Tabela 4.22. Nota-se pela microestrutura apresentada na Tabela 4.22 que a adição de MAA possivelmente afeta o teor de *cis*, de acordo com a concentração de ácido metacrílico utilizada ($96,63 \pm 0,35$). Esse é mais um ponto que parece indicar que o aditivo nesse caso está apenas inibindo a reação, uma vez que o

sistema catalítico de neodímio atinge alto-*cis* e valores similares aos da reação padrão.

Tabela 4.22: Microestrutura dos polibutadienos na presença de MAA.

Amostra	MAA	FTIR		
		%cis	%trans	%vinil
Padrão	-	96,6%	3,0%	0,4%
PBMAA500	0,05%	96,4%	2,2%	1,4%
PBMAA5000	0,50%	94,6%	1,8%	3,6%

Na sequência, foram realizadas medidas de ângulo de contato com acetona para aferir se as amostras de polímero possuíam caráter polar. Nos testes realizados com as borrachas produzidas na presença de MAA, não se observou qualquer mudança significativa no ângulo formado. Por isso, foram realizadas reações de homopolimerização de ácido metacrílico com o sistema catalítico de neodímio para saber se o catalisador era capaz de polimerizar esse monômero sozinho. Contudo, as reações de homopolimerização não aconteceram, indicando que o segundo aditivo não consegue modificar o polímero padrão, apenas atuando como um inibidor. Observando os dois aditivos polares considerados, observa-se que ambos possuem o grupo funcional OH, sendo possível admitir que esse grupo seja um dos responsáveis pela inibição do sistema catalítico. As estruturas do MAA e H₂O são apresentados na Figura 4.33. Isso sugere o uso de um aditivo polar não hidroxilado.

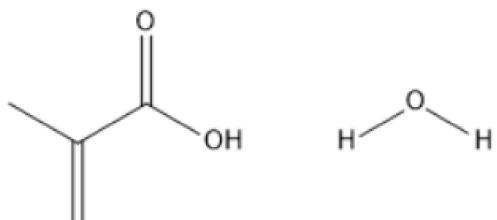


Figura 4.33: Estrutura do MAA e H₂O.

4.3.3 Polimerização com metacrilato de metila

O terceiro aditivo polar testado foi o metacrilato de metila (MMA). Esse aditivo foi escolhido por também ser um monômero polar, por existirem trabalhos na literatura sobre

copolímeros de metacrilato de metila com etileno utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta (CARLINI *et al.*, 2002, 2005) e por ele ser um monômero não hidroxilado bastante utilizado na indústria de polímeros.

A metodologia utilizada para a reação foi a mesma usada nas polimerizações conduzidas na presença de ácido metacrílico e água. Foram feitas reações variando-se a adição ao meio reacional do comonômero de 0,02 a 0,1% em relação ao monômero 1,3-butadieno. Os resultados das reações realizadas com metacrilato de metila são apresentados na Tabela 4.23 e os perfis de temperatura e pressão são apresentados na Figura 4.34.

Tabela 4.23: Reações de polimerização de 1,3-butadieno conduzidas na presença de MMA.

Amostra	Bd	MMA	Rendimento
PBMMA200-1	28,77	0,02%	87,6%
PBMMA300-1	28,21	0,03%	79,3%
PBMMA300-2	25,98	0,03%	81,7%
PBMMA300-3	28,37	0,03%	76,9%
PBMMA500-1	27,21	0,05%	59,7%
PBMMA1000-1	27,37	0,10%	47,5%

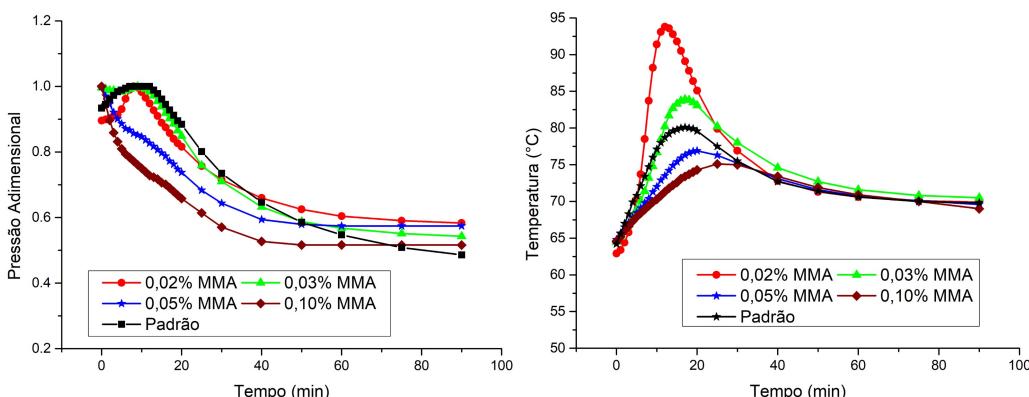


Figura 4.34: Perfil de pressão adimensional (P/P_{max}) e temperatura das polimerizações de 1,3-butadieno conduzidas na presença de MMA.

Os rendimentos das reações de polimerização de butadieno conduzidas na presença de MMA diminuíram com o aumento do comonômero polar. Quando se olha para os perfis de pressão padronizada, observa-se que as quedas de pressão das curvas das amostras com MMA e padrão são bastante similares; ou seja, as conversões esperadas

nas polimerizações são muito próximas. Quando se observam os perfis de temperatura, é possível notar que as reações apresentam saltos de temperatura diferentes, variando de 4 a 24 °C. Observando-se os gráficos de temperatura, verifica-se que o aumento da concentração de MMA diminui a exortemicidade da reação. Além disso, a presença de MMA acelera o pico de exortemicidade, como apresentado na Tabela 4.24. Essas mudanças podem resultar em mudanças tanto na microestrutura quanto na estrutura do polímero, uma vez que o MMA pode tanto afetar o sistema catalítico quanto participar da cadeia polimérica.

Tabela 4.24: Tempo para atingir máxima temperatura das reações conduzidas na presença de MMA.

Amostra	MMA	Tempo de resposta	Temperatura máxima
PBMMA200	0,02%	12 min	93,8 °C
PBMMA300	0,03%	17 min	83,9 °C
PBMMA500	0,05%	20 min	76,9 °C
PBMMA1000	0,10%	25 min	75,1 °C
Padrão	0,00	17 min	80,1°C

Para caracterizar a microestrutura das borrachas de butadieno produzidas na presença de MMA, foram realizadas as análises de FTIR e os dados estão apresentados na Tabela 4.25. Observando a microestrutura dos elastômeros aditivados com MMA percebe-se que o teor de *cis* é maior que os do polímero padrão. É possível concluir, como no caso da água, que o MMA pode permitir a produção de borracha de mais alto-*cis*, podendo ser estudado como um possível controlador de microestrutura do polibutadieno. A partir das Figuras 4.35 e 4.36, nota-se que as curvas de FTIR dos elastômeros aditivados com MMA são completamente distintas do padrão, tanto em regiões de baixa quanto de alta transmitância, o que corrobora o fato de que a microestrutura encontrada e a estrutura do polímero estejam sendo modificadas pelo MMA.

Tabela 4.25: Microestrutura dos polibutadienos produzidos na presença de MMA e na condição padrão.

Amostra	MMA		FTIR		
		%cis	%trans	%vinil	
Padrão	-	96,6%	3,0%	0,4%	
PBMMA200	0,02%	97,0%	2,4%	0,5%	
PBMMA300	0,03%	97,5%	2,1%	0,4%	
PBMMA500	0,05%	98,1%	1,6%	0,3%	
PBMMA1000	0,10%	97,1%	2,2%	0,7%	

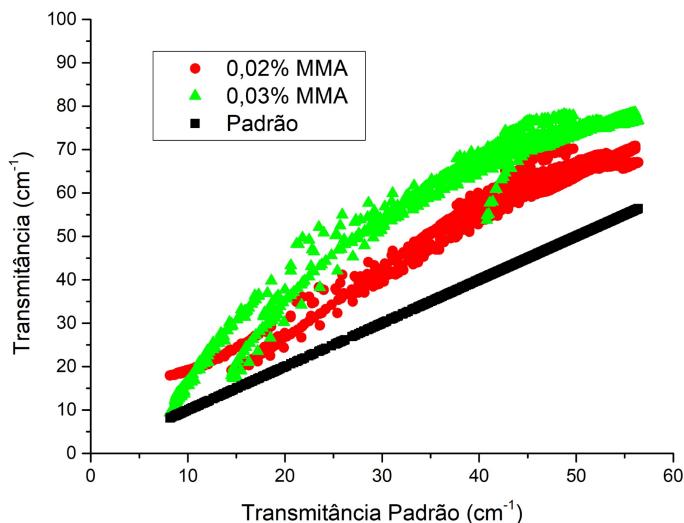


Figura 4.35: Transmitância de amostras produzidas na presença de MMA (PBMMA200 e PBMMA300) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).

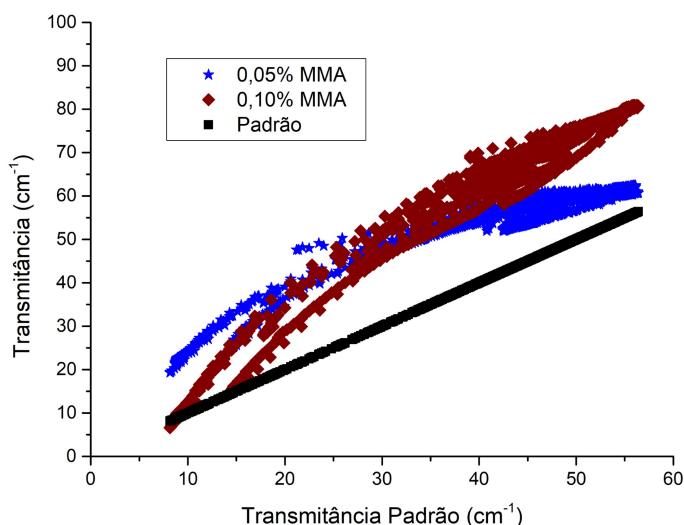


Figura 4.36: Transmitância de amostras produzidas na presença de MMA (PBMMA500 e PBMMA1000) x transmitância do polímero padrão (PBd-1).

Em seguida foi utilizada a técnica de ^1H -RMN para investigar a estrutura do polímero,

de modo a verificar a incorporação de MMA na estrutura do elastômero. Observando a Figura 4.37, é possível observar o aumento de dois picos nos deslocamentos químicos de 3.75 e 3.57, que são picos característicos do PMMA (MCCORD *et al.*, 1994). Na Tabela 4.26, estão apresentadas as razões de picos característicos do PMMA por picos característicos do PB e é possível perceber que o aumento do teor de PMMA aumenta com o aumento da razão MMA/Bd, indicando que é possível que o MMA esteja sendo incorporado na cadeia polimérica.

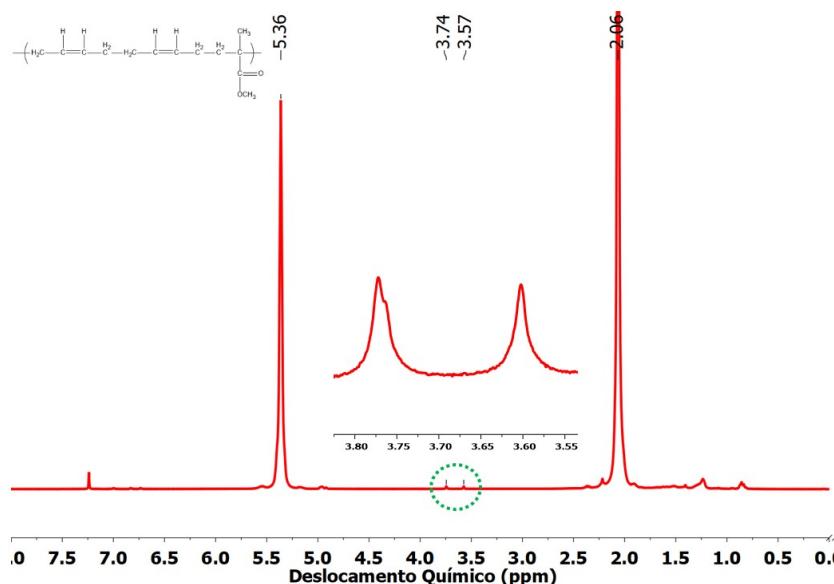


Figura 4.37: Espectro de ^1H -RMN do polibutadieno produzido na presença de MMA - 0,1%.

Tabela 4.26: Razão PMMA/PB nas amostras produzidas na presença de MMA

Amostra	MMA	PMMA/PB
Padrão	-	$3,4 \times 10^{-3}$
PBMMA200	0,02%	$4,4 \times 10^{-3}$
PBMMA300	0,03%	$6,4 \times 10^{-3}$
PBMMA1000	0,10%	$11,5 \times 10^{-3}$

Na sequência, foram feitas as caracterizações para determinar as distribuições de massas molares e as massas moleculares médias. Na Tabela 4.27 e na Figura 4.38 estão apresentados os resultados encontrados. As amostras PBMMA200 e PBMMA300 resultaram em massas moleculares médias bem maiores do que a do polímero padrão e em distribuições de massas molares mais estreitas, como no caso da água. Portanto,

é possível que a presença do MMA afete a natureza do sítio catalítico de neodímio de forma favorável à reação. Com base nisso, pode-se admitir que a inserção do monômero MMA controle a largura da distribuição de massas molares, por conta dos índices de polidispersão mais baixos.

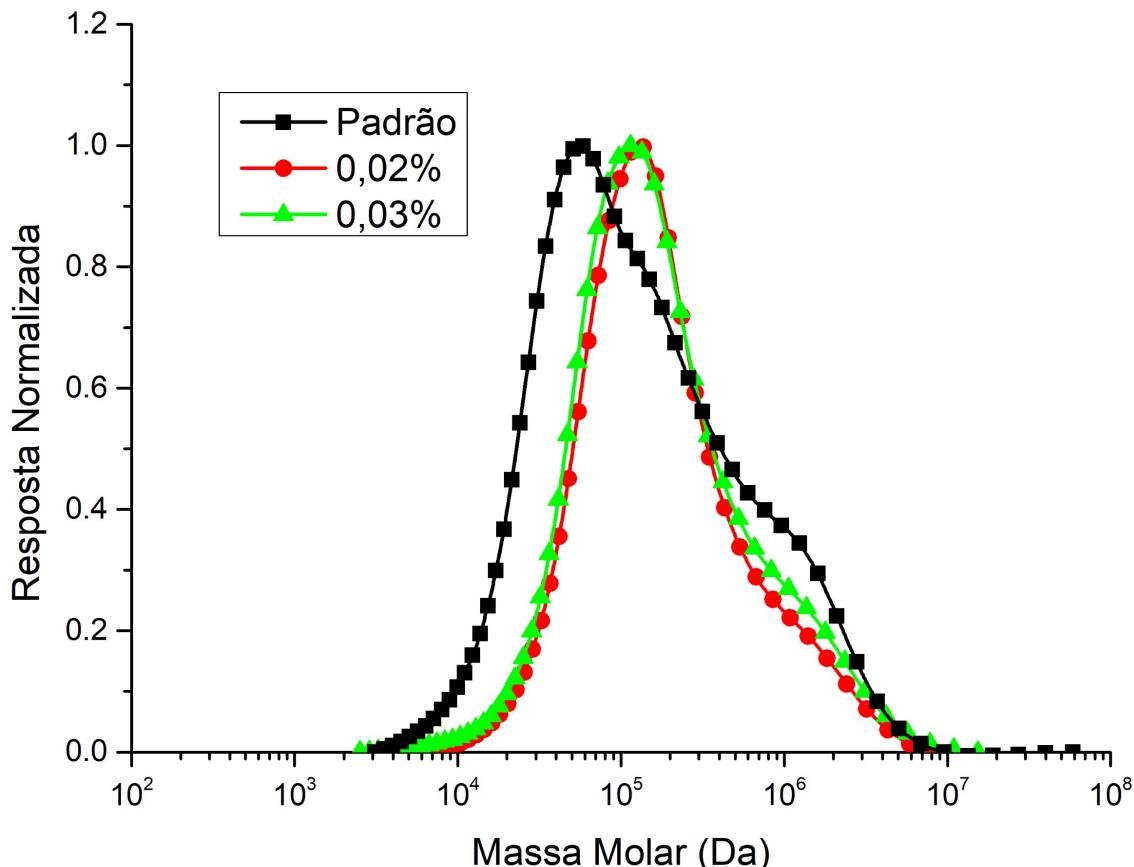


Figura 4.38: Distribuições de massas molares dos polibutadienos produzidos na presença de MMA e do polímero padrão.

Tabela 4.27: Massas molares médias e índices de polidispersão dos polibutadienos produzidos na presença de MMA e do polímero padrão.

Amostra	MMA	M_n (Da)	M_w (Da)	PID
Padrão	-	$47,4 \times 10^3$	$23,7 \times 10^4$	5,0
PBMMA200	0,02%	$86,6 \times 10^3$	$27,7 \times 10^4$	3,2
PBMMA300	0,03%	$77,5 \times 10^3$	$30,8 \times 10^4$	4,0

As análises de degradação térmica podem ser vistas na Figura 4.39. É possível perceber que as amostras PBMMA200 e PBMMA300 apresentam uma estabilidade térmica parecida com a do polímero padrão; porém, com o aumento da concentração de

MMA a estabilidade térmica do polímero diminui. Comparando a degradação térmica dos homopolímeros PB e PMMA (GAŁKA *et al.*, 2014), a diminuição da estabilidade térmica dos elastômeros com MMA corrobora a hipótese de que o MMA esteja de alguma forma participando da cadeia polimérica.

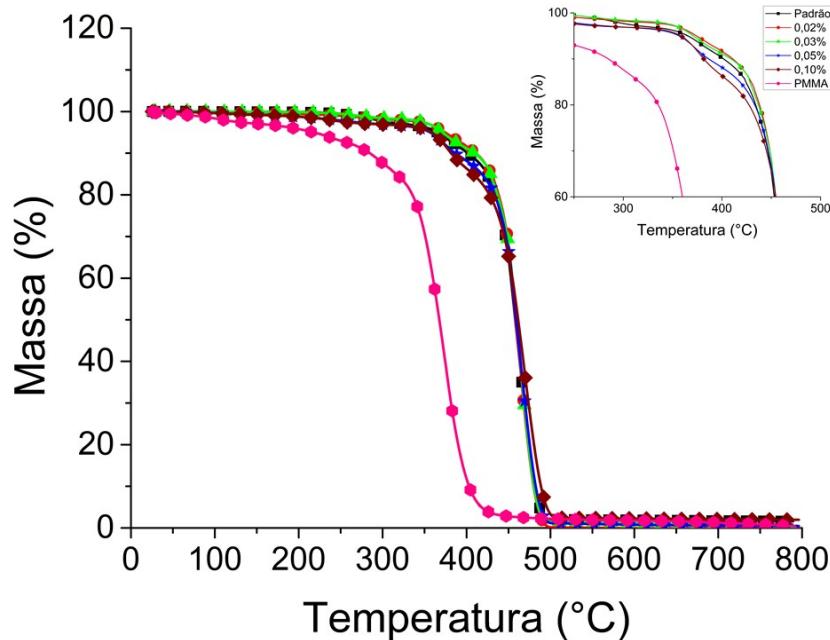


Figura 4.39: Degradação térmica dos polibutadienos preparados na presença de MMA, do polímero padrão e do PMMA (GAŁKA *et al.*, 2014).

A Figura 4.40 mostra as curvas de $\tan \delta$ para os polibutadienos aditivados com MMA e do polímero padrão. A amostra padrão apresenta os menores valores de $\tan \delta$ seguindo a ordem:

$$\text{PBMMA200} > \text{PBMMA300} > \text{Padrão}$$

Já com relação ao M_w a ordem é PBMMA300>PBMMA200>Padrão. Com base nisso, sugere-se que esteja realmente acontecendo uma mudança estrutural, uma vez que a amostra padrão tem o menor valor de $\tan \delta$ e o menor valor de M_w , sendo esperado menores valores de $\tan \delta$ para maiores massas moleculares médias (GAO *et al.*, 2015).

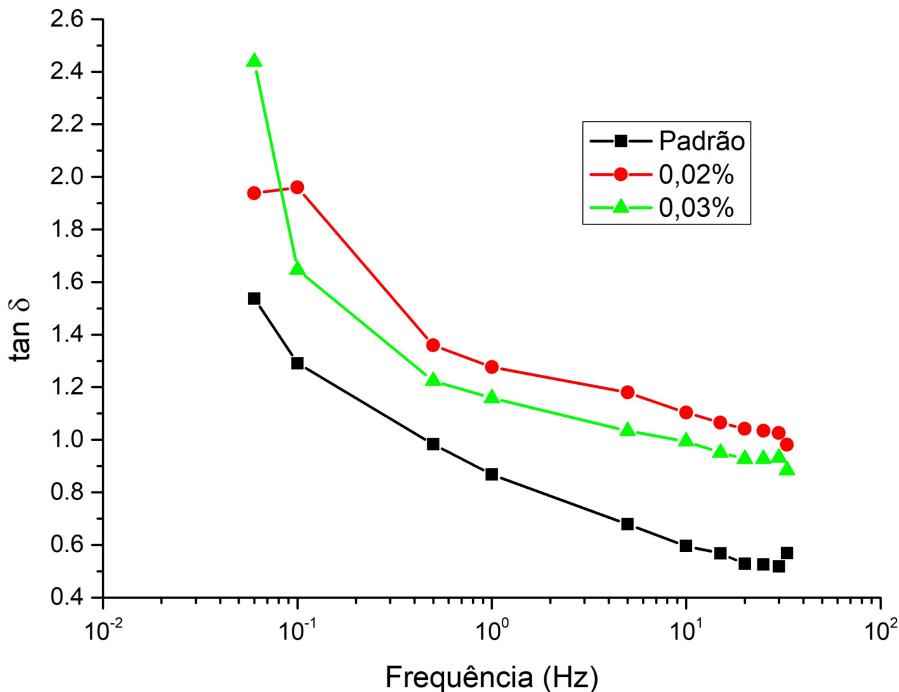


Figura 4.40: $\tan \delta$ versus frequência para o polímero padrão e polímeros aditivados com MMA.

Além disso, foram realizadas análises de ângulo de contato para observar se houve alguma mudança na polaridade dos elastômeros produzidos. Na Figura 4.41 são mostradas as imagens dos ângulos formados na superfície do polímero. É possível perceber que o ângulo formado diminui com o aumento do MMA. Isso indica que, com o aumento do teor de MMA, o polímero interage melhor com a acetona. Isso pode ser mais uma constatação de que o polímero formado seja um copolímero de butadieno e metacrilato de metila, uma vez que o homopolímero de butadieno não é solúvel em acetona e o homopolímero de metacrilato de metila é solúvel em acetona. Portanto, um copolímero desses dois monômeros poderia ser parcialmente solúvel em acetona e interagir melhor com meio polares.

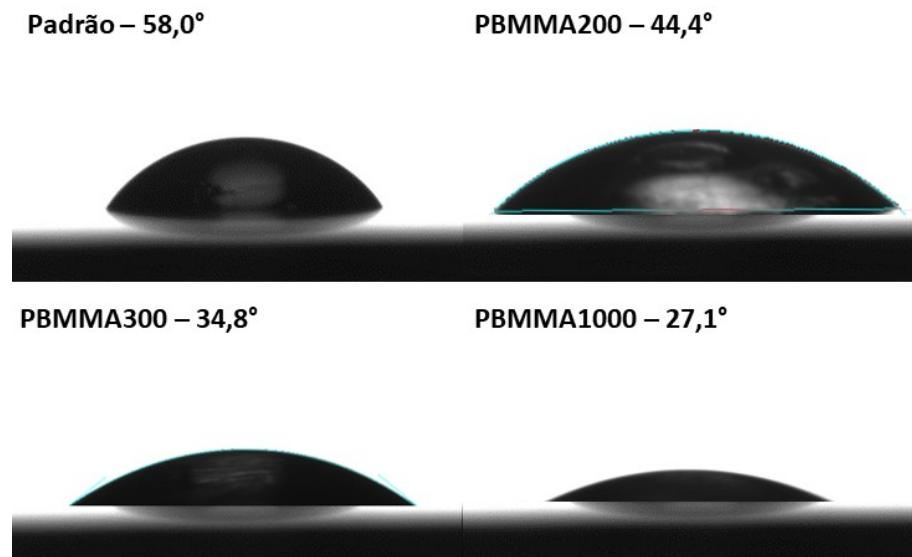


Figura 4.41: Ângulo de contato da acetona com a amostra padrão e amostras aditivadas com MMA.

Por fim, foram realizadas reações de homopolimerização do MMA com o sistema catalítico de neodímio. Esses testes foram realizados para verificar se o catalisador de neodímio seria capaz de homopolimerizar apenas o MMA, pois essa pode ser mais uma evidência da possível formação do copolímero BD/MMA.

As reações foram realizadas em vasos de vidro de 50 mL vedados e inertizados com nitrogênio com aproximadamente 10 gramas de MMA. A razão catalisador/monômero utilizado foi de 2 mmol de catalisador para 100 gramas de metacrilato de metila. Foi utilizado o dobro da razão para as reações terem o mesmo número de chances de acontecerem estatisticamente, porque o MMA tem apenas uma insaturação, enquanto o butadieno tem duas insaturações. Foram realizadas três reações padrão e todas tiveram rendimentos de aproximadamente 70%.

Para garantir que os polímeros formados eram realmente PMMA, foram realizadas três caracterizações: RMN, para analisar a estrutura do polímero formado; GPC, para analisar as massas moleculares médias e a distribuição de pesos moleculares; e FTIR, para garantir que as reações polimerizaram pela insaturação e não pelo grupo funcional.

Na Figura 4.42 é possível ver o espectro do ^1H -RMN do homopolímero final. Nesse espectro é possível ver um pico posicionado em 3,56 ppm que representa os três prótons de OCH_3 . Em 1,91 ppm é possível perceber os dois prótons de CH_2 e em 1,39 ppm é

possível identificar os três prótons de CH_3 . Esses picos são característicos do PMMA (KUSHWAHA, 2017).

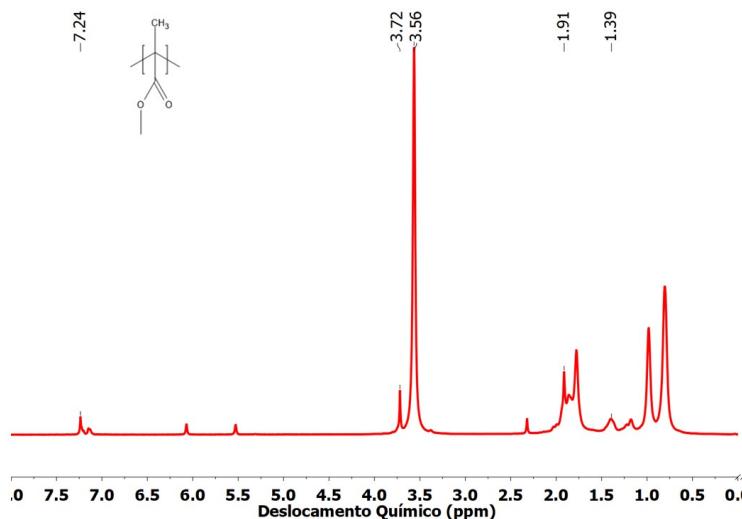


Figura 4.42: Espectro de ^1H -RMN do PMMA produzido com versatato de neodímio.

Na sequência foram feitas análises de GPC dos PMMAs produzidos com neodímio. Na Figura 4.43 são apresentadas as distribuições de massas molares das amostras PMMA-1 e PMMA-2 e ambas apresentaram distribuições bem estreitas, com índices de polidispersão próximos de 2 e com pesos moleculares médios na faixa de 24×10^4 Da, que podem ser encontrados na Tabela 4.28.

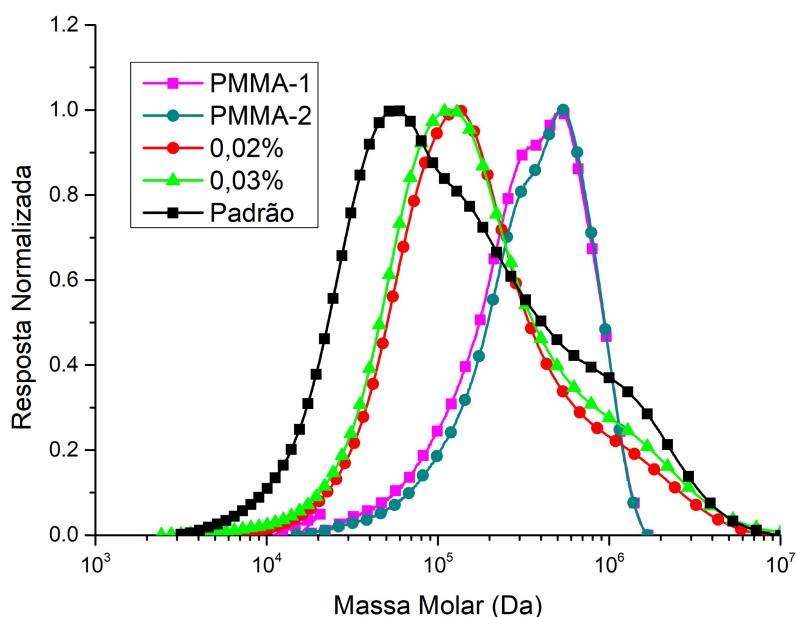


Figura 4.43: Distribuições de massas molares de massas molares do PMMA produzido com versatato de neodímio.

Tabela 4.28: Massas molares médias e índices de polidispersão dos PMMAs produzidos com versatato de neodímio, PBMMA e PB.

Amostra	MMA (%)	M_n (Da)	M_w (Da)	PID
PMMA-1	100 %	$22,2 \times 10^4$	$42,4 \times 10^4$	1,9
PMMA-2	100 %	$25,2 \times 10^4$	$44,8 \times 10^4$	1,8
PBMMA200	0,02 %	$86,6 \times 10^3$	$27,7 \times 10^4$	3,2
PBMMA300	0,03 %	$77,5 \times 10^3$	$30,8 \times 10^4$	4,0
Padrão	0,00 %	$43,7 \pm 3,2 \times 10^3$	$25,0 \pm 1,2 \times 10^4$	$5,8 \pm 0,6$

Por fim, foi realizada a análise de FTIR. Na Figura 4.44 é possível ver o espectro de FTIR da amostra do PMMA obtido. O espectro mostra bandas características do FTIR em 1731 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O, e em 2951 e 2994 cm^{-1} , referentes aos estiramientos C-H (KUSHWAHA, 2017). O pico bem intenso da carbonila indica que a polimerização foi realizada pela insaturação, uma vez que o grupo funcional aparece bem intenso no espectro.

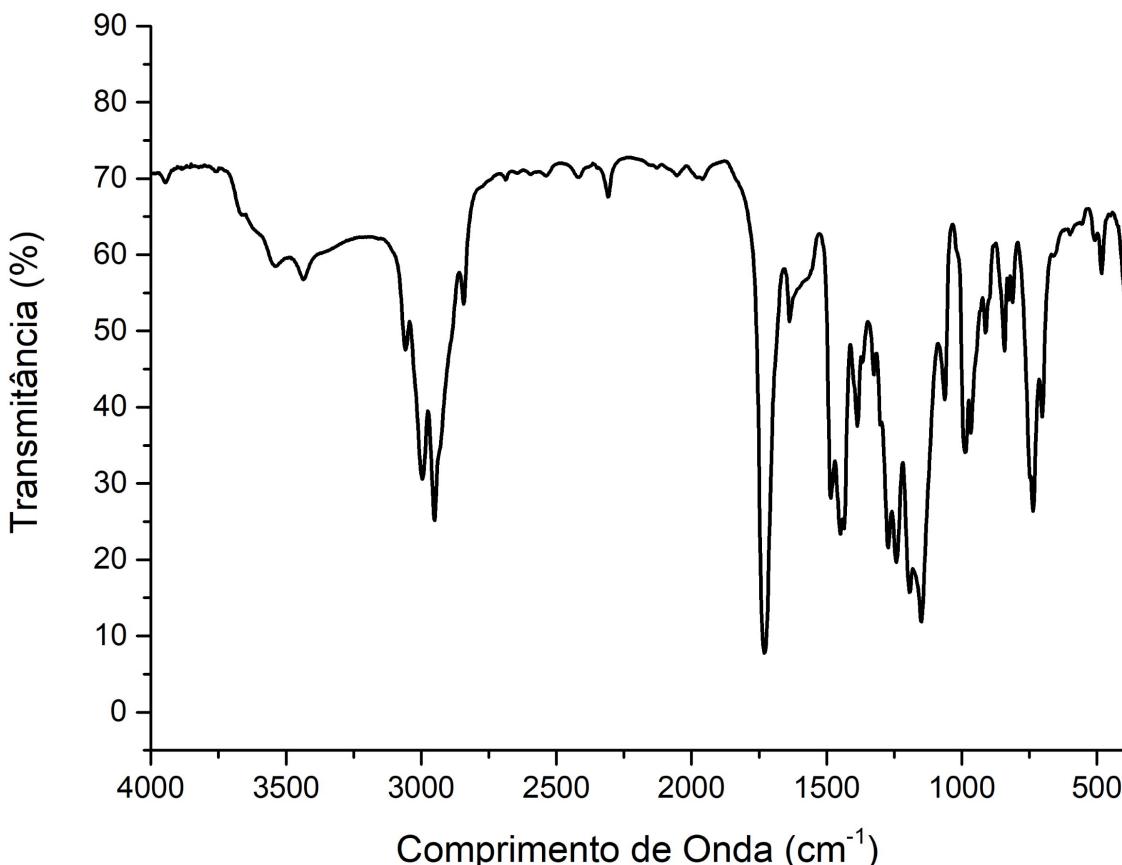


Figura 4.44: Espectro de FTIR do PMMA produzido com versatato de neodímio.

Assim, pode-se concluir que foi possível homopolimerizar o MMA com catalisador

à base de neodímio, obtendo-se uma distribuição de massas molares estreita, além de massas moleculares médias altas (na ordem 10^5 Da), com polimerização provavelmente realizada pela insaturação do monômero. Assim, de posse dessas informações, é possível inferir que foi obtido um copolímero de butadieno com metacrilato de metila, que deve ser melhor estudado no futuro. Contudo, o polímero obtido apresentou um caráter mais polar comparado à borracha de BR original, satisfazendo um dos objetivos dessa dissertação.

Capítulo 5

Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusão

Nesta dissertação foi desenvolvido um modelo matemático para a polimerização por coordenação do 1,3-butadieno capaz de descrever a evolução temporal das massas moleculares médias, índices de polidispersão, teores de *cis* e de *trans*, além dos perfis de pressão e temperatura. Foram também realizadas polimerizações de 1,3-butadieno na presença de três aditivos polares distintos: água, ácido metacrílico e metacrilato de metila. Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que apenas as reações de polimerização do 1,3-butadieno conduzidas na presença do MMA permitem conferir algum caráter polar ao elastômero produzido.

Foi possível obter polímeros na presença de água e inferiu-se que esse aditivo atua na reação como um modificador e inibidor para o sistema estudado. Observou-se que os polímeros modificados com água apresentaram maiores teores de *cis* e que na razão de 0,62 Nd/H₂O, obteve-se melhor processabilidade do polímero. Contudo, o polímero aditivado com água não apresentou qualquer caráter polar, permanecendo apolar. Em relação ao MAA, o polímero foi obtido; entretanto, esse aditivo apenas atuou como inibidor do catalisador e não alterou a polaridade do elastômero.

As polimerizações de butadieno conduzidas na presença de MMA foram promissoras, permitindo produzir elastômeros com melhor processabilidade e maiores massas moleculares. Além disso, as caracterizações de RMN e ângulo de contato indicaram uma possível copolimerização do butadieno com metacrilato de metila. Também foi possível observar um caráter polar na borracha produzida, atingindo um dos objetivos deste trabalho.

A grande vantagem do modelo proposto para descrever a reação é a sua simplicidade, que torna viável a utilização para prever propriedades características do polibutadieno em linha, economizando tempo, que é de suma importância em ambientes industriais. A partir desse modelo, conseguiram simular reações de polimerização padrão em diferentes condições experimentais, utilizando o sistema catalítico de neodímio.

Além disso, foi mostrado que o modelo proposto pode descrever com boa acurácia teores de *cis* e *trans*, massas molares médias e índice de polidispersão, além é claro dos perfis de temperatura e pressão, que foram monitorados durante as polimerizações realizadas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Diante dos resultados obtidos, podem apresentar algumas sugestões para trabalhos futuros. Por exemplo, sugere-se o desenvolvimento de um modelo que simule as distribuições de massa molecular para o polímero padrão. Isso é importante, porque o modelo poderá ser usado para realizar previsões mais completas acerca da qualidade do polímero durante a reação.

Sugere-se também a realização de testes mais aprofundados com água, para desenvolver um possível protocolo de controle de microestrutura do polímero, uma vez que polímeros com maior teor de *cis* possuem melhores propriedades mecânicas e poderiam ser obtidos na presença de água.

Diante dos resultados promissores, propõe-se a realização de estudos mais abrangentes sobre a possível copolimerização do butadieno com metacrilato de metila, com a realização de um planejamento experimental da reação, na presença de maiores

teores de MMA, bem como a criação de um modelo cinético para a copolimerização. Os produtos obtidos deverão ser vulcanizados para permitir a investigação se o aumento da polaridade resulta em melhores formulações de borracha para a produção de pneumáticos.

Além disso, sugere-se também estudos sobre simulações de modelagem molecular para avaliar as mudanças da estrutura do catalisador.

Referências Bibliográficas

- AMINOVA, G. A., MANUIKO, G. V., LITVINENKO, G. I., et al., 2002a, “Mechanism of butadiene polymerization on cobalt-containing catalyst”, *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 75, n. 7, pp. 1146–1150. ISSN: 10704272. doi: 10.1023/A:1020732817333.
- AMINOVA, G. A., MANUIKO, G. V., LITVINENKO, G. I., et al., 2002b, “Mathematical modeling of continuous butadiene polymerization”, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 36, n. 6, pp. 574–579. ISSN: 00405795. doi: 10.1023/A:1021213801057.
- AMINOVA, G. A., MANUIKO, G. V., BRONSKAYA, V. V., et al., 2006, “Mathematical modeling of butadiene rubber synthesis process on neodymium-containing catalyst system”, *Polymer Science Series A*, v. 48, n. 8, pp. 881–886. ISSN: 0965-545X. doi: 10.1134/S0965545X06080153. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0965545X06080153>>.
- ASSOCIATION, U. T. M., 2018. “What’s in a Tire”. Disponível em: <<https://www.ustires.org/whats-tire-0>>.
- ASUA, J., 2007, *Polymer Reaction Engineering*. ISBN: 9781405144421.
- ATKINS, P., DE PAULA, J., 2006, *Physical Chemistry*. ISBN: 9780716787594.
- BUENO, R., 2012, *Borracha na amazonia: As cicatrizes de um ciclo fugas e o inicio da industrialização*, v. 1. Porto Alegre, RS, Editora Pallotti.
- BURFORD, R. P., 1982, “Polymerization of Butadiene Using Ziegler- Natta Catalysts — Recent Developments”, *Journal of Macromolecular Science: Part A*, pp. 123–139. doi: 10.1080/00222338208056471.
- CANEVAROLO JR, S. V., 2006, *Ciência dos Polímeros*.
- CARLINI, C., MARTINELLI, M., MARIA, A., et al., 2002, “Copolymerization of Ethylene with Methyl Methacrylate by Ziegler-Natta-Type Catalysts Based on Nickel Salicylaldiminate / Methylalumoxane Systems”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, pp. 1606–1613.

- CARLINI, C., LUISE, V. D. E., MARTINELLI, M., et al., 2005, “Homo- and Copolymerization of Methyl Methacrylate with Ethylene by Novel Ziegler-Natta-Type Nickel Catalysts Based on N , O-Nitro-Substituted Chelate Ligands”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, v. 44, pp. 620–633. doi: 10.1002/pola.21161.
- CHOCA, M. E., 1978, *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry: Meeting, Anaheim, March 1978, General Papers*. Preprints Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society. Anaheim, American Chemical Society.
- COOPER, W., 1970, “Aspects of the Mechanism of Coordination Polymerization of Conjugated Dienes”, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 9, n. 4, pp. 457–466.
- COSSEE, P., 1964, “Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts*1”, *Journal of Catalysis*, v. 3, n. 1, pp. 80–88.
- COSTEUX, S., WOOD-ADAMS, P., BEIGZADEH, D., 2002, “Molecular structure of metallocene-catalyzed polyethylene: Rheologically relevant representation of branching architecture in single catalyst and blended systems”, *Macromolecules*, v. 35, n. 7, pp. 2514–2528. ISSN: 00249297. doi: 10.1021/ma011432c.
- DA ROS, S., JONES, M. D., MATTIA, D., et al., 2016, “Ethanol to 1 , 3-Butadiene Conversion by using ZrZn- Containing MgO / SiO₂ Systems Prepared by Co-precipitation and Effect of Catalyst Acidity Modification”, pp. 2376–2386. doi: 10.1002/cctc.201600331.
- DA ROS, S., JONES, M. D., MATTIA, D., et al., 2017, “Microkinetic analysis of ethanol to 1,3-butadiene reactions over MgO-SiO₂catalysts based on characterization of experimental fluctuations”, *Chemical Engineering Journal*, v. 308, pp. 988–1000. ISSN: 13858947. doi: 10.1016/j.cej.2016.09.135.
- ENRÍQUEZ-MEDRANO, F. J., LÓPEZ, L. A. V., DE SANTIAGO-RODRÍGUEZ, Y. A., et al., 2015, “Polymerization of 1,3-butadiene with neodymium chloride tripentanolate/triisobutylaluminum binary catalyst system: Effect of aging time and reaction temperature”, *Journal of Polymer Engineering*, v. 35, n. 2, pp. 105–111. ISSN: 03346447. doi: 10.1515/polyeng-2014-0082.
- FERREIRA, C. N., MELLO, I. L., COUTINHO, F. M. B., 2009, “Influência do Agente de Cloração do Catalisador à Base de Neodímio e da Razão Molar Cl:Nd

- na Polimerização do Butadieno”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. ISSN: 01041428.
- FERREIRA, L. C., NELE, M., COSTA, M. A., et al., 2010, “Mathematical modeling of MWD and CBD in polymerizations with macromonomer reincorporation and chain running”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 19, n. 8-9, pp. 496–513. ISSN: 10221344. doi: 10.1002/mats.201000039.
- FOGLER, H. S., 2006, *Elements of Reaction Engineering*. ISBN: 0130473944.
- FRAGA, L. A., TAVARES, M. I. B., COUTINHO, F. M. B., et al., 2003, “Estudo da polimerização de 1,3-butadieno com sistemas catalíticos à base de neodímio”, *Polímeros*, v. 13, n. 4 (dec), pp. 229–234. ISSN: 0104-1428. doi: 10.1590/S0104-14282003000400007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000400007&lng=pt&tlang=pt>.
- FRIEBE, L., NUYKEN, O., WINDISCH, H., et al., 2002, “Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminium hydride/ethylaluminium sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 203, n. 8, pp. 1055–1064. ISSN: 10221352. doi: 10.1002/1521-3935(20020501)203:8<1055::AID-MACP1055>3.0.CO;2-H.
- FRIEBE, L., NUYKEN, O., OBRECHT, W., 2006, “Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization”, *Advances in Polymer Science*, v. 204, n. 1, pp. 1–154. ISSN: 00653195. doi: 10.1007/12_094.
- GABORIEAU, M., CASTIGNOLLES, P., 2011, “Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 399, n. 4, pp. 1413–1423. doi: 10.1007/s00216-010-4221-7.
- GAIOTO, C. C., SCHMAL, M., PINTO, J. C., 2018, “Neodymium versatate catalyst for the 1 , 3-butadiene polymerization – Effects of reaction parameters”, *Catalysis Today*, pp. 1–8. ISSN: 0920-5861. doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.031. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.031>>.
- GAŁKA, P., KOWALONEK, J., KACZMAREK, H., 2014, “Thermogravimetric Analysis of Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate) Films Modified with Photoinitiators”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, pp. 1387–1394.

- GALVAN, R., TIRRELL, M., 1986, “Molecular weight distribution predictions for heterogeneous Ziegler-Natta polymerization using a two-site model”, *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, pp. 2385–2393. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(86)85088-6.
- GAO, T., XIE, R., ZHANG, L., et al., 2015, “Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber”, *International Journal of Polymer Science*, pp. 1–6.
- GOLUB, M. A., GARGIULO, R. J., 1972, “Thermal Degradation of 1,4-Polyisoprene and 1,4-Polybutadiene”, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, v. 10, n. 1, pp. 41–49.
- GREBOWICZ, J., AYCOCK, W., WUNDERLICH, B., 1986, “Heat capacities of 1,4-polybutadienes”, v. 27, n. September 1985, pp. 575–582.
- HALASA, A., 1981, “Industrial Applications of Anionic Polymerization: Past, Present, and Future”, *American Chemical Society*.
- HERRERA-ORDONEZ, J., LEON, R. D. D., DE SANTIAGO-RODRIGUEZ, Y. A., 2013, “Kinetic modeling of 1,3-diene polymerization using a neodymium-based catalytic system: A new approach for calculating the molecular weight distribution”, *Macromolecular Symposia*, v. 325-326, n. 1, pp. 125–131. ISSN: 10221360. doi: 10.1002/masy.201200046.
- HSIEH, H. L., YEH, H. C., 1984, “Polymerization of Butadiene and Isoprene with Lanthanide Catalysts; Characterization and Properties of Homopolymers and Copolymers”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 58, pp. 117–145.
- HSIEH, H. L., YEH, H. C., 1985. “Polymerization of Butadiene and Isoprene with Lanthanide Catalysts; Characterization and Properties of Homopolymers and Copolymers”..
- HULBURT, H., KATZ, S., 1964, “Some problems in particle technology”, *Chemical Engineering Science*, v. 19, n. 8, pp. 555–574. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/0009-2509(64)85047-8. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250964850478>>.
- HURLEY, P. E., 1981, “History of Natural Rubber”, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, v. 15, n. 7, pp. 1279–1287.
- IISRP, 2016. “International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.” Disponível em: <<https://iisrp.com/>>.

- IOVU, H., HUBCA, G., SIMIONESCU, E., et al., 1997, “Butadiene Polymerisation Using Binary Neodymium-Based Catalyst Systems. The Effect of Catalyst Preparation”, v. 33, n. 6, pp. 811–814. doi: [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(96\)00289-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(96)00289-3).
- IOVU, H., HUBCA, G., RACOTI, D., et al., 1999, “Modelling of the butadiene and isoprene polymerization processes with a binary neodymium-based catalyst”, *European Polymer Journal*, v. 35, n. 2, pp. 335–344. doi: 10.1016/S0014-3057(98)00126-8.
- JONES, K. P., ALLEN, P. W., 1992, “CHAPTER 1 - Historical Development of the World Rubber Industry”. In: Sethuraj, M. R., Mathew, N. M. (Eds.), *Natural Rubber*, v. 23, *Developments in Crop Science*, Elsevier, pp. 1–25.
- JONES, M. D., 2014, “Catalytic transformation of ethanol into 1,3-butadiene”, *Chemistry Central Journal*, v. 8, n. 1, pp. 1–5.
- KALINOWSKA, B., JEDLINSKA, J., WÓYCICKI, W., 1980, “Heat capacities of liquids at temperatures between 90 and 300 K and at atmospheric pressure I. Method and apparatus , and the heat capacities of n-heptane ,”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 12, pp. 891–896. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90035-X](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90035-X).
- KOBAYASHI, E., HAYASHI, N., AOSHIMA, S., et al., 1998, “Homo- and copolymerization of butadiene and styrene with neodymium tricarboxylate catalysts”, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, v. 36, n. 2, pp. 241–247. ISSN: 0887624X. doi: 10.1002/(SICI)1099-0518(19980130)36:2<241::AID-POLA5>3.0.CO;2-U.
- KOHJIYA, S., IKEDA, Y., 2014, *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber*. Cambridge, UK, Elsevier.
- KUSHWAHA, A. K., 2017, “Dynamics of Adsorption of Ni (II), Co (II) and Cu (II) from Aqueous Solution onto Newly Synthesized”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, pp. 1645–1653. ISSN: 1878-5352. doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.007>>.
- KWAG, G., 2002, “A Highly Reactive and Monomeric Neodymium Catalyst”, *Macromolecules*, v. 35, pp. 4875–4879.
- KWAG, G., KIM, A., LEE, S., et al., 2002, “New Ultra High Cis Polybutadiene Through a Novel”, *Rubber Chemistry and Technology*, v. 75, pp. 907–922.

- KWAG, G., LEE, J.-G., BAE, C., et al., 2003, “Living and Non-Living Ziegler – Natta Catalysts : Electronic Properties of Active Site”, *Polymer*, v. 44, pp. 6555–6558. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00698-0.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRRELL, M. V., 1994, “Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics”. In: *Polymer Reactor Engineering*, cap. Capítulo 3.
- LEBEDEV, S. V., 1933, “Preparation of bivinyl directly from alcohol”, *Zh. Obshch. Khim.*, v. 3, pp. 698–717.
- LING, J., NI, X., ZHANG, Y., et al., 2000, “Monte Carlo simulation of gas phase polymerization of 1,3-butadiene part I. Modeling and programming”, *Polymer*, v. 41, n. 24, pp. 8703–8707. ISSN: 00323861. doi: 10.1016/S0032-3861(00)00271-8.
- LIU, J., FAN, X., MIN, X., et al., 2018, “Synthesis of high *cis*-1,4 polybutadiene with narrow molecular weight distribution *via* a neodymium-based binary catalyst”, *RSC Advances*, v. 8, n. 39, pp. 21926–21932. ISSN: 2046-2069. doi: 10.1039/C8RA02656D. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C8RA02656D>>.
- LIU, X., ZHOU, T., LIU, Y., et al., 2015, “RSC Advances with peroxides studied by two-dimensional infrared”, *RSC Advances*, v. 5, pp. 10231–10242. doi: 10.1039/C4RA13502D. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA13502D>>.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. E. C., 2001, *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. ISBN: 85-87922-25-4.
- MAITI, M., SRIVASTAVA, V. K., SHEWALE, S., et al., 2014, “Process parameter optimization through Design of Experiments in synthesis of high *cis*-polybutadiene rubber”, *Chemical Engineering Science*, v. 107, pp. 256–265. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2013.12.002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.002>>.
- MAKHIYANOV, N., TEMNIKOVA, E. V., 2010, “Glass Transition Temperature and Microstructure of Polybutadienes”, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, v. 52, n. 12, pp. 1292–1300. doi: 10.1134/S0965545X10120072.
- MANO, E. B., MENDES, L. C., 1999, *Introdução a Polímeros*. Segunda ed ed. São Paulo. ISBN: 85-212-0247-4.

- MANUIKO, G. V., SALAKHOV, I. I., AMINOVA, G. A., et al., 2010, “Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer”, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 44, n. 2, pp. 139–149. ISSN: 0040-5795. doi: 10.1134/S0040579510020041. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S0040579510020041>>.
- MARINA, N. G., MONAKOV, Y. U. B., SABIROV, Z. M., et al., 1991, “Lanthanide Compounds Catalysts of Stereospecific Polymerization of Diene”, v. 33, n. 3, pp. 467–496.
- MARVEL, C. S., FUKUTO, T. R., BERRY, J. W., et al., 1952, “Some New Butadiene Copolymers”, *Journal of Polymer Science*, v. VIII, n. 6, pp. 599–605.
- MARVEL, C. S., POTTS, R., ECONOIMY, J., et al., 1955, “Butadiene-Acrylic Acid Copolymers”, *Industrial and Engineering Chemistry*, , n. October, pp. 2221–2223.
- MATLACK, A. S., 2010, *Introduction To Green Chemistry and*. N. 29. Boca Raton, USA, CRC Press.
- MCCORD, E. F., ANTON, W. L., WILCZEK, L., et al., 1994, “¹H and ¹³C NMR of PMMA Macromonomers and Oligomers - End Groups and Tacticity”, *Macromolecular Symposia*, v. 86, pp. 47–64.
- MEHDIABADI, S., SOARES, J. B., DEKMEZIAN, A. H., 2008, “Production of long-chain branched polyolefins with two single-site catalysts: Comparing CSTR and semi-batch performance”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 2, n. 6, pp. 529–550. ISSN: 1862832X. doi: 10.1002/mren.200800025.
- MELLO, I. L., COUTINHO, F. M. B., 2008, “Neodymium Ziegler-Natta catalysts: Evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerization”, *European Polymer Journal*, v. 44, n. 9, pp. 2893–2898. ISSN: 00143057. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.041.
- MELLO, I. L., COUTINHO, F. M., NUNES, D. S., et al., 2004a, “Solvent effect in cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene by a catalyst based on neodymium”, *European Polymer Journal*, v. 40, n. 3, pp. 635–640. ISSN: 00143057. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.10.023.
- MELLO, I. L., SOARES, B. G., COUTINHO, F. M. B., et al., 2004b, “Influência das Características Estruturais sobre a Processabilidade do Polibutadieno Alto cis”, *Polímeros: Ciéncia e Tecnologia*, v. 14, n. 4, pp. 235–241.

- MÉNDEZ-HERNÁNDEZ, M. L., RIVERA-ARMENTA, J. L., PÁRAMO-GARCÍA, U., et al., 2016, “Synthesis of High cis -1,4-BR with Neodymium for the Manufacture of Tires”, *International Journal of Polymer Science*, v. 2016. ISSN: 16879430. doi: 10.1155/2016/7239540.
- MORTON, M., 1981, *Rubber Technology*. 3 ed. Akron, USA, Springer Netherlands.
- MÜLHAUPT, R., 2013, “Green Polymer Chemistry and Bio-based Plastics : Dreams and Reality”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 214, pp. 159–174.
- NATTA, G., CORRADINI, P., 1956, “The Structure of Crystalline 1, 2-Polybutadiene and of Other “Syndiotactic Polymers””, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 20, n. 95, pp. 251–266.
- NELE, M., SOARES, J. B. P., 2002, “Long-chain branching with metallocene catalysts: Is a purely kinetic mechanism for terminal branching sufficient?” *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, n. 9, pp. 939–943. ISSN: 10221344. doi: 10.1002/1521-3919(200211)11:9<939::AID-MATS939>3.0.CO;2-Y.
- NIST, 2011. “NIST Chemistry WebBook”. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>.
- NUNES, D. S. S., COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., et al., 2005, “Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 15, pp. 296–305.
- NUYKEN, O., 2006, *Neodymium Based Ziegler Catalysts - Fundamental Chemistry*. Garching, GER, Springer.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*. Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 0471274003. doi: 10.1002/047147875X. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/047147875X>>.
- OF AMERICA, S. C., 2004, *Rubber Handbook*.
- OICA, 2017. “International Organization of Motor Vehicle Manufacturers”. Disponível em: <<http://www.oica.net/category/production-statistics/2017-statistics/>>.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRLZ, G. S., et al., 2009, *Introduction to Spectroscopy*. ISBN: 9780495114789.
- PETZOLD, L. R., 1982, “A description of Dassl: A differential / algebraic system solver”, *Sand828637*, v. 1, n. January 1982, pp. 3–7.

- PINTO, J. C., RAY, W. H., 1995, “The Dynamic Behavior of Continuous Solution Polymerization Reactors – VII . Experimental Study of a Copolymerization Reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 4, pp. 715–736.
- PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2007, *Análise de Dados experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. ISBN: 8576500884.
- PIRES, N. M. T., COSTA, M. A. S., COUTINHO, F. M. B., 2000, “Polimerização 1,4 - cis de butadieno com o sistema catalítico tetracloreto de titânio/triisobutilalumínio/iodo”, *Polímeros*, v. 10, n. 4, pp. 230–237. ISSN: 0104-1428. doi: 10.1590/S0104-14282000000400011. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282000000400011&lng=pt&tlang=pt>.
- PIRES, N. M. T., COUTINHO, F. M. B., COSTA, M. A. S., 2004, “EUROPEAN POLYMER Synthesis and characterization of high cis -polybutadiene : influence of monomer concentration and reaction temperature”, v. 40, pp. 2599–2603. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.021.
- PIRES, N. M. T., SIMÕES, A. L. C., SOARES, B. G., et al., 2014a, “Avaliação das razões molares Cl:Nd e Al:Nd na polimerização de 1,3-butadieno com o sistema catalítico versatato de neodímio/hidreto de di-isobutilalumínio/cloreto de t-butila”, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 24, n. 3, pp. 314–323. ISSN: 1678-5169. doi: 10.4322/polimeros.2014.018. Disponível em: <<http://revistapolimeros.org.br/doi/10.4322/polimeros.2014.018>>.
- PIRES, N., SOARES, B., COUTINHO, F., et al., 2014b, “Evaluation of aging conditions of the catalyst system comprising neodymium versatate/di-isobutylaluminium hydride /t-butyl chloride in the polymerization of 1,3-butadiene | Avaliação das condições de envelhecimento do sistema catalítico versatato de neodílio”, *Polímeros*, v. 24, n. 2, pp. 228–236. ISSN: 01041428. doi: 10.4322/polimeros.2014.016.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNEL, J. P., 2001, *The Properties of Gases and Liquids*, v. 1. ISBN: 0071499997. doi: 10.1016/0894-1777(88)90021-0.
- PROSS, A., MARQUARDT, P., REICHERT, K. H., et al., 1993, “Modelling the polymerization of 1,3-butadiene in solution with a neodymium catalyst”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 211, n. 1, pp. 89–101. ISSN: 15229505. doi: 10.1002/apmc.1993.052110108.

- QUIRK, R. P., KELLS, A. M., YUNLU, K., et al., 2000, “Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts : catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid”, v. 41, pp. 5903–5908.
- QUIRK, R. P., KELLS, A. M., 2000, “Polymerization of butadiene using neodymium versatate-based catalyst systems: Preformed catalysts with SiCl₄as halide source”, *Polymer International*, v. 49, n. 7, pp. 751–756. ISSN: 09598103. doi: 10.1002/1097-0126(200007)49:7<751::AID-PI449>3.0.CO;2-K.
- RAY, W. H., 1972, “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors”, *Journal of Macromolecular Science: Part C*, v. 1, pp. 1–56.
- RICCI, G., LEONE, G., 2014, “Recent advances in the polymerization of butadiene over the last decade”, *Polyolefins Journal*, v. 1, n. 1, pp. 43–60. doi: 10.22063/poj.1999.890.
- RICCI, G., ITALIA, S., CABASSI, F., et al., 1987, “Neodymium Catalysts for 1,3-diene Polymerization: Influence of the Preparation Conditions on Activity”, *Polymer Communications*, v. 28, pp. 223–226.
- ROBERTS, E. A., 1952, “The Rubber Industry (A History of american Achievement)”, *The Analysts Journal*, v. 8, n. 2, pp. 77–81.
- ROWLINSON, J., 1970, “Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 2, n. 1 (jan), pp. 158–159. ISSN: 00219614. doi: 10.1016/0021-9614(70)90078-9.
- SAMANT, K. D., NG, K. M., 1999, “Synthesis of prepolymerization stage in polycondensation processes”, *AICHE Journal*, v. 45, n. 8, pp. 1808–1829. ISSN: 00011541. doi: 10.1002/aic.690450816.
- SANGLAR, C., QUOC, H. N., 2010, “Studies on thermal degradation of 1-4 and 1-2 polybutadienes in inert atmosphere”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 95, n. 9, pp. 1870–1876. ISSN: 0141-3910. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.021>>.
- SCHRODER, E., MULLER, G., ARNDT, K. F., 1989, *Characterization*. Munich Hanser Publishers. ISBN: 9780857096951.
- SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., MONTEIRO, J. L., et al., 2008, “Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 6, pp. 1542–1552. ISSN: 00092509. doi: 10.1016/j.ces.2007.11.024.

- SIRISINHA, C., PRAYOONCHATPHAN, N., 2001, “Study of Carbon Black Distribution in BR / NBR Blends Based on Damping Properties : Influences of Carbon Black Particle Size , Filler , and Rubber Polarity”, pp. 3198–3203. doi: 10.1002/app.1773.
- SMITH, J., NESS, H. V., ABBOTT, M. M., 2005. “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics”..
- SOARES, J. B., 2004, “Polyolefins with Long Chain Branches Made with Single-Site Coordination Catalysts : A Review of Mathematical Modeling Techniques for Polymer Microstructure”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, pp. 70–87. doi: 10.1002/mame.200300350.
- SPERLING, L. H., 2006, *INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER*. ISBN: 9780471706069.
- SUN, H., WRISTERS, J., 2000, “Butadiene”, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, v. 4, n. 8, pp. 365–392.
- SUSHKEVICH, V. L., IVANOVA, I. I., ORDOMSKY, V. V., et al., 2014, “Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol”, *ChemSusChem*, v. 7, n. 9, pp. 2527–2536.
- SUSHKEVICH, V. L., IVANOVA, I. I., TAARNING, E., 2015, “Ethanol conversion into butadiene over Zr-containing molecular sieves doped with silver”, *Green Chemistry*, v. 17, n. 4, pp. 2552–2559.
- USMANOV, T. S., MAKSYUTOVA, E. R., SPIVAK, S. I., 2002, “Mathematical modeling of butadiene polymerization over lanthanide-containing catalysts”, *Doklady Physical Chemistry*, v. 387, n. 4-6, pp. 331–334. ISSN: 00125016. doi: 10.1023/A:1021711032531.
- WADDINGTON, B. Y. G. U. Y., DOUSLIN, D. R., 1947, “Experimental Vapor Heat Capacities and Heats of Vaporization of n-Hexane and 2,Z-Dimethylbutane”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, pp. 2275–2279.
- WHITE, W. C., 2007, “Butadiene production process overview”, *Chemico-Biological Interactions*, v. 166, n. 1-3, pp. 10–14.
- WOO, T. K., MARGL, P. M., ZIEGLER, T., et al., 1997, “Static and ab Initio Molecular Dynamics Study of the Titanium (IV) -Constrained Geometry Catalyst”, *Organometallics*, v. 16, pp. 3454–3468.

- ZHAO, J., SUN, J., ZHOU, Q., et al., 2001, “Modeling of Particle Growth and Morphology in the Gas Phase Polymerization of Butadiene . I . Model and its Solution Method”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 3, pp. 719–729. doi: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1489>.
- ZHIQUAN, S., JUN, O., FUSONG, W., et al., 1980, “The characteristics of lanthanide coordination catalysts and the cis-polydienes prepared therewith”, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 18, n. 12, pp. 3345–3357. ISSN: 03606376. doi: 10.1002/pol.1980.170181202. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1980.170181202>>.