



POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO UTILIZANDO CATALISADORES
ZIEGLER-NATTA À BASE DE Nd E Nd/Ti

Carolina Cazelato Gaioto Jorge

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

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto
Martin Schmal

Rio de Janeiro
Dezembro de 2017

POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO UTILIZANDO CATALISADORES
ZIEGLER-NATTA À BASE DE Nd E Nd/Ti

Carolina Cazelato Gaioto Jorge

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

Examinada por:

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

Prof. Martin Schmal, Dr. Ing.

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Prof. Ivana Lourenço de Mello Ferreira, D.Sc.

Prof. Rosane Aguiar da Silva San Gil, D.Sc.

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa, D. Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2017

Gaioto-Jorge, Carolina Cazolato

Polimerização do 1,3-Butadieno Utilizando Catalisadores Ziegler-Natta à Base de Nd e Nd/Ti / Carolina Cazolato Gaioto Jorge. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXV, 225 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 218-225.

1. Polibutadieno. 2. Neodímio 3. Catálise. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta tese com carinho e gratidão a meu esposo Gabriel.

À família Cazelato Gaioto.

À família Jorge.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente pela vida, por minha saúde física e psicológica, por me dar as forças necessárias nos momentos difíceis, por colocar anjos em minha vida nos momentos em que me senti fraca e incapaz, proporcionando-me mais sabedoria.

A meu esposo Gabriel, para o qual não existem palavras para agradecer a amizade, amor, confiança, apoio, cuidado, companheirismo e suporte emocional.

A meus pais, Gilberto e Izolina, que sempre fizeram o melhor para as filhas, que lutaram e trabalharam muito para nos proporcionar oportunidades, por me ensinar a ter coragem para enfrentar os desafios da vida de forma honesta e transformar experiências negativas em aprendizagem.

A minhas irmãs, Renata e Fernanda.

À família Jorge, em especial a minha sogra Vânia, por ter cuidado de mim como filha nos momentos difíceis, principalmente nos momentos relacionados à saúde, que presenciei mais de uma vez neste período de tese.

A meu orientador José Carlos, que teve muita paciência comigo e no qual tenho enorme gratidão. Não tenho palavras para agradecer às oportunidades e ao trabalho que me proporcionou.

A meu orientador Schmal, por toda compreensão, paciência, carinho e ajuda nestes anos de orientação.

À professora Márcia, que me deu todo suporte e atenção durante seu período de coordenação no programa.

A Juliana Lima, a melhor estagiária que já tive.

Aos amigos e funcionários do PEQ, COPPE e UFRJ, em especial à secretária Vera, por todo o carinho e paciência, e ao já aposentado Sr. Laerte, que tanto me ajudou nos transportes para Caxias e até mesmo na manutenção da minha unidade de reação.

A Arlanxeo e a seus funcionários Nicolini, Moutinho e Moreno por todo o suporte de conhecimento, material e financeiro, que foram essenciais para a manutenção de todos os experimentos realizados no decorrer da tese.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Carolina Cazalato Gaiole Jorge

*Nossa maior glória não está em jamais cair,
mas em levantar a cada queda.”*

Confúcio

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

POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO UTILIZANDO CATALISADORES
ZIEGLER-NATTA À BASE DE Nd E Nd/Ti

Carolina Cazelato Gaioto Jorge

Dezembro/2017

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho foi estudada a reação de polimerização do 1,3-butadieno, utilizando catalisadores tipo Ziegler-Natta à base de neodímio e neodímio/titânio. Foram realizados estudos sobre alguns parâmetros relacionados à reação e o impacto que causam na polimerização do 1,3-butadieno e nas propriedades da borracha sintetizada. Particularmente, estuda-se o efeito que a adição do titânio ao composto catalítico de neodímio causa na reação e na qualidade do polibutadieno sintetizado. Estudam-se efeitos da adição do contaminante fenilacetileno no meio reacional, além de Descrever os procedimentos usados na preparação dos complexos catalíticos de neodímio e neodímio/titânio, a condução da reação de polimerização do 1,3-butadieno e a caracterização do polibutadieno de alto *cis*. O planejamento experimental, proporcionou a visualização da reação de reincorporação que ocorre após o monômero ser consumido. O envelhecimento do catalisador influenciou no teor de *cis*, na microestrutura e na reação de reincorporação do polibutadieno. Verifica-se que a temperatura é o parâmetro que mais afeta a reação e o produto final. O $TiCl_4$ realizou a cloração de forma eficiente no sistema catalítico misto de Nd/Ti, sendo verificado, via análise de espectroscopia de RMN e UV-Vis, modificações na estrutura do catalisador, formando novos centros ativos, com alta conversão e produzindo polibutadienos com 98% de isomeria *cis*, massas molares e módulos de elasticidade e viscosidade distintos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

1,3- BUTADIENE POLIMERIZATIONS BASED ON Nd AND Nd/Ti ZIEGLER-
NATTA CATALYSTS

Carolina Cazelato Gaioto Jorge

December/2017

Advisors: Jose Carlos Costa da Silva Pinto

Martin Schmal

Department: Chemical Engineering

In the present work, 1,3-butadiene polymerization reactions performed with Nd and Nd/Ti catalyst systems are studied. The impact of reaction parameters on the course of the polymerization and properties of the obtained rubber products are analyzed. Particularly, the effects of adding titanium to the Nd-based catalyst system are investigated in respect to the evolution of the main reaction variables and properties of the produced rubber. The effects of contaminants on the reaction trajectories and product properties are also investigated. The experimental work was performed in accordance with statistical experimental designs. The experimental procedures used to prepare the catalyst systems, conduct the polymerization reactions and characterize the high-cis polybutadienes are described. Correlations observed among reaction temperature, catalyst ageing, reaction time, titanium content, solvent composition and polybutadiene properties are discussed. The catalyst based on Nd and Ti produced polybutadienes with different structures, high conversions and high cis isomerism.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| Lista de Figuras | xii |
| LISTA DE TABELAS | xix |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 2.1 Um Pouco de História | 6 |
| 2.2 O Butadieno | 9 |
| 2.3 Polibutadieno | 11 |
| 2.4 Polimerização do 1,3-butadieno | 14 |
| 2.5 Mecanismos de Polimerização do Butadieno | 14 |
| 2.5.1 Iniciação..... | 19 |
| 2.5.2 Propagação..... | 19 |
| 2.5.3 Transferência de Cadeia | 22 |
| 2.5.4 Terminação | 22 |
| 2.6 Os Lantanídeos | 23 |
| 2.7 Catalisadores para Reação do 1,3-Butadieno | 25 |
| 2.7.1 Catalisadores Mistos..... | 32 |
| 2.7.2 Comentários Finais | 34 |
| 2.8 Efeito das Condições de Operação | 35 |
| 2.8.1 Efeito da Ordem de Adição | 35 |
| 2.8.2 Efeito do Tempo de Envelhecimento | 36 |
| 2.8.3 Efeito da Temperatura e Concentração do Monômero..... | 40 |
| 2.8.4 Efeito do Solvente | 44 |
| 2.8.5 Efeito dos Doadores de Cloro..... | 47 |
| 2.8.6 Efeito dos Organoalumínios | 56 |
| 2.8.7 Efeitos de Contaminantes | 67 |
| 2.9 Comentários Finais | 77 |
| 3 OBJETIVO | 79 |
| 3.1 Originalidade | 79 |
| 3.2 Relevância | 79 |
| 3.3 Objetivos Específicos | 79 |
| 4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES | |
| CONTENDO Nd E Ti | 81 |
| 4.1 Objetivo Específico | 81 |
| 4.2 Materiais e Métodos | 81 |
| 4.2.1 Materiais | 81 |
| 4.2.2 Tratamento das Vidrarias e Materiais Utilizados | 82 |
| 4.2.3 Tratamento dos Reagentes..... | 82 |
| 4.3 Preparo dos Catalisadores | 82 |
| 4.3.1 Catalisador Padrão de Nd | 82 |
| 4.3.2 Catalisadores Mistos de Nd/Ti | 83 |
| 4.4 Caracterização dos Catalisadores | 84 |
| 4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)..... | 85 |
| 4.4.2 Espectroscopia de Ultra Violeta Visível (UV- Vis) | 85 |
| 4.5 Resultados e Discussão sobre o Preparo dos Catalisadores | 86 |
| 4.5.1 RMN..... | 86 |
| 4.5.2 UV-VIS..... | 112 |
| 4.6 Comentários | 119 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5 | O SISTEMA REACIONAL DE POLIMERIZAÇÃO E AS CONDIÇÕES OPERACIONAIS | 120 |
| 5.1 | Objetivo Específico | 120 |
| 5.2 | Materias e Métodos | 120 |
| 5.2.1 | Materiais Utilizados nas Reações Analisadas | 120 |
| 5.2.2 | Tratamento das Vidrarias e Materiais Utilizados | 121 |
| 5.2.3 | Tratamento dos Reagentes | 121 |
| 5.2.4 | Unidade Reacional | 121 |
| 5.2.5 | Finalização da Reação | 126 |
| 5.2.6 | Avaliação Catalítica | 126 |
| 5.2.7 | Caracterização dos Polibutadienos Produzidos | 127 |
| 6 | EFEITO DOS SOLVENTES NA REAÇÃO E NAS CARACTERÍSTICAS DA BORRACHA SINTETIZADA | 130 |
| 6.1 | Objetivo Específico | 133 |
| 6.2 | Resultados e Discussão | 133 |
| 6.3 | Primeira Etapa | 133 |
| 6.3.1 | Conversão | 133 |
| 6.3.2 | Caracterização | 134 |
| 6.4 | Segunda Etapa | 137 |
| 6.4.1 | Análise da Conversão Taxa e Tempo de Indução | 137 |
| 6.5 | Comentários | 142 |
| 7 | ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DA REAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO COM FENILACETILENO UTILIZANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA DE NEODÍMIO | 143 |
| 7.1 | Objetivo Específico | 143 |
| 7.2 | Materiais e Métodos | 143 |
| 7.3 | Resultados e Discussão | 144 |
| 7.3.1 | Conversão | 144 |
| 7.4 | Caracterizações | 147 |
| 7.4.1 | GPC | 147 |
| 7.4.2 | FTIR | 148 |
| 7.5 | Comentários | 149 |
| 8 | ESTUDO DOS PARÂMETROS: TEMPERATURA, ENVELHECIMENTO DO CATALISADOR E TEMPO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO 1,3 BUTADIENO UTILIZANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA DE NEODÍMIO. | 151 |
| 8.1 | Objetivo Específico | 151 |
| 8.2 | Materiais e Métodos | 151 |
| 8.3 | Resultados e Discussão | 153 |
| 8.3.1 | Análises preliminares | 153 |
| 8.3.2 | Análise da Conversão | 156 |
| 8.3.3 | Análise da Microestrutura | 158 |
| 8.4 | Comentários | 168 |
| 9 | ESTUDO DO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA MISTO DE Nd/Ti NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO | 170 |
| 9.1 | Objetivo Específico | 170 |
| 9.2 | Metodologia Reacional | 170 |
| 9.3 | Resultados e Discussão | 171 |
| 9.3.1 | Análise de Conversão, Taxas e Máximos | 171 |
| 9.3.2 | Caracterização do Polibutadieno Produzido | 183 |

| | | |
|-------------|---------------------------------------|-----|
| 9.4 | Comentários Finais | 211 |
| 10 | CONCLUSÃO..... | 214 |
| 10.1 | Proposta de Continuidade | 216 |
| 11 | BIBLIOGRAFIA | 218 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Representação do triângulo mágico..... | 2 |
| Figura 2 - Fatores inerentes às propriedades mecânicas do triângulo mágico. | 2 |
| Figura 3 - Selos de eficiência dos pneus em diferentes regiões. | 3 |
| Figura 4-Reações entre o DIBAH e o versatato de neodímio, adaptado de FRIEBE et al. (2002). | 16 |
| Figura 5- Diferentes estruturas propostas para descrever os sítios ativos de catalisadores à base de neodímio, adaptado de FRIEBE et al. (2002) e MELLO et al. (2007)..... | 17 |
| Figura 6- Formação do grupo η^3 -butenila. Adaptado de (MELLO et al., 2007; PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004a) | 19 |
| Figura 7- Equilíbrio das formas isoméricas anti e sin do grupo η^3 -butenila, adaptado de PORRI et al. (1994) e MELLO (2007). | 20 |
| Figura 8- Quimiosseletividade da etapa de propagação na reação de polimerização do butadieno para as unidades 1,2-vinila, 1,4-cis e 1,4-trans, adaptado de PORRI et al. (1991) e MELLO (2007). | 21 |
| Figura 9 - Mecanismo de formação de unidade 1,4-cis e 1,4-trans para o butadieno, adaptado de PORRI et al. (1994); FRIEBE et al. (2006) e MELLO (2007). | 21 |
| Figura 10 - Mecanismo de transferência de cadeia para o monômero (IOVU et al., 1999). | 22 |
| Figura 11 - Mecanismo de transferência de cadeia para o composto organoalumínio (IOVU et al., 1999). | 22 |
| Figura 12 - Mecanismo de terminação (IOVU et al., 1999). | 23 |
| Figura 13 - Influência de diversos lantanídeos sobre a conversão do 1,3-butadieno, adaptado de MARINA et al. (1991). | 26 |
| Figura 14 - Influência do tipo de catalisador sobre a resistência à fadiga do polibutadieno produzido. Adaptado de MELLO et al., (2004b). | 30 |
| Figura 15 - Desenvolvimento de calor no processamento do polibutadieno produzido com diferentes sistemas catalíticos, adaptado de MELLO et al., (2004b). | 31 |
| Figura 16 - Resistência à abrasão do polibutadieno em função do catalisador utilizado, adaptado de MELLO et al., (2004b). | 31 |
| Figura 17 - As distribuições de massas molares do polibutadieno produzidos com as diferentes ordens de adição. EASC + Nd + DIBAH [1]; DIBAH + EASC + Nd [2]; DIBAH + Nd + EASC [3], adaptado de QUIRK et al. (2000). | 36 |
| Figura 18 - Influência da temperatura de envelhecimento sobre a conversão de butadieno ([Nd]= 0.23 mmol/100 g butadieno; razão molar Al/Nd/Cl, 11/1/3, solvente hexano, temperatura de reação de 70°C /2h), adaptado de MELLO e COUTINHO (2008). | 38 |
| Figura 19 - Influência da temperatura de envelhecimento sobre Mw e Mn ([Nd]= 0,23 mmol/100 g butadieno; razão molar Al/Nd/Cl, 11/1/3, solvente hexano, temperatura de reação de 70°C /2h), adaptado de MELLO e COUTINHO (2008). | 39 |
| Figura 20 - Influência do tempo e envelhecimento sobre conversão ([Nd]= 0.26 mmol/100 g butadieno; [BD]=12,5% em massa; razão molar Al/Nd/Cl, 10,5/1/2,8, solvente hexano, temperatura inicial de reação de 75°C /2h; catalisador envelhecido a 8,5°C; reações adiabáticas), adaptado de PIRES et al. (2014b). | 39 |
| Figura 21 - Influência do tempo de envelhecimento sobre Mw e Mn ([Nd]= 0,23 mmol/100 g butadieno; razão molar Al/Nd/Cl, 11/1/3, solvente hexano, temperatura de reação de 70°C /2h) de MELLO e COUTINHO (2008). | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Efeito da temperatura sobre a conversão do 1,3-butadieno, adaptado de PIRES et al. (2004)..... | 41 |
| Figura 23 - Efeito da temperatura sobre as curvas de distribuições de massas molares, adaptado de PIRES et al. (2004)..... | 41 |
| Figura 24 - Influência da temperatura e concentração do monômero sobre a atividade catalítica, adaptado de PIRES; COUTINHO; COSTA (2004a)..... | 42 |
| Figura 25 - Influência da temperatura e concentração do monômero sobre a isomeria cis, adaptado de PIRES; COUTINHO; COSTA, (2004a)..... | 42 |
| Figura 26 - Distribuição de massas molares de polibutadienos preparados com diferentes razões molares de EASC:Nd. EASC:Nd=0,5 [1]; EASC:Nd=1,0 [2]; EASC:Nd=4,0 [3]; adaptado de QUIRK et al. (2000)..... | 49 |
| Figura 27 - Influência da razão molar Cl/Nd sobre a reação de polimerização do butadieno na conversão (PIRES et al., 2014b). Condições: ([Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min)..... | 50 |
| Figura 28 - Influência da razão molar Cl/Nd sobre a reação de polimerização do butadieno na atividade catalítica (PIRES et al., 2014b). Condições: ([Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min). | 51 |
| Figura 29 - Efeito da razão Al(Et) ₂ Cl/Nd(oct) ₃ na conversão de butadieno (OEHME et al., 1993). Condições: [catalisador]=1,5 mmol; [BD]= 0,73 mol/L; razões molares Nd(oct) ₃ /Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) ₃ = 1/ 2,5/ 40; temperatura de reação de 60 °C e tempo de reação de 120 min..... | 51 |
| Figura 30 - Influência da razão molar Cl/Nd sobre a conversão do 1,3-butadieno para diferentes agentes de halogenação, adaptado de FERREIRA et al. (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas..... | 53 |
| Figura 31- Influência da estrutura do agente de halogenação (Cl:Nd = 3:1) sobre a conversão da polimerização, adaptado de FERREIRA et al., (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas..... | 54 |
| Figura 32 - Influência da estrutura do agente de halogenação (Cl:Nd = 3:1) sobre a conversão da polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de FERREIRA et al. (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas. | 54 |
| Figura 33- Influência da razão molar Cl: Nd na constante de velocidade de propagação, adaptado de FERREIRA et al. (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas. | 56 |
| Figura 34 - Efeito da razão molar TEA/Nd sobre a conversão do 1,3-butadieno, adaptado de OEHME et al. (1993). Condições: [Nd]= 1.53 mol/L; [BD] = 0.73 mol /L; razão molar Nd(oct) ₃ /Al(Et) ₂ Cl/Al(Et) ₃ = 1/ 2.5/ 40; a reação ocorreu à 60 °C por 2 horas... | 58 |
| Figura 35 - Variação da produtividade com o tipo de alquilalumínio, adaptado de FRAGA et al., (2003). | 59 |
| Figura 36 – Variação do teor de cis com o tipo de alquilalumínio, adaptado de FRAGA et al., (2003)..... | 59 |
| Figura 37 – Variação da massa molecular média do polibutadieno com o tipo de alquilalumínio, adaptado de FRAGA et al. (2003)..... | 62 |
| Figura 38 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a microestrutura do polibutadieno, adaptado de PIRES et al. (2014). Condições: [Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min..... | 66 |
| Figura 39 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a massa molar e sobre a polidispersão, adaptado de PIRES et al. (2014). Condições: [Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min..... | 66 |

| | |
|--|-----|
| Figura 40 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a distribuição de massas molares, adaptado de PIRES et al. (2014). Condições: [Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min..... | 67 |
| Figura 41- Efeito do 1,2-butadieno no tempo de indução na reação do 1,3-butadieno. Figura apresentada no trabalho de DUCK et al. (1971). Condições: 1,3-BD/hexano (massa) = 0,2; BuLi=0,09 phm; NiDIPS:BF ₃ :Et ₂ O:LiBu = 0,1:1:1; Temperatura= 32 °C. | 74 |
| Figura 42 – Imagens do catalisador de Nd (à esquerda); e do catalisador misto com 15% Ti (à direita)..... | 85 |
| Figura 43 - Molécula de versatato de neodímio utilizada nas simulações. | 87 |
| Figura 44 - Simulação do RMN de ¹ H da molécula de VNd utilizando o software MNova® da Mestrelab. | 87 |
| Figura 45- Espectros simulados do RMN de ¹ H da mistura NdV, DIBAH e hexano... 88 | 88 |
| Figura 46 - Espectros simulados de RMN de ¹ H da mistura NdV, DIBAH, CTB e hexano..... | 89 |
| Figura 47 - Espectros simulados de RMN de ¹ H da mistura NdV, DIBAH, CTB e hexano..... | 90 |
| Figura 48- Espectro de RMN de ¹ H do hexano (NMR MNova®)..... | 92 |
| Figura 49 - Espectro de RMN de ¹ H do DIBAH (NMR-MNova®). | 92 |
| Figura 50 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, C ₆ D ₆) do cloreto de terc-butila (CTB). | 93 |
| Figura 51 – Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, C ₆ D ₆) da solução de 1M do hidreto de di-isobutilalumínio em hexano. | 94 |
| Figura 52- Espectro de RMN de ¹ H (500 MHz, C ₆ D ₆)do Versatato de Neodímio em hexano..... | 95 |
| Figura 53 – Espectros de RMN de ¹ H (500 MHz, C ₆ D ₆) do catalisador padrão (100% Nd) e de catalisadores contendo 5 e 25% de Ti..... | 97 |
| Figura 54 - Análise do deslocamento para absorções em ~0,37 ppm. | 98 |
| Figura 55 – Análise do deslocamento para os picos em ~0,26 ppm. | 98 |
| Figura 56 - Aumento da intensidade dos picos em ~0,26 ppm. | 99 |
| Figura 57 - Análise do deslocamento em 1,44 ppm. | 99 |
| Figura 58 - Análise da variação da intensidade do pico de absorção em ~1,44 ppm... 100 | 100 |
| Figura 59 – Análise para os deslocamentos químicos entre 1,7 -1,9 ppm. | 100 |
| Figura 60 – Análise dos deslocamentos químicos entre 2,0 - 2,5 ppm. | 101 |
| Figura 61 – Espectros de RMN de ¹ H (500 MHz, C ₆ D ₆) comparativo do catalisador padrão com os catalisadores de 5 e 25% de Ti no intervalo de 0,5 -1,5 ppm..... | 102 |
| Figura 62 - Mudança da intensidade dos picos relativos aos grupos metilenicos. | 103 |
| Figura 63 - Aumento da intensidade dos picos referentes aos assinalamentos -OH e -OR..... | 103 |
| Figura 64 – Espectros de RMN de ¹ H(500 MHz, C ₆ D ₆) comparativo do catalisador padrão com os catalisadores de 5 e 25% de Ti no intervalo de 3,0 -4,0 ppm..... | 104 |
| Figura 65 - Comparativo das intensidades dos picos entre 3,48 - 3,51 referentes ao deslocamento de grupos M-Cl. | 104 |
| Figura 66 – Espectro de RMN de ¹³ C (125 MHz, C ₆ D ₆) do NdV em hexano. | 106 |
| Figura 67 - Espectro de RMN de ¹³ C (125 MHz, C ₆ D ₆) do DIBAH em hexano. | 107 |
| Figura 68 - Espectro de RMN de ¹³ C (125 MHz, C ₆ D ₆) do cloreto de terc-butila puro. | 108 |
| Figura 69 - Espectro de RMN de ¹³ C (125 MHz, C ₆ D ₆) do catalisador padrão em hexano..... | 109 |

| | |
|--|-----|
| Figura 70 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, C_6D_6) do catalisador contendo 5% Ti em hexano..... | 110 |
| Figura 71 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, C_6D_6) do catalisador contendo 25% Ti em hexano..... | 111 |
| Figura 72- Espectro de absorção UV-Vis do hexanoato de Neodímio (III) em 1-pentanol realizado em temperatura ambiente, adaptado de BINNEMANS et al. (2000). | 112 |
| Figura 73-Absorção de UV-vis de ND, NDA e NDAC de (KWAG; LEE; KIM, 2001). | 114 |
| Figura 74- Espectro de MALDI TOF de duas estruturas que representam oligômeros de neodímio (KWAG, 2002). | 114 |
| Figura 75 - MALDI TOF da estrutura monomérica de neodímio obtida por KWAG (2002). | 115 |
| Figura 76 - Espectro de absorção de UV-Vis para o NdV3 e NdV4 (KWAG et al., 2005). | 115 |
| Figura 77 - Espectro de absorção de UV-Vis do versatato de Nd. | 116 |
| Figura 78 - Espectro UV do catalisador padrão ampliado e seus respectivos picos de absorção. | 117 |
| Figura 79 - Triplicata das absorções do catalisador com 15% de Ti, entre 450 e 700 nm.. | 118 |
| Figura 80 - Espectro de absorção do catalisador 15% de Ti, 725 e 950 nm..... | 118 |
| Figura 81 - Representação esquemática da unidade reacional. | 123 |
| Figura 82- Representação do reator de 1 L utilizado na reação de polimerização do 1,3-butadieno. | 124 |
| Figura 83 - Representação do interior do reator, assim como das balas de inserção dos reagentes. | 125 |
| Figura 84 – Representação frontal do ciclopentano. | 131 |
| Figura 85 – Representação lateral do ciclopentano, evidenciando sua estrutura típica de envelope..... | 131 |
| Figura 86 - Representação frontal do ciclohexano visto. | 131 |
| Figura 87 – Representação lateral do ciclohexano na forma conhecida de canoa. | 131 |
| Figura 88- Queda da pressão normalizada em relação ao tempo de reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclopentano como solvente em diversos teores de catalisador..... | 139 |
| Figura 89-Comportamento da temperatura no reator durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclopentano como solvente com diferentes teores de catalisador. | 140 |
| <i>Figura 90- Queda da pressão normalizada em relação ao tempo de reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclohexano como solvente e diversos teores de catalisador</i> | 141 |
| Figura 91- Comportamento da temperatura de reação durante a polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclohexano como solvente e diferentes teores de catalisador.... | 142 |
| Figura 92- Conversão de 1,3-butadieno para diversos teores de fenilacetileno. | 144 |
| Figura 93 - Queda da pressão normalizada no decorrer da polimerização do 1,3-butadieno na presença do contaminante fenilacetileno em diversos teores. | 144 |
| Figura 94 - Evoluçãoda temperatura da reação durante o decorrer da polimerização do 1,3-butadieno na presença de diversos teores de fenilacetileno. | 146 |
| Figura 95 - Relação entre razão de alimentação do contaminante e a inibição..... | 147 |
| Figura 96 - Conversão do monômero a 70 °C, com teor de sólidos de 9% e concentração de catalisador de 1 mmol Nd/100 g de 1,3-Butadieno. | 153 |

| | |
|--|-----|
| Figura 97 - Comportamento da temperatura durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisadores com idades de 0, 30 e 60 dias de envelhecimento, para diferentes temperaturas | 155 |
| Figura 98 - Decaimento da pressão durante a polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisadores com idades de 0, 30 e 60 dias de envelhecimento, para diferentes temperaturas..... | 156 |
| Figura 99 - Valores obtidos experimentalmente versus valores preditos pelo modelo para a conversão. | 158 |
| Figura 100- Valores experimentais versus valores preditos para os teores de cis.Analise da Distribuição de Massas Molares | 160 |
| Figura 101- Valores de massas molar (Mw) experimental versus preditas..... | 163 |
| Figura 102- Efeitos do envelhecimento catalítico e da temperatura nas massas molares médias para o tempo reacional de 40 min. | 165 |
| Figura 103 - Efeitos do envelhecimento catalítico e da temperatura nas massas molares medias para o tempo reacional de 120 min. | 165 |
| Figura 104 - Distribuição de massas molares dos polibutadienos produzidos a 60°C. | 166 |
| Figura 105 - Distribuição das massas molares dos polibutadienos produzidos à 80°C. | 167 |
| Figura 106 - Distribuição da massa molar do polibutadieno produzido com tempos de reação superiores a 80 min. | 168 |
| Figura 107- Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico de conversão. | 174 |
| Figura 108 - Queda da pressão nas reações conduzidas com o catalisador misto com 5% Ti a diferentes temperaturas. | 175 |
| Figura 109 - Comportamento da temperatura de reação quando utilizado catalisador misto com 5% Ti a diferentes temperaturas iniciais..... | 175 |
| Figura 110 - Queda da pressão nas reações conduzidas com o catalisador misto com 15% Ti para diferentes temperaturas. | 176 |
| Figura 111 - Comportamento da temperatura da reação quando utilizado catalisador misto com 15% Ti a diferentes temperaturas iniciais..... | 176 |
| Figura 112 – Queda da pressão nas reações conduzidas como catalisador misto com 25% Ti a diferentes temperaturas. | 177 |
| Figura 113 - Comportamento da temperatura de reação quando utilizado o catalisador misto com 25% Ti a diferentes temperaturas iniciais..... | 178 |
| Figura 114 – Comparação de queda da pressão durante a reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti a 60°C. | 179 |
| Figura 115 – Perfis da temperatura de reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti e iniciadas a 60°C. | 179 |
| Figura 116 - Comparação da queda da pressão durante a reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti a 70 °C. | 180 |
| Figura 117 – Perfis da temperatura de reação utilizando catalisadores com diferentes teores de T e iniciadas a 70°C. | 181 |
| Figura 118 - Comparação do queda de pressão durante a reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti a 80 °C. | 182 |
| Figura 119 - perfil da temperatura durante a reação à 80°C utilizando catalisadores com diferentes teores de Ti..... | 182 |
| Figura 120 - Massa molar em função da conversão para polibutadienos produzidos com catalisadores com diferentes teores de Ti. | 184 |
| Figura 121 - Massas molares em função do teor de Ti no catalisador. | 185 |
| Figura 122 - Massas molares médias em função do teor de Ti no catalisador..... | 185 |

| | |
|---|-----|
| Figura 123- Valores de Mn parareações conduzidas com catalisadores mistos com diversos teores de Ti e a diferentes temperaturas de reação..... | 186 |
| Figura 124 - Variação de temperatura no interior do catalisador no pico de valor máximo durante a reação e o tempo em que ocorreram. | 188 |
| Figura 125 - Distribuição de massas molares dos polibutadienos produzidos com catalisador misto contendo 5% Ti a diferentes temperaturas. | 189 |
| Figura 126- Massas molares médias e polidispersão do polibutadieno produzido com o catalisador misto contendo 5% de Ti nas várias temperaturas analisadas..... | 189 |
| Figura 127 - Distribuições das massas molares dos polibutadienos produzidos com catalisador misto contendo 15% Ti a diferentes temperaturas. | 190 |
| Figura 128 - Massas molares médias e polidispersão para o catalisador misto contendo 15% de Ti nas temperaturas iniciais analisadas..... | 191 |
| Figura 129 - Distribuições de massas molares dos polibutadienos produzidos com catalisador misto contendo 25% Ti em diferentes temperaturas. | 192 |
| Figura 130 - Massas molares médias e polidispersão para o catalisador misto contendo 15% de Ti nas temperaturas iniciadas analisadas. | 192 |
| Figura 131 – Distribuições de massas molares de polibutadienos produzidos por catalisadores mistos contendo diferentes teores de Ti a 60 °C. | 193 |
| Figura 132 – Massas molares médias e polidispersão dos polibutadienos produzidos a 60 °C com catalisadores misto contendo teores de Ti distintos | 194 |
| Figura 133 - Distribuições de massas molares dos polibutadienos produzidos por diferentes teores de Ti a 70 °C. | 194 |
| Figura 134 – Massas molares médias e polidispersão dos polibutadienos produzidos a 70 °C com catalisadores mistos contendo teores de Ti distintos..... | 195 |
| Figura 135 – Distribuições de massas molares médias dos polibutadienos produzidos com catalisadores mistos contendo diferentes teores de Ti a 80 °C..... | 195 |
| Figura 136 – Massas molares médias polidispersão dos polibutadienos produzidos a 70 °C com catalisadores mistos contendo teores de Ti distintos..... | 196 |
| Figura 137 - Valores de cis observados experimentalmente versus os valores preditos pelo modelo empírico proposto. | 198 |
| Figura 138 – Análise de RPA para polibutadienos obtidos em diferentes temperaturas de reação com catalisador misto contendo 5% Ti. | 202 |
| Figura 139- Módulo elástico G' de polibutadienos produzidos com o catalisador misto contendo 5% de Ti em diferentes temperaturas..... | 202 |
| Figura 140 - Módulo viscoso G'' da resina sintetizada utilizando o catalisador com teor de 5% Ti em diferentes temperaturas | 203 |
| Figura 141 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores com 5% de teor de Ti em diferentes temperaturas (G' : ▲; G'' : ●). | 204 |
| Figura 142 - Análise de RPA para polibutadienos obtidos em diferentes temperaturas de reação com catalisador 15% Ti. | 205 |
| Figura 143- Módulo elástico G' do polibutadieno produzido utilizando o catalisador misto contendo 15% de Ti em diferentes temperaturas..... | 206 |
| Figura 144 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores com 15% de teor de Ti em diferentes temperaturas (G' : ▲; G'' : ●). | 208 |
| Figura 145 - Análise de RPA para polibutadienos obtidos em diferentes temperaturas de reação com catalisador misto contendo 25% Ti. | 209 |
| Figura 146 - Módulo elástico G' de polibutadienos produzidos utilizando o catalisador misto contendo 25% Ti em diferentes temperaturas. | 209 |

| | |
|--|-----|
| Figura 147 - Módulo viscoso G'' de polibutadienos produzidos utilizando catalisador misto contendo de 25% Ti em diferentes temperaturas..... | 210 |
| Figura 148 - Frequências de equivalencia de G' e G'' para diferentes teores de Ti e temperatura..... | 210 |
| Figura 149 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores mistos contendo 25% de teor de Ti em diferentes temperaturas (G' : ▲; G'' : ●)..... | 211 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1-especificação característica do 1,3-butadieno produzido pelo processo BASF (PERRONE; SILVA FILHO, 2013)..... | 10 |
| Tabela 2 - Características dos vários isômeros do polibutadieno. (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005a; TAKAHASHI; DINIZ, 2002; WAKE et al. 1983). | 11 |
| Tabela 3 - Estrutura Molecular dos Principais Polibutadienos..... | 12 |
| Tabela 4- Principais usos dos diversos tipos de polibutadieno. Adaptado de NUNES; COUTINHO; MELLO, (2005)..... | 13 |
| Tabela 5 - Esquema Cinético para a polimerização de 1,3-butadieno com catalisador de NdC ₃ . Adaptado por FERREIRA JUNIOR, (2009) de IOVU et al., (1999).. | 18 |
| Tabela 6 -Sistemas catalíticos à base de lantanídeos. Adaptado de MARTINS e ISOLANI (2005) e MELLO (2007). | 24 |
| Tabela 7- Comparação entre as características dos íons de lantanídeos e os íons de outros metais de transição. Adaptado de MARTINS; ISOLANI, (2005) e MELLO et al., (2007)..... | 25 |
| Tabela 8 - Sistemas catalíticos à base de metais de transição (orbitais d) utilizados da obtenção de polibutadieno 1,4-cis e 1,4-trans, adaptado de NUNES; COUTINHO; MELLO, (2005a)..... | 27 |
| Tabela 9- Microestrutura de polibutadienos preparados com catalisadores à base de diferentes lanatanídeos, adaptado de PROSS et al. (1993). | 28 |
| Tabela 10- Composição típica do polibutadieno obtido com diferentes sistemas catalíticos (DUTIA, 2004). | 29 |
| Tabela 11 - Variação da constante de velocidade de propagação K _p em relação ao lantanídeo utilizado no sistema catalítico, adaptado de MONAKOV; MARINA; SABIROV (1994). | 29 |
| Tabela 12- Efeito da razão molar Co/Nd na conversão do 1,3-butadieno, adaptado da de CHATARSA et al. (2015a). | 33 |
| Tabela 13-Efeito da razão molar Co/Nd, TEAL/Nd e DEAC/Nd na microestrutura e a massa molar média, adaptado de CHATARSA et al. (2015a). | 34 |
| Tabela 14- Microestruturas, T _g e teor de gel em sistemas catalíticos mistos | 34 |
| Tabela 15-A influência da ordem de adição na microestrutura, massa molar e conversão do polibutadieno produzido, utilizando o sistema catalítico 4NdV ₃ /EASC/DIBAH, adaptado de QUIRK et al.(2000)..... | 36 |
| Tabela 16 - Influência da temperatura de envelhecimento na microestrutura do polibutadieno, adaptado de MELLO; COUTINHO (2008a)..... | 37 |
| Tabela 17- Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de reação de polimerização do 1,3-butadieno, a microestrutura, a massa molar média e o índice de polidispersão, adaptado de CHATARSA et al. (2015a). | 43 |
| Tabela 18 - Efeito da concentração do monômero sobre a conversão de 1,3-butadieno, microestrutura, massa molar média e índice de polidispersão, adaptado de CHATARSA et al. (2015a). | 44 |
| Tabela 19 - Influência dos solventes sobre o desempenho da polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de WILSON (1996). | 45 |
| Tabela 20- Influência da natureza do solvente sobre a microestrutura do polibutadieno. Adaptado de MELLO et al. (2004c)..... | 46 |
| Tabela 21 Influência do solvente sobre a massa molar média e o índice de polidispersão (IP), adaptado de MELLO et al. (2004c)..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Tabela 22- Efeito da razão (w/w) do tolueno/ciclohexano sobre a conversão da reação de polimerização do 1,3-butadieno, a microestrutura, a massa molar média e o índice de polidispersão. (Adaptado de CHARTASA et al. (2015b). | 47 |
| Tabela 23 - Conversão e massa molar do polibutadieno produzido com o sistema catalítico NdV3/EASC/DIBAH, adaptado de QUIRK et al. (2000). | 48 |
| Tabela 24 - Influência da razão molar Cl/Nd na massa molar média e índice de polidispersão, adaptado de PIRES et al., (2014). | 50 |
| Tabela 25 - Efeito dos doadores de elétrons na reação de polimerização de 1,3-butadieno utilizando o catalisador Nd(OiPr) ₃ /Al(iBu) ₂ H/sistemas clorados, adaptado de WANG et al. (2013). | 52 |
| Tabela 26 – Influência do agente de halogenação e da razão molar Cl:Nd sobre a massa molar (M _n e M _w) do polibutadieno, adaptado de FERREIRA et al. (2009). | 55 |
| Tabela 27 - Influência da razão molar Nd:DIBAH sobre a conversão, microestrutura e massas molares médias do polibutadieno produzido, utilizando como sistema catalítico NdV3/EASC/DIBAH, adaptado de QUIRK et al., (2000). | 57 |
| Tabela 28 - Desempenho do cocatalisador na polimerização do 1,3-butadieno e as características do polímero produzido (WILSON, 1996). | 60 |
| Tabela 29 - Influência da razão Al/Nd sobre a microestrutura, adaptado de FRAGA et al. (2003). | 61 |
| Tabela 30 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a massa molar média e a polidispersão do polibutadieno, adaptado de Fraga et al. (2003). | 62 |
| Tabela 31 – Efeito dos cocatalisadores sobre a polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de WANG et al. (2013). C | 63 |
| Tabela 32 - Variáveis independentes usadas para o estudo de polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de MAITI et al. (2014). | 63 |
| Tabela 33- Características dos polibutadienos obtidos com a adição de THF ao solvente de polimerização, adaptado de ROCHA et al. (2005). | 68 |
| Tabela 34 - Características dos polibutadienos obtidos com a adição de THF apenas no solvente do catalisador, adaptado de ROCHA et al. (2005). | 69 |
| Tabela 35 - Características dos polibutadienos obtidos com a adição de TMEDA no meio de reação, adaptado de ROCHA et al. (2005) | 70 |
| Tabela 36 - Características dos polibutadienos obtidos com a adição de TMEDA aos meios de prepare do catalisador e da polimerização, adaptado de ROCHA et al. (2005). | 71 |
| Tabela 37- Influência do teor de água (água contida no solvente e na solução de neodímio, determinada por titulação de Karl Fisher). O valor total de água corresponde à água do solvente e da solução catalítica adicionada, adaptado de QUIRK, et al. (2000). | 72 |
| Tabela 38- Influência do teor do excesso de ácido versático (O excesso de ácido versático corresponde ao montante presente em excesso na estequiometria ([ácido versático]/[Nd]=3). Adaptado de (QUIRK, et al., 2000). | 72 |
| Tabela 39- Efeito do 1,2 butadieno na reação de polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de DUCK, et al. (1971). | 73 |
| Tabela 40 - Influência do TEAL no sistema catalítico, tabela comparative, adaptado de DUCK et al. (1971). | 74 |
| Tabela 41 - Influencia do metilacetileno na reação de polimerização do 1,3-butadieno. Adaptado de (DUCK, et al., 1971). | 75 |
| Tabela 42 - Efeito do nitrometano na reação de polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de DUCK, et al. (1971). | 76 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 43 - Efeito da presença do Nitroetano e Nitropropano na conversão e na viscosidade do polibutadieno produzido. Adaptado de (DUCK, et al., 1971). | 77 |
| Tabela 44- Relação entre números de mols de hexano, para cada mol da espécie analisada nas respectivas soluções de preparo do catalisador. | 91 |
| Tabela 45 - Análise dos picos de absorbância de ¹ H-RMN dos espectros analisados (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006). | 91 |
| Tabela 46- Assinalamentos propostos para os deslocamentos químicos nos observados espectros de RMN de ¹³ C (125 MHz, C ₆ D ₆) analisados (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006). | 105 |
| Tabela 47 - Valores referentes às absorções dos compostos de Nd. | 117 |
| Tabela 48 - Características de hidrocarbonetos usados como solventes em reações de polimerização..... | 130 |
| Tabela 49 – Volume molar (v) e o parâmetro de solubilidade (δ) para os solventes analisados (BLANKS, R.; PRAUZNITZ, 1964). | 132 |
| Tabela 50 - Parâmetros de solubilidade (δ) dos solventes e do polibutadienos. | 132 |
| Tabela 51 - Conversão de monômero para reações conduzidas com solventes distintos | 134 |
| Tabela 52- valores de massa molar para diferentes solventes. | 135 |
| Tabela 53 - Microestrutura dos produtos formados em meios reacionais contendo solventes distintos..... | 136 |
| Tabela 54 - Viscosidade Mooney dos polibutadienos produzidos em meios reacionais contendo diferentes solventes. | 136 |
| Tabela 55 - Comportamento da reação de polimerização do 1,3-butadieno em ciclopentano para diversos teores de catalisador. | 138 |
| Tabela 56 -Análise do comportamento da reação de polimerização do 1,3-butadieno em ciclohexano para diversos teores de catalisador. Análise do tempo de indução, taxa e conversão | 140 |
| Tabela 57 - Conversão da polimerização de 1,3-butadieno para diferentes teores de contaminação de fenilacetileno. | 145 |
| Tabela 58 - Valores da razão de alimentação, conversão e inibição. | 147 |
| Tabela 59 - Massas molares medias e índices de polidispersão do polibutadieno produzido na presença de diferentes teores de fenilacetileno..... | 148 |
| Tabela 60 - Microestrutura do polibutadieno produzido na presença de diferentes teores de fenilacetileno..... | 149 |
| Tabela 61 - Planejamento experimental usado para análise dos efeitos parâmetros reacionais sobre o andamento da reação e propriedades do produto final. | 152 |
| Tabela 62 – Rendimento da reação, valor de máxima temperatura e o tempo em que as máximas temperaturas ocorrem na reação de polimerização. | 154 |
| Tabela 63 - Parâmetros estimados pelo modelo para a conversão do monômero. | 157 |
| Tabela 64 - Estereorregularidade dos polibutadienos produzidos sob diferentes condições. | 159 |
| Tabela 65- Valores dos parâmetros estimados para o modelo empírico de cis. | 160 |
| Tabela 66 - Massas molares médias dos polibutadienos produzidos sob diferentes condições. | 162 |
| Tabela 67 - Valores dos parâmetros estimados pelo modelo empírico para Mw. | 163 |
| Tabela 68- Planejamento Experimental para catalisadores mistos de Nd-Ti | 171 |
| Tabela 69 - Conversão, taxas e máximos de temperatura de reação e tempo de ocorrência dos máximos nas polimerizações do 1,3-butadieno na presença de diferentes teores de Ti no catalisador misto de Nd/Ti..... | 172 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 70 - Parâmetros estimados à partir do modelo para a conversão do monômero. | 173 |
| Tabela 71 - Massas molares médias e índices de polidispersão dos polibutadienos produzidos a diferentes valores de temperatura e com catalisadores mistos com distintos teores de Ti. | 183 |
| Tabela 72 - Microestruturas dos polibutadienos produzidos em diferentes temperaturas com catalisadores mistos de Ti. | 197 |
| Tabela 73- Parâmetros do modelo empírico para teor cis de polibutadienos produzidos com catalisadores mistos. | 198 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| Siglas | Significado |
|------------------|--|
| (iBu) | isobutil |
| (OiPr) | isopropóxido |
| ABS | acrilonitrila butadieno estireno |
| Al | alumínio |
| ATR | reflectância difusa |
| BD | 1,3butadieno |
| BR | butadiene rubber (polibutadieno) |
| Bu | butil |
| CAS | chemical abstracts service |
| Cd | cádmio |
| Ce | cério |
| Cl | cloro |
| Co | cobalto |
| CTB | cloreto de terc-butila |
| DEAC | cloreto de dietilalumínio |
| DIBAH | hidreto de di-isobutilalumínio |
| DIPS | diisopropilsalicilato |
| Dy | disprósio |
| EASC | sesquicloreto de etilalumínio |
| Er | érbio |
| Et | etil |
| FCC | craqueamento catalítico fluidizado |
| FTIR | infravermelho por transformada de Fourier |
| Gd | gadolínio |
| GPC | gas permeation chromatography (cromatografia de permeação em gel) |
| H ₂ O | água |
| Ho | hólmio |
| i- | iso |

| | |
|-------------------|---|
| IP/PDI | índice de polidispersão (Mw/Mn) |
| La | lantânio |
| Li | lítio |
| 1 M | 1 Molar (mol/L) |
| MALDI TOF | Espectroscopia |
| MAO/MMAO | metilaluminoxano |
| Me, Mt | metal |
| MeNO ₂ | nitrometano |
| Mn | Massa molar média aritmética |
| MSR | taxa de relaxação |
| Mw | massa molar média ponderal |
| N | nitrogênio |
| Nd | neodímio |
| ND | neodecanoato |
| NDA | neodecanoato+organoalumínio |
| NDAC | NDA + agente clorador |
| NdV/VNd/NdV3/N | |
| dV4 | versatato de Nedímio |
| Ni | níquel |
| NR | Natural Rubber (borracha natural) |
| phm | parte por milhão |
| PIP | poli(cis-1,4-isopreno) |
| Pr | praseodímio |
| R | radical |
| RMN | ressonância magnética nuclear |
| RPA | Rubber Process Analysis (análise do processamento da borracha) |
| SBR | styrene butadiene - Rubber (copolímero de estireno- butadieno) |
| SBS | styrene-butadiene-styrene (copolímero de estireno- butadieno-estireno) |
| Tb | térbio |
| TEAL/TEA | trietilalumínio |

| | |
|-------------------|--|
| Tg | temperatura de transição vítrea |
| THF | tetrahidrofurano |
| Ti | titânio |
| TIBA | triisobutilalumínio |
| TIBAO | triisobutilaluminóxano |
| TiCl ₄ | cloreto de terc-butila |
| Tm | temperatura de fusão |
| TMEDA | tetrametiletilnodiamina |
| TMS | tetrametilsilano |
| UV-Vis | ultravioleta visível |
| V | vanádio |
| X30% | tempo necessário para que o torque diminua em 30%. |
| XANES | X-ray absorption fine structure |
| XAS | X-ray absorption spectroscopy |

1 INTRODUÇÃO

A indústria da borracha sintética teve seu início em 1930. Em 1962 a demanda por borracha sintética ultrapassou a da borracha natural (NR), tornando-se essencial na produção de pneus de alto desempenho. Em relação à vedação, isolamento e outros setores, a borracha sintética desempenha um papel insubstituível (SYNTHETIC RUBBER: FAREWELL GOLDEN PERIOD INTO THE NEW NORMAL, 2016).

A borracha foi por décadas parte integral e indispensável no setor industrial. A produção de borracha sintética em 2016 foi de aproximadamente 15 milhões de toneladas métricas (INTERNATIONAL RUBBER STUDY GROUP, 2017). No mercado, a SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*) é o elastômero mais importante, sendo processados mais de 5,4 milhões de toneladas métricas em 2012. Em segundo lugar, está a BR (*Butadiene Rubber*) que representa 25% do volume global de borracha produzida. Estima-se que até 2020 as receitas neste mercado atingirão aproximadamente US\$ 56 bilhões (RUBBER WORLD, 2013). A Ásia e a região do Pacífico consomem praticamente a metade da produção global de borracha, seguido pela América do Norte e a Europa (RUBBER WORLD, 2013). Em 2014, aproximadamente 60% da produção mundial de polibutadienos foi direcionada para a indústria de pneus (CERESANA, 2016). Foi estimado que o crescimento da demanda global por elastômeros, e do polibutadieno em particular, será aproximadamente 3% até 2022 (CERESANA, 2016).

Sabendo da tendência de crescimento da demanda do mercado de pneumáticos e que o desempenho dos pneus depende da qualidade dos materiais empregados é crucial que as borrachas utilizadas sejam resilientes, tenham resistência a abrasão, elasticidade e baixa transição vítrea, características que o polibutadieno de alto *cis* possui (PIRES et al., 2006a). Estas propriedades mecânicas estão diretamente ligadas à segurança durante a frenagem, economia e durabilidade do pneu. A resistência à rolagem é responsável por 20 a 30% do consumo de combustível (PETERSEN, 2016) e a cada 10% que o valor desta propriedade é reduzido ocorre a economia de 1 a 2% de combustível, ou seja, redução da emissão de gases de poluentes e economia de recursos (DANG, 2011). No entanto, as propriedades mecânicas são limitadas ao princípio do triângulo mágico (Figura 1), em que melhorias na resistência à rolagem podem afetar negativamente a aderência e abrasão (TULLO, 2009), que estão diretamente ligadas à segurança na frenagem em pista úmida

e na durabilidade do pneu (Figura 2). Logo, busca-se maneiras de melhorar as propriedades dos pneus de forma a não piorar as demais, saindo do princípio deste triângulo.

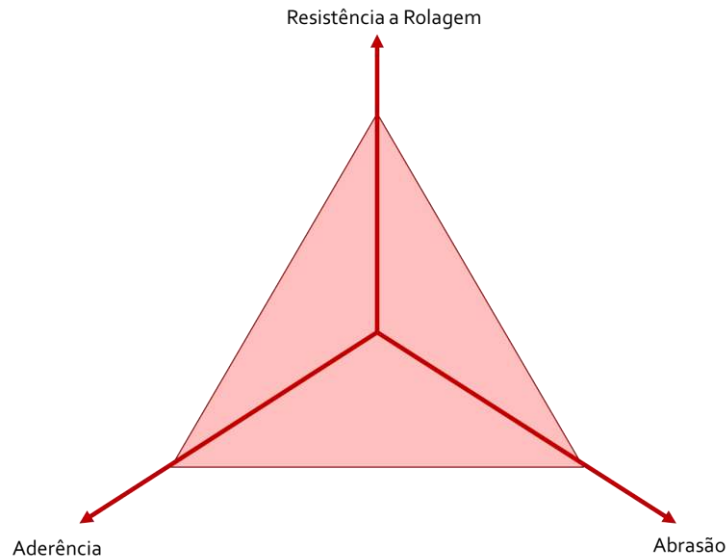


Figura 1 - Representação do triângulo mágico.

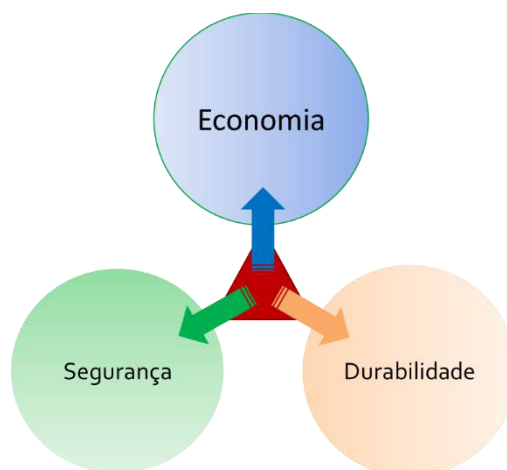


Figura 2 - Fatores inerentes às propriedades mecânicas do triângulo mágico.

Na Figura 3 são apresentados selos de eficiência exigidos em diferentes regiões do mundo, podendo o consumidor verificar a qualidade do pneu a ser adquirido em relação ao consumo de combustível, capacidade de frenagem, geração de ruídos e durabilidade.

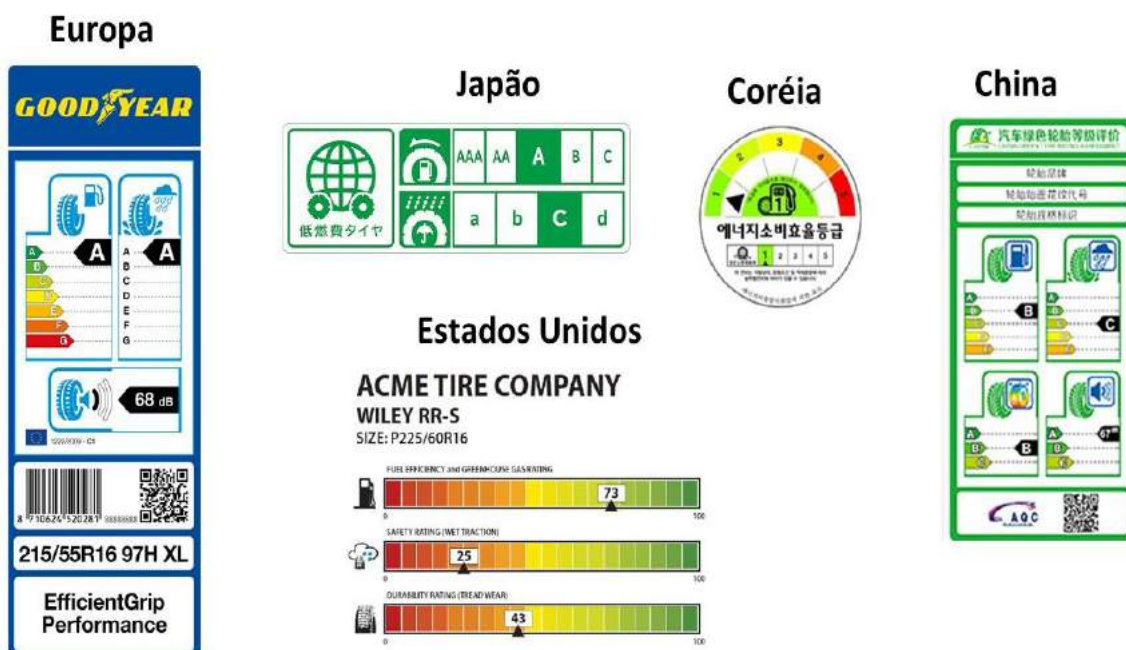


Figura 3 - Selos de eficiência dos pneus em diferentes regiões.

Na produção de polibutadieno os catalisadores mais estudados e desenvolvidos são formulados à base de cobalto, níquel, titânio e neodímio. Cada um destes complexos pode produzir elastômeros com diferentes características, por exemplo, o cobalto produz polibutadienos com cadeia ramificada, enquanto o neodímio produz polímeros essencialmente lineares (DUTIA, 2004; MARINA *et al.*, 1991; NUNES).

Os complexos metálicos à base de neodímio são os mais utilizados para a produção de elastômeros de butadieno, por apresentarem alta atividade catalítica e permitirem a produção de polímeros com alto teor de *cis*. Esses catalisadores apresentam grandes vantagens em relação a outros sistemas catalíticos, tanto em relação às produtividades obtidas como em relação à qualidade da borracha formada (FERREIRA JUNIOR, 2009; MELLO *et al.*, 2004a) No entanto, a linearidade do polibutadieno proveniente do catalisador de neodímio dificulta na processabilidade do material, necessitando de mais tempo e energia ((MELLO *et al.*, 2004a), sendo de interesse comercial a busca de um catalisador ou da mudança da estrutura catalítica do complexo de neodímio de forma a produzir polibutadienos de alto *cis*, com as propriedades mecânicas que os polibutadienos de neodímio já tem, mas com ramificação.

Pelas razões expostas, propõe-se no presente trabalho o estudo sobre os parâmetros reacionais de produção do polibutadieno de alto *cis* utilizando o catalisador de neodímio de forma a compreender melhor o comportamento reacional quando ocorre variações nas condições reacionais; o desenvolvimento e caracterização de catalisadores mistos de neodímio e titânio (Nd/Ti) afim de modificar seus centros ativos e produzir polibutadienos com melhor processabilidade.

O presente texto está organizado em onze capítulos, incluindo-se esta breve introdução. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, com o objetivo de expor os principais trabalhos da área relacionados à reação de polimerização do 1,3-butadieno. Faz-se em particular a descrição das melhores condições de preparo do catalisador e de condução da reação para obter-se um bom desempenho com catalisadores tipo Ziegler-Natta à base de neodímio. Neste capítulo faz-se a discussão sobre os parâmetros e condições operacionais que permitiram a otimização do estudo. No Capítulo 3, apresentam-se os objetivos principais perseguidos, que justificam a originalidade do trabalho. No Capítulo 4 são apresentadas a metodologia de preparo e as técnicas de caracterização dos catalisadores utilizados neste trabalho. No Capítulo 5 é feita a descrição da unidade experimental e das metodologias aplicadas à reação. No Capítulo 6 estudam-se reações conduzidas em meios de diferentes solubilidades, mostrando-se como diferentes solventes podem afetar a conversão, as massas molares médias, a isomeria e a reologia da resina produzida. No Capítulo 7 é apresentado um estudo sobre a contaminação da reação com Fenilacetileno, verificando-se o impacto causado pelo contaminante na produção e nas características do polibutadieno. No Capítulo 8 é apresentado um estudo dos efeitos causados por parâmetros reacionais, e como o envelhecimento do composto catalítico de Nd, temperatura e tempo de reação afetam a produção e as características estruturais do polibutadieno produzido. No Capítulo 9 esra descrito o estudo da reação de polimerização com catalisador de Ti/Nd em diferentes temperaturas e concentrações de Ti, sendo avaliadas as mudanças observadas no meio reacional e nas características reológicas das resinas sintetizadas. No Capítulo 10 estão apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para estudos que possam dar continuidade a esta tese. Finalmente, no Capítulo 11, encontram-se as referências bibliográficas.

Esse trabalho foi conduzido no EngePol (Laboratório de Engenharia de Polímeros) e no NUCAT (Núcleo de Catálise) do PEQ (Programa de Engenharia

Química) da COPPE (Instituto Alberto Luiz de Coimbra de Pós-Graduação em Engenharia) da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro). As caracterizações dos catalisadores foram conduzidas no LABRMN (Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear) do IQ (Instituto de Química) e no Engepol da UFRJ. As caracterizações dos elastômeros sintetizados foram conduzidos na ARLANXEO Brasil S.A. Análises de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) foram também caracterizadas no IMA (Instituto de Macromoléculas) da UFRJ.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Um Pouco de História

O termo "borracha" descreve um grupo de materiais que apresentam alta elasticidade, que podem ser esticados sem quebrar, retornando ao formato original. Devido à elevada elasticidade, estes materiais encontraram uma vasta gama de aplicações, sendo a aplicação mais conhecida é a produção de pneus. A elasticidade é devida às propriedades moleculares da borracha, que apresentam cadeias longas e flexíveis, podendo ser de origem natural ou sintética (JONES; ALLEN, 1992).

A história da borracha mostra que, antes de Cristovão Colombo descobrir a América, nativos do México e da Índia Ocidental realizavam jogos com bolas de borracha crua, que usavam também para vestuário à prova de água e como solado para as sandálias (ROBERTS, 1952). No entanto, o uso da borracha manteve-se estagnado por muito tempo.

A borracha natural é uma matéria-prima importante, sendo estratégica para fabricação de uma ampla variedade de produtos industriais. Existem pelo menos 2.500 espécies diferentes de plantas produtoras de látex; no entanto, apenas *Hevea brasiliensis* (seringueira brasileira) é uma fonte comercial (PUSKAS; CHIANG; BRAKAKATY, 2014). Sabe-se que o poli(*cis*-1,4-isopreno) (PIP) é o principal componente da borracha natural (NR) da *Hevea brasiliensis*. No entanto, NR também é composto por várias outras substâncias orgânicas, tais como proteínas, lipídios, hidratos de carbono e outros compostos inorgânicos (ALLEN; BLOOMFIELD, 1963). PIP's sintéticos apresentam propriedades inferiores, quando comparados com borracha natural.

A compreensão da química através do processo biossintético é a chave para encontrar um possível substituto sintético da borracha natural (PUSKAS; CHIANG; BRAKAKATY, 2014). Por isso, em 1820, cientistas iniciaram formalmente estudos experimentais com a borracha natural, sendo que em 1839 Charles Goodyear inventou o processo de vulcanização da borracha. O processo de vulcanização consiste na reação entre a borracha e o enxofre, na presença de calor, deixando o produto mais estável e mais resistente às mudanças de temperatura (ROBERTS, 1952).

O pneumático foi inventado originalmente pelo engenheiro escocês Robert William Thomson em 1846 (JONES; ALLEN, 1992). No entanto, Thomson não obteve sucesso comercial, provavelmente porque não foi persistente o como Goodyear e abandonou a idéia em favor de tiras de borracha maciça para encobrirem as rodas. Aproximadamente 40 anos depois, um outro escocês, chamado de John Boyd Dunlop, um cirurgião veterinário, colocou um tubo de ar numa roda de triciclo e acabou reinventando e patenteando o pneu pneumático convencional, que se tornou o conceito padrão de pneu a partir de 1895, quando a Michelin começou a produção de pneus para carros (JONES; ALLEN, 1992). Em 1904, a baixa aderência dos pneus ao solo fez com que Frank Seiberling, fundador da Goodyear, apresentasse a primeira banda de rodagem com sulcos, resultando num pneu com mais tração. No mesmo ano, a BFGoodrich adicionou fuligem à borracha, deixando-a mais resistente e duradora. Na década de 1930, o pneu preto conferia status ao bem (ROBERTS, 1952).

Os pneumáticos apresentaram grande desenvolvimento em termos de *design* e de composição ao longo dos últimos anos. A principio, o custo do pneu era de \$100 e durava somente 750 km. Já na década de 1920 o custo do pneu teve uma queda para o valor aproximado de \$30 e o tempo de vida já superava 21.000Km (DICKERSON, 1969). Na atualidade, um pneu pode dur até 70.000 Km, dependendo da finalidade do uso, do terreno, dos cuidados e habilidades do condutor.

A redução da produção da borracha natural coincidiu com a Primeira e a Segunda Guerras Mundiais, desencadeando a necessidade da produção de borracha de baixo custo e desenvolvimento de tecnologias para fabricação de borrachas sintéticas, para a manufatura de pneus. Assim, foram desenvolvidas borrachas como a GR-S (Government Rubber-Styrene, 2º Guerra Mundial, EUA), Buna S (1930, Alemanha, cujo nome é associado ao uso de um sal de sódio na copolimerização do butadieno e do estireno), Hycar OS (B. F. Goodrich Chemical Company), todas conhecidas genericamente como SBR, ou seja, copolímeros à base de estireno e butadieno, e a borracha BR (polibutadieno decada de 1910 na Rússia). A borracha sintética pode ser facilmente vulcanizada e hoje pode ser produzida a baixo custo, quando comparada com a borracha natural (ROBERTS, 1952). No entanto, ainda não foi possível desenvolver uma borracha que apresente todas as qualidades da borracha natural, o que ainda torna o uso da borracha natural imprescindível em várias aplicações como na área médica.

Um pouco da história da borracha é sumarizado na sequência de eventos a seguir (JONES; ALLEN, 1992; SKRABEC JR, 2013).

- 1826 – Faraday elucidou a composição química da borracha;
- 1827 - O Brasil iniciou a exportação de borracha natural;
- 1832 - A primeira fábrica de borracha, instalada em Rosburg, Washington, EUA, não obteve êxito devido à baixa qualidade da borracha produzida, por conta do clima frio;
- 1839 - Charles Goodyear fabricou produtos de borracha mais duráveis com a adição de enxofre;
- 1850 - Brinquedos de borracha começaram a ser fabricados;
- 1869 - O pneumático foi inventado;
- 1873 - Iniciaram-se as tentativas de plantar seringueiras fora do Brasil;
- 1870 - Bouchardt realizou a decomposição térmica da borracha, conseguindo obter um componente monomérico, o isopreno, e realizando a polimerização reversa para a obtenção da borracha;
- 1884 – Tilden sintetizou borracha a partir de isopreno obtido de turpentina;
- 1898 – As plantações de seringueiras se desenvolveram na Malásia.
- 1910 – O químico Sergei Vasilyevich Lebedev foi o primeiro a realizar a polimerização do 1,3-butadieno;
- 1926 – Foi desenvolvido o processo de fabricação do 1,3-butadieno a partir do etanol;
- 1928 – Foi desenvolvido o método de produção de polibutadieno utilizando catalisadores de sódio.
- 1930's – A URSS construiu a primeira planta piloto para a produção do 1,3-butadieno, utilizando etanol proveniente das batatas. Foi ainda realizada a polimerização em emulsão da borracha sintética SBR (Styrene-Butadiene Rubber), conhecida como BUNA (I. G. Farbenindustrie, Alemanha);
- 1939 - A Goodrich Corporation obteve sucesso técnico e comercial na produção do polibutadieno;
- 1940 – A URSS produziu 50 mil ton/ano de polibutadieno;
- 1942-1947 – A Rubber Reserve Company, EUA, desenvolveu a GR-S, a SBR americana;

- 1950's – Com o desenvolvimento de novos catalisadores, foi possível obter novas gerações de polibutadieno. Em particular, O EUA iniciaram a produção de polibutadieno. Com a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, a Firestone e a Rubber Company foram os primeiros a produzir polibutadieno de baixo *cis*, utilizando catalisadores de butil-lítio. Goodyear, Goodrich e Rubber Company desenvolveram a borracha de alto *cis*;
- 1973 - Ocorreu a expansão das plantas de polibutadieno no mundo;
- 1987 – A Bayer, atual Arlanxeo, começou a utilizar catalisadores de neodímio (Nd) para produzir polibutadieno de alto *cis*. Mais tarde, a Enichem (1993) e a Petroflex, implantaram a tecnologia.

2.2 O Butadieno

Olefinas leves podem ser produzidas por meio de vários processos nas indústrias petroquímicas e nas refinarias. No mundo, aproximadamente 1 bilhão de toneladas de vários tipos de correntes de hidrocarbonetos são utilizadas para produzir aproximadamente 400 milhões de toneladas de olefinas leves por ano, sendo o restante composto por frações de hidrocarbonetos mais pesados, geralmente na fração de gasolina. Cerca de 60% do volume de carga processada para geração de olefinas advém do processo FCC, craqueamento catalítico em leito fluidizado, nas refinarias de petróleo. Os outros 40% são obtidos por meio de craqueamento térmico de alcanos em unidades de geração de etileno (BENDER, 2014).

O butadieno, classificado genericamente no ambiente industrial como uma olefina (na verdade, um dieno) leve, é a matéria-prima principal para a confecção de uma variedade extensa de borrachas e resinas poliméricas. Por meio deste composto se obtém, dentre muitas outras coisas, a borracha de polibutadieno (BR), um homopolímero. Diversas outras borrachas também são produzidas a partir do monômero butadieno (SBR, SBS, NBR, dentre outras.); no entanto, mais de 50% do butadieno produzido no mundo são utilizados na produção de BR e SBR. Cerca de 12% são utilizados na produção da resina ABS, enquanto 12% são usadas na produção de látex de butadieno e estireno (PERRONE; SILVA FILHO, 2013) .

No universo das olefinas C4, o 1,3-butadieno é um caso peculiar. Este monômero é principalmente utilizado como monômero para produção de vários elastômeros, que são

predominantemente utilizados na indústria de fabricação de pneus e, por isso, o padrão de consumo depende muito da indústria automotiva.

O volume de butadieno produzido é menor que o das outras três olefinas C4. No entanto, enquanto o 1,3-butadieno é utilizado quase que exclusivamente na indústria petroquímica, as outras olefinas C4 são consumidas para o aumento da produção de gasolina (BENDER, 2014).

Apesar de haver processos eficazes para a extração do 1,3-butadieno de mistura física, o 1,3-butadieno é obtido usualmente em colunas de destilação, a partir da separação de correntes leves produzidas em unidades de FCC e de craqueamento térmico de alcanos (PERRONE; SILVA FILHO, 2013). A Tabela 1 apresenta a especificação do 1,3-butadieno produzido pelo sistema BASF.

Tabela 1-especificação característica do 1,3-butadieno produzido pelo processo BASF (PERRONE; SILVA FILHO, 2013).

| Composição | | | |
|---|------------|------|----------|
| 1,3-Butadieno | % em massa | Mín. | 99.7 |
| Butanos e Butenos | % em massa | Máx. | 0.3 |
| 1,2-Butadieno | ppm massa | Máx. | 15 |
| Metilacetileno | ppm massa | Máx. | 5 |
| Etilacetileno | ppm massa | Máx. | 10 |
| Vinilacetileno | ppm massa | Máx. | 10 |
| Total de acetilenos (como buteninos) | ppm massa | Máx. | 25 |
| Hidrocarbonetos C5 | pp massa | Máx. | 50 |
| Compostos Carbonílicos (como acetaldeído) | ppm massa | Máx. | 10 |
| Resíduo não volátil | % Vol. | Máx. | 0,1 |
| Terc-Butil catecol (TBC) | ppm massa | Máx. | 150 |
| Peróxidos | ppm massa | Máx. | 10 |
| Enxofre (como H2S) | ppm massa | Máx. | 5 |
| Dímero de butadieno | ppm massa | Máx. | 100 |
| Solvente | ppm massa | Máx. | 3 |
| Oxigênio | % Vol. | Máx. | 0,3 |
| Alcalinidade a fenolftaleína | - | - | Negativa |

2.3 Polibutadieno

O polibutadieno foi um dos primeiros tipos de elásteros sintéticos desenvolvidos. As aplicações do polibutadieno são diversas, encontrando uso como pneus, bolas de golf, aditivo para modificações das propriedades de outros plásticos (como o aumento da resistência por impacto no poliestireno), cabos, calçados, etc. O amplo uso se deve à variedade de ótimas propriedades mecânicas (boa resistência à abrasão e resiliência) e principalmente à resistência ao rasgo no uso em baixas temperaturas (DUTIA, 2004).

A utilização do polibutadieno de alto *cis* para a produção de pneus é relevante comercialmente e eficiente porque favorece o aprimoramento de muitas propriedades mecânicas, como a maior resistência à abrasão e menor resistência ao rolamento. Isso contribui para economia significativa de combustível e, por consequência, para a redução de emissão de gases poluentes na atmosfera (MELLO, et al. 2004).

Na polimerização do 1,3-butadieno, pode ocorrer a formação de cinco distintas estruturas isoméricas: 1,4- *cis*, 1,4-*trans*, 1,2 - Vinila - atático, 1,2-vinila-sindiotático e 1,2-vinila-isotático. A Tabela 2 e a Tabela 3 apresentam os isômeros característicos do polibutadieno e suas principais características.

Tabela 2 - Características dos vários isômeros do polibutadieno. (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005a; TAKAHASHI; DINIZ, 2002; WAKE *et al.* 1983).

| Isômeros | Característica Física | Densidade (g/cm³) | Tg (°C) | Tm (°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 sindiotático | Cristalino | 0.96 | 0-10 | 154-156 |
| 1,2-vinila atático | Amorfo | - | 0-10 | - |

*Amorfo na temperatura ambiente e acima de Tm, já que é cristalino a baixas temperaturas.

Tabela 3 - Estrutura Molecular dos Principais Polibutadienos.

| Tipo de polibutadieno | Representação |
|---------------------------------|---|
| 1,4- <i>cis</i> | $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---CH}_2 \text{---C}=\text{C---CH}_2 \text{---} \\ \quad \\ \text{---} \end{array} \right)_n$ |
| 1,4- <i>trans</i> | $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{---CH}_2 \text{---} \\ \quad / \\ \text{---CH}_2 \text{---C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{---} \end{array} \right)_n$ |
| 1,2- <i>vinila isotático</i> | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---CH}_2 \text{---C---CH}_2 \text{---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ |
| 1,2- <i>vinila sindiotático</i> | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{---CH}_2 \text{---C---CH}_2 \text{---C---} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ |

A Tabela 4 mostra como a isomeria do polibutadieno afeta as aplicações do elástomero. Verifica-se que, por apresentarem propriedades distintas, os diferentes isômeros apresentam aplicações distintas, como poderia ser esperado.

Tabela 4- Principais usos dos diversos tipos de polibutadieno. Adaptado de NUNES; COUTINHO; MELLO, (2005).

| Tipos de polibutadienos e seus principais usos | |
|--|---|
| Baixo 1,4- <i>cis</i> (91% de unidades 1,4- <i>cis</i>); Médio 1,4- <i>cis</i> (92 a 96% de unidades 1,4- <i>cis</i>); Alto 1,4- <i>cis</i> (97%de unidade 1,4- <i>cis</i>). | Após aditivação, encontram aplicação semelhante à da borracha natural, principalmente na fabricação de pneus (com bom desempenho em climas frios), em correias transportadoras, solados para calçados, isolantes para cabos, fios, brinquedos e bolas de golfe. |
| Alto 1,4- <i>trans</i> | Utilização restrita somente para reforço de pneus, pois é um termoplástico altamente cristalino e com alto ponto de fusão. |
| Médio 1,4- <i>trans</i> | É um elastômero utilizado em mistura com outras borrachas sintéticas ou com a borracha natural, sendo aplicado em banda de rodagem de pneus, fabricação de toner e em cintos de segurança. |
| 1,2- Vinila-isotático | Polímero cristalino, sem aplicação comercial significativa. |
| 1,2- Vinila-sindiotático | Polímero cristalino, que combina as propriedades de plástico e borracha, utilizado na fabricação de fibras de carbono ou grafite. |
| 1,2- Vinila-atático | Elastomero amorfo utilizado principalmente em formulação de pneus. |

2.4 Polimerização do 1,3-butadieno

O polibutadieno (BR) ocupa o segundo lugar no mercado mundial de borracha sintética, tendo aproximadamente 25% do volume de mercado (CESARANA, 2013). O BR pode ser adquirido em diferentes *grades*, que diferem em termos da microestrutura molecular; ou seja, das massas molares médias, distribuição de massas molares, grau de ramificação, tipos de ramificação e funcionalização de grupos terminais (FERREIRA; MELLO; COUTINHO, 2009).

A reação de polimerização do 1,3-butadieno pode ocorrer de diversas formas e métodos, usando diferentes iniciadores e catalisadores. Os principais processos de polimerização de butadieno são a polimerização radicalar em emulsão, a polimerização aniônica em solução e a polimerização por coordenação em solução (PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004a). Os catalisadores utilizados nas polimerizações por coordenação são do tipo Ziegler-Natta à base de titânio (RICCI; BOSISIO; PORRI, 1996), cobalto (GIPPIN, 1962; PARK *et al.*, 2012; TAKEUCHI; SHIONO; SOGA, 1992), níquel (DIXON *et al.*, 1970) e neodímio, sendo que somente os catalisadores à base de neodímio permitem obter conversões maiores que 93% e borrachas com teores elevados de *cis*.

Borrachas com diferentes teores *cis* apresentam propriedades físicas e mecânicas distintas. O BR de alto *cis* possui baixa temperatura de transição vítrea e alta elasticidade, tendo ainda ótimas propriedades mecânicas a baixas temperaturas, alta resistência à abrasão e elevada resiliência do produto, quando este é vulcanizado (PIRES, 2004).

2.5 Mecanismos de Polimerização do Butadieno

As principais etapas mecanísticas que ocorrem durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno são a iniciação, a propagação, a transferência de cadeia espontânea, a transferência de cadeia para o alquilalumínio e a transferência de cadeia para o monômero.

Segundo PORRI *et al.* (1991), a polimerização com catalisadores à base de lantanídeos ocorre por intermédio do mecanismo de inserção do monômero na ligação carbono-lantanídeo (C-Ln), formada entre o carbono e a cadeia polimérica em

crescimento e o metal de transição do complexo. Para sistemas obtidos a partir de alquil alumínio e um sal de lantanídeo, a primeira ligação C-Ln produzida quando se prepara o catalisador, devido à reação de alquilação do lantanídeo. Por exemplo, a Figura 4 ilustra as possíveis reações que podem ocorrer entre o hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH) e o versatato de neodímio.

Para catalisadores à base de neodímio, FRIEBE et al., (2002a) acreditam que podem existir vários tipos de sítios ativos durante a polimerização do 1,3-butadieno, cuja formação depende das condições de envelhecimento do catalisador e da ordem de adição dos componentes catalíticos durante a preparação do complexo. Segundo MELLO, (2007), o tempo de envelhecimento influencia fortemente a formação dos sítios ativos do catalisador, formados ao longo do tempo de preparo. Acredita-se que o tempo de envelhecimento permite que as espécies de mais baixa reatividade sejam ativadas, originando novos sítios.

A Figura 5 ilustra diferentes estruturas propostas para os sítios catalíticos presentes simultaneamente. Distintos sítios ativos podem ser formados em sistemas catalíticos particulares, com concentrações variáveis e sujeitas às condições de preparo. A multiplicidade dos sítios ativos são evidenciados indiretamente, a partir do GPC do polibutadieno formado. No entanto, deve-se considerar que a bimodalidade, ou multimodalidade, da distribuição da massa molar não deve-se exclusivamente a tipos de sítios, mas também à diferentes gradientes de temperatura e viscosidade dentro do reator.

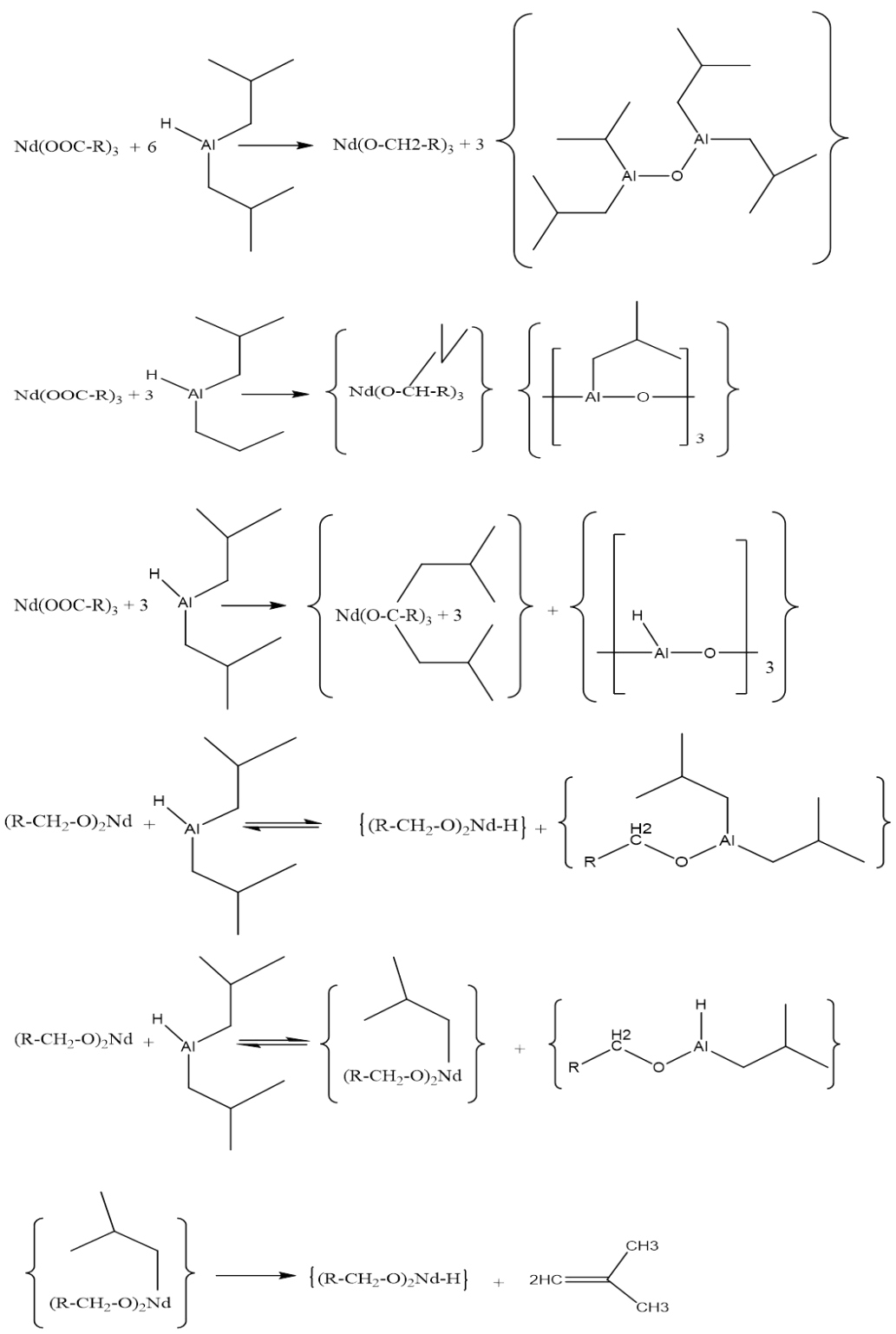


Figura 4-Reações entre o DIBAH e o versatato de neodímio, adaptado de FRIEBE et al. (2002).

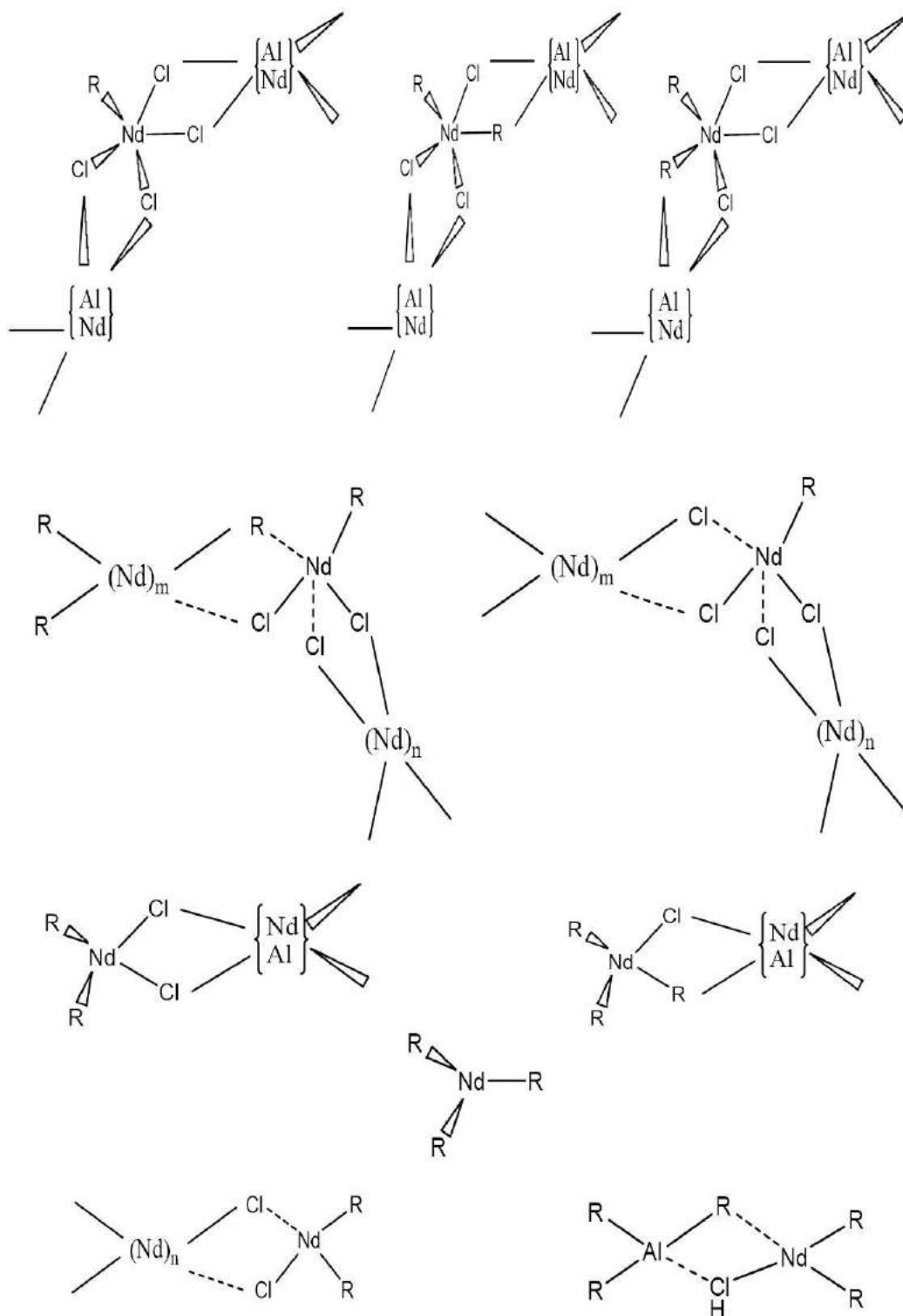


Figura 5- Diferentes estruturas propostas para descrever os sítios ativos de catalisadores à base de neodímio, adaptado de FRIEBE et al. (2002) e MELLO et al. (2007).

A Tabela 5 mostra um esquema ilustrativo das etapas mecânicas que ocorrem durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno.

Tabela 5 - Esquema Cinético para a polimerização de 1,3-butadieno com catalisador de NdC3. Adaptado por FERREIRA JUNIOR, (2009) de IOVU et al., (1999)..

| |
|--|
| Ativação |
| $\text{MtL}_2 + \text{AlR}_3 + \text{AlR}_2\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MtR}^+$ $(\text{M} + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}^*)$ |
| Iniciação |
| $\text{MtR}^+ + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Mt}^+-\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ $(\text{C}^* + \text{M} \rightarrow \text{C}^*\text{P}_1)$ |
| Propagação |
| $\text{Mt}^+\text{P} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{Mt}^+-\text{(CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{)}-\text{P}$ $(\text{C}^*\text{P}_r + \text{M} \rightarrow \text{C}^*\text{P}_{r+1})$ |
| Transferência de cadeia espontânea |
| $\text{Mt}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{P} \rightarrow \text{MtH} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHP}$ $(\text{C}^*\text{P}_r \rightarrow \text{C}^* + \text{Q}_r)$ |
| Transferência de cadeia para o monômero |
| $\text{Mt}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{P} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow$ $\text{Mt}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH} + \text{R}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{C}^*\text{P}_r + \text{M} \rightarrow \text{C}^*\text{P}_1 + \text{Q}_r)$ |
| Transferência de cadeia para o alquilalumínio |
| $\text{Mt}^+-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{P} + \text{AlR}_3 \rightarrow$ $\text{RMt}^+ + \text{P}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{AlR}_2$ $(\text{C}^*\text{P}_r + \text{Al} \rightarrow \text{C}^* + \text{Q}_r)$ |

2.5.1 Iniciação

A etapa de iniciação ocorre por intermédio da inserção da primeira molécula de monômero, que forma uma ligação alílica com o metal de transição e dá origem ao complexo η -butenila, conforme apresentado na Figura 6. O símbolo (η) indica que o metal de transição está complexado por três átomos de carbono, com uma ligação dupla deslocalizada (PIRES, 2004).

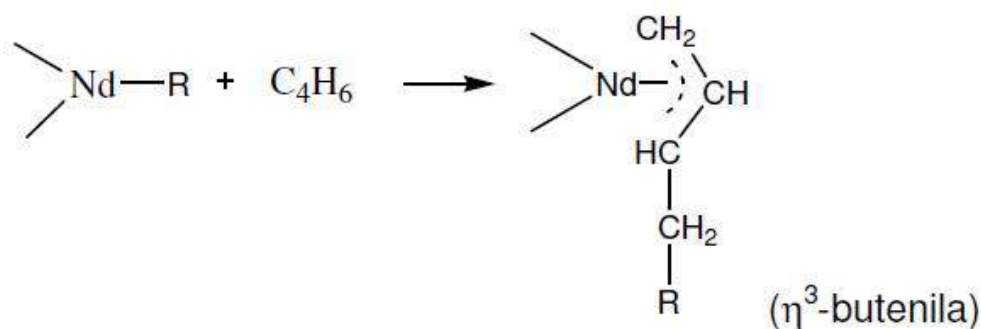


Figura 6- Formação do grupo η^3 -butenila. Adaptado de (MELLO *et al.*, 2007; PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004a)

2.5.2 Propagação

A etapa de propagação ocorre por meio da inserção de novas moléculas de monômero no complexo de η -butenila, formado pela ligação entre o lantanídeo e a última unidade de monômero inserida. Após a inserção da molécula de monômero, surge uma nova ligação η -butenila. Esta ligação entre a cadeia em crescimento e o lantanídeo pode existir sob as formas isoméricas anti e sin, conforme mostrado na Figura 7 (MELLO *et al.*, 2007).

A quimiosseletividade para a formação de unidades de 1,2-vinila depende do carbono ligado à formação η -butenila, nesse caso os carbonos C1 ou C3. A quimiosseletividade para a formação de unidades de 1,4-trans depende da configuração anti ou sin do grupo butenila (PORRI; GIARRUSSO; RICCI, 1994).

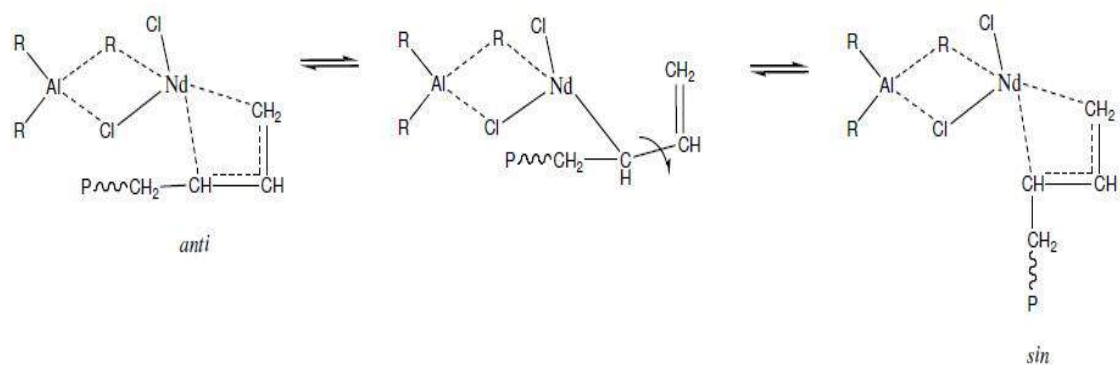


Figura 7- Equilíbrio das formas isoméricas *anti* e *sin* do grupo η^3 -butenila, adaptado de PORRI *et al.* (1994) e MELLO (2007).

A Figura 8 ilustra a quimiosseletividade da etapa de propagação na reação de polimerização do polibutadieno. As formas *anti* e *sin* estão normalmente em equilíbrio, sendo que, quando não há grupo volumoso no carbono C2 do grupo butenila, o equilíbrio na temperatura ambiente é deslocado em direção à forma *sin*, que é mais estável termodinamicamente (KOBAYASHI *et al.*, 1998; PORRI; GIARRUSSO; RICCI, 1994).

A formação de unidades *cis* e *trans* é controlada pela velocidade relativa de inserção da nova molécula de monômero no grupo butenila ou pela velocidade de isomerização *anti-sin*. Ou seja, se o processo de inserção for mais rápido que o processo de isomerização, ocorre formação de unidades *cis*; contudo, se o processo de isomerização ocorrer rapidamente, ocorre formação preferencial de unidades *trans* (MELLO, 2007). A Figura 9 ilustra os processos de formação de unidades *cis* e *trans* na reação de polimerização do butadieno.

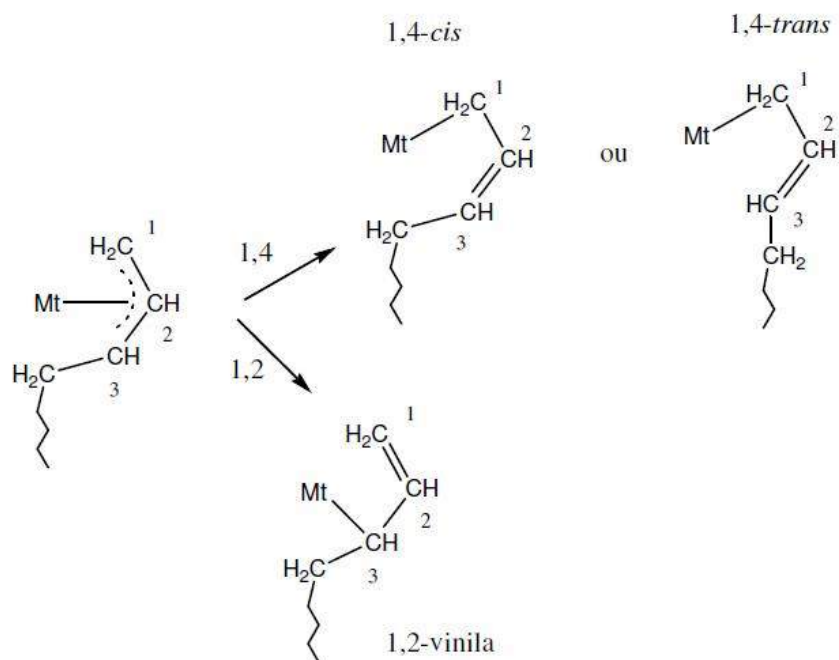


Figura 8- Quimiosseletividade da etapa de propagação na reação de polimerização do butadieno para as unidades 1,2-vinila, 1,4-cis e 1,4-trans, adaptado de PORRI et al. (1991) e MELLO (2007).

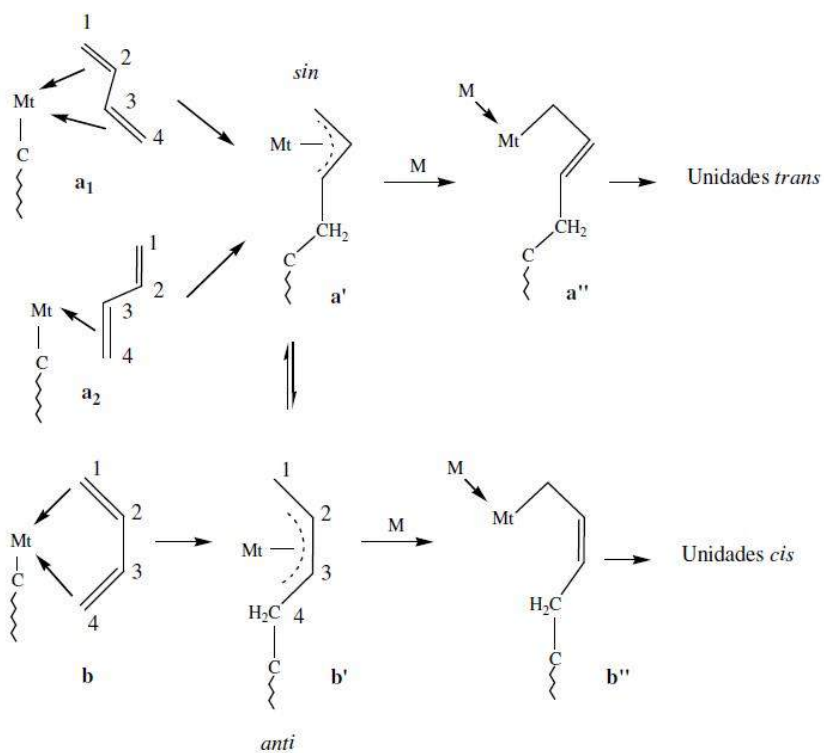


Figura 9 - Mecanismo de formação de unidade 1,4-cis e 1,4-trans para o butadieno, adaptado de PORRI et al. (1994); FRIEBE et al. (2006) e MELLO (2007).

2.5.3 Transferência de Cadeia

A etapa de transferência de cadeia controla as massas molares do produto da reação de polimerização do butadieno e pode ocorrer espontaneamente por transferência de cadeia com o alquilalumínio ou com algum outro composto adicionado no meio reacional (PIRES, 2004), como ilustrado nas Figuras Figura 10 e Figura 11.

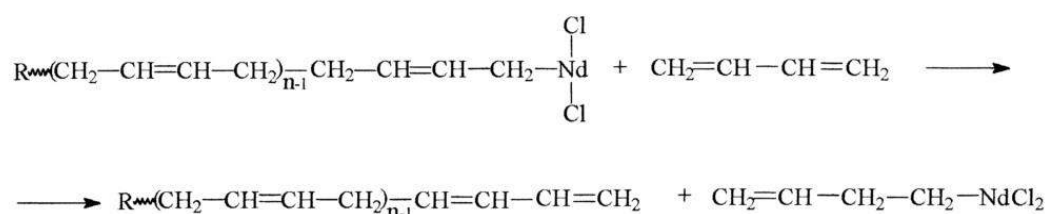


Figura 10 - Mecanismo de transferência de cadeia para o monômero (IOVU et al., 1999).

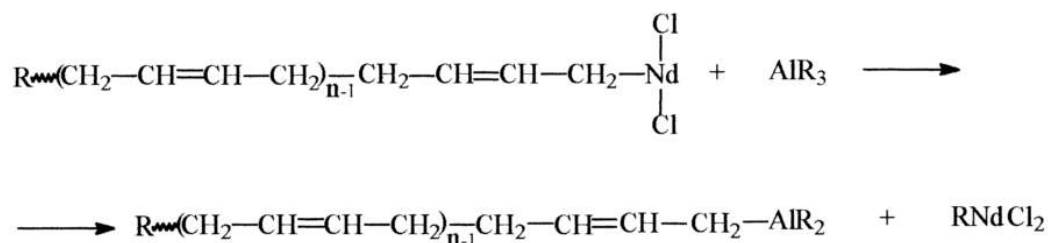


Figura 11 - Mecanismo de transferência de cadeia para o composto organoalumínio (IOVU et al., 1999).

2.5.4 Terminação

A etapa de terminação controla a atividade do catalisador de neodímio e ocorre principalmente por ação de contaminantes, dado que o catalisador é muito sensível à presença de impurezas. Contudo, discute-se também a possível existência de terminação bimolecular, que pode dar origem a oligômeros de Nd nesses sistemas, embora não haja evidência inequívoca da existência dessa etapa de reação (PIRES, 2004). IOVU et al., (1999) consideram duas hipóteses cinéticas para estes catalisadores, incluindo a ausência de terminação ou a terminação monomolecular como ilustrado na Figura 12.

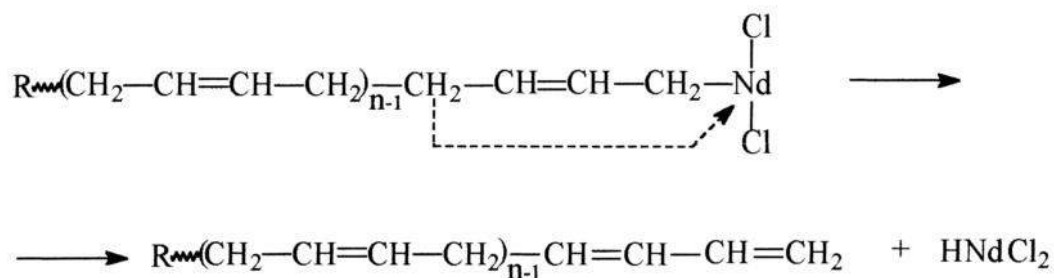


Figura 12 - Mecanismo de terminação (IOVU *et al.*, 1999).

2.6 Os Lantanídeos

Devido às configurações eletrônicas similares, os lantanídeos têm propriedades físicas e químicas bastante semelhantes. Os átomos neutros possuem a configuração comum $6s^2$, com ocupação variável do nível 4f. A configuração eletrônica dos lantanídeos pode ser resumida na forma $(4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2)$, podendo ser observado que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente pelos orbitais 5s, 5p, 5d e 6s, que têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo um baixo envolvimento com os orbitais ligantes (JONES, 2002; MARTINS; ISOLANI, 2005). Por esta razão, os íons de lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico e geram catalisadores com propriedades distintas, como mostrado na Tabela 6

. Os sistemas catalíticos à base de lantanídeos são usualmente divididos em três diferentes grupos, de acordo com a composição e estereoespecificidade, como mostrado na Tabela 6. De acordo com estudos realizados por MARTINS e ISOLANI (2005), os íons Ln^{+3} apresentam arranjo espacial distinto dos outros íons metálicos trivalentes. Os íons Ln^{+3} são maiores; sendo assim, pode ocorrer aumento apreciável do número de coordenação, podendo variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo que os números de coordenação 8 e 9 são os mais frequentes. A Tabela 7 ilustra as diferenças existentes entre os íons lantanídeos e os de outros metais de transição.

Tabela 6 -Sistemas catalíticos à base de lantanídeos. Adaptado de MARTINS e ISOLANI (2005) e MELLO (2007).

| Grupos | Sistemas Catalíticos |
|--------|---|
| I | Organoalumínio/complexo de haleto, LnX_3L , sendo L um ligante orgânico doador de elétrons, tais como os ésteres do ácido o-fosfórico, sulfóxidos, alcoóis e ésteres cíclicos, e Ln o lantanídeo. |
| II | <ul style="list-style-type: none"> • Organoalumínio/Carboxilatos de Lantanídeo $Ln(OCOR)_3$, sendo (OCOR) um grupo naftenato, octanoato ou estearato que possuem boa solubilidade em hidrocarbonetos e são os mais utilizados. • Organoalumínio/organofosfatos de lantanídeo, $Ln(OPO)_3$. • Organoalumínio/alcolatos de lantanídeo, $Ln(OR)_3$. • Estes sistemas incluem componentes que contêm halogênios, como haletos de organotitânio, haletos orgânicos e halogênios em forma elementar, que têm função de halogenar o lantanídeo. • Apresentam a mesma estereorregularidade dos sistemas baseados em haletos de lantanídeos. |
| III | Organoalumínio/haletos de lantanídeo ou um complexo de haleto orgânico com compostos doadores de elétrons, contendo um radical orgânico (R^\cdot). |

No Grupo I da Tabela 6 estão incluídos os sistemas catalíticos na forma $(LaHl_3 - AlR_3)$, onde La é o lantanídeo, Hl é um halogênio e L é o ligante, sendo $n \leq 3$ AlR_3 é um organoalumínio utilizado na ativação (MARINA *et al.*, 1991).

O Grupo II da Tabela 6 inclui catalisadores com a fórmula LaL_3 , não contendo o halogênio. Neste caso a ativação do sistema catalítico é realizada por meio de um alquilalumínio (AlR_3), alquilando as espécies halogenadas previamente com o auxílio de um organoalumínio do tipo AlR_2Cl (BOISSON; BARBOTIN; SPITZ, 1999; FISHBACH *et al.*, 2002; PIRES, 2004).

O Grupo III da Tabela 6 contém catalisadores com uma ligação alílica do tipo η^4 entre um centro metálico do grupo dos lantanídeos e um ligante com ligações duplas conjugadas. Estes catalisadores podem ser utilizados diretamente na reação de polimerização, na ausência de organoalumínios como cocatalisadores (DOLGOPLOSK; TINYAKVA, 1994; TANIGUCHI *et al.*, 2005).

Tabela 7- Comparação entre as características dos íons de lantanídeos e os íons de outros metais de transição. Adaptado de MARTINS; ISOLANI, (2005) e MELLO *et al.*, (2007).

| Ítem | Lantanídeos | Metais de Transição |
|---------------------------|---------------------------------|--|
| Orbital envolvido | 4f | |
| Estado de oxidação normal | +3 | +2, +3,+4,+5 etc. |
| Raio iônico | 1,06-0,85 Å | 0,75-0,6 Å |
| Coordenação comum | Coordenação múltipla | 4, 6 |
| Geometria de coordenação | Prisma trigonal Dodecaédrica | Planar quadrada Tetraédrica Octaédrica |

Os catalisadores de neodímio são os que apresentam melhor desempenho na síntese do polibutadieno, não havendo ainda explicação conclusiva sobre a maior atividade dos complexos de neodímio em relação à de outros metais de transição de outros grupos. No entanto, sabe-se que, para manter a alta atividade da polimerização do 1,3-butadieno, os lantanídeos devem permanecer no estado de oxidação +3 (FRIEBE; NUYKEN; OBRECHT, 2006b).

2.7 Catalisadores para Reação do 1,3-Butadieno

A polimerização do 1,3-butadieno resulta na formação de um número de estéreo isômeros. O mais importante isômero comercial é o polibutadieno com configuração *cis*, que é similar à borracha natural. Na produção do polibutadieno de alto *cis* são utilizados cinco espécies principais de catalisadores à base de neodímio, níquel, cobalto, titânio e lítio, sendo que cada tipo de catalisador afeta a proporção de 1,4-*cis* produzido (DUTIA, 2004). Na Tabela 8 é são apresentados alguns sistemas catalíticos à base de metais de transição para a obtenção de

polibutadieno de alto teor de isômeria *cis*. A Tabela 10 mostra a influência do metal de transição sobre os teores de isômeras 1,4-*cis*, 1,4-*trans* e 1,2-vinila na produção do polibutadieno. A Tabela 9 apresenta informações sobre a microestrutura do polibutadieno produzido para conjunto mais amplo de lantanídeos. Em relação à velocidade de reação de polimerização de dienos, observa-se a seguinte série de velocidades relativas de reação como função dos lantanídeos:



MARINA *et al.* (1991) realizaram o estudos com diversos Lantanídeos e verificando o desempenho em relação a conversão conforme é mostrado na Figura 13.

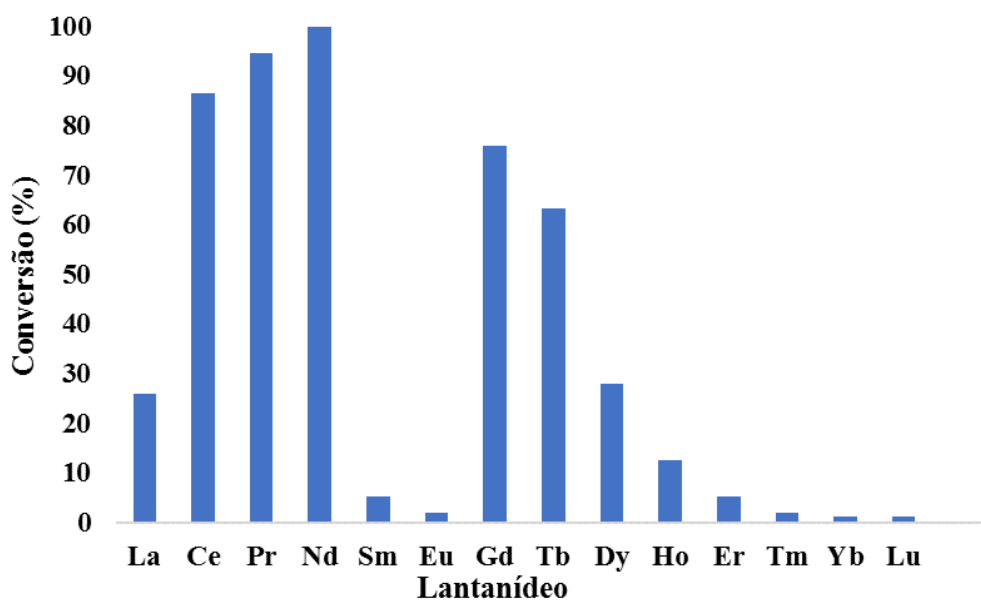


Figura 13 - Influência de diversos lantanídeos sobre a conversão do 1,3-butadieno, adaptado de MARINA *et al.* (1991).

Tabela 8 - Sistemas catalíticos à base de metais de transição (orbitais d) utilizados da obtenção de polibutadieno 1,4-cis e 1,4-trans, adaptado de NUNES; COUTINHO; MELLO, (2005a).

| Polibutadieno de alto cis (97-100%) | | |
|---|--|---|
| Sistemas à base de Co | Sistemas à base de Ti | Sistemas à base de Ni |
| AlEt ₂ Cl + bis-aldeído salicílico de Co (II) | | |
| AlR ₂ Cl + CoCl ₂ .EtOH | | AlEt ₃ + sais de Ni |
| LiBH ₄ + CoCl ₂ .AlCl ₃ | AlEt ₃ + TiCl ₄ + I ₂ | AlEt ₃ + sais de Ni + BF ₃ /outros fluoretos metálicos. |
| AlEt ₂ Cl + CoCl ₂ .2 piridina | AlEt ₃ + TiCl ₄ + AlI ₃ | |
| AlEt ₂ Cl + sais de Co | AlEt ₃ + TiCl ₄ + AlEt ₂ I | AlEt ₃ /LiBu + isopropil salicilato de Ni |
| AlEt ₂ Cl + dinonilnaftaleno sulfonato de Co | Podem ser adicionados doadores de elétrons em pequenas proporções (éteres, tioéteres e aminas terciárias). | |
| AlR ₂ Cl + Co(OCOR') ₂ | | AlEt ₃ + Ni (carboxilato) + HF |
| Al ₂ Et ₂ Cl ₃ + Co(OCOR') ₂ | | AlEt ₃ + Ni (carboxilato) + BF ₃ OEt ₂ |
| Aloxano + Co(acac) ₃ (Importantes comercialmente) | | (Comercialmente importantes) |
| Polibutadieno de médio cis (92-96%) | | |
| LiAlH ₄ + complexo (octanoato de Co-AlCl ₃) MAO + Co(acac) ₃ | | |
| Polibutadieno de baixo cis (57-91%) | | |
| AlEt ₂ Cl + Co(CO) ₄ | AlR ₃ + TiCl ₄ (Al/Ti=1,2) | AlEt ₃ + Ni(naftenato) + BF ₃ (eterato) |

| Polibutadieno 1,4 - trans | | |
|---|--|---|
| Sistemas à base de Co | Sistemas à base de Ti | Sistemas à base de V |
| AlEt ₂ Cl + Co(acac) ₂ | AlR ₃ + TiCl ₄ (Al/Ti=1,0) | AlEt ₂ Cl + V(acac) ₃ |
| AlEt ₂ Cl + Co(acac) ₂ /THF como solvente | AlEt ₃ + α - TiCl ₃ | AlEt ₂ Cl + VCl ₃ .3THF |
| AlEt ₂ Cl + CoCl ₂ + CS ₂ + RC ₆ H ₄ OH | AlEt ₃ + TiCl ₃ + AlI ₃ | AlEt ₃ + VCl ₃ |
| | Al(i - C ₄ H ₉) ₃ + iCl ₄ | AlEt ₂ Cl + V OCl ₃ |
| | CdEt ₂ + TiCl ₄ (Cd/Ti = 5,0) | AlEt ₂ Cl + VCl ₄ |
| | CdR ₂ Cl + Ti(NEt ₂) ₄ | |

Tabela 9- Microestrutura de polibutadienos preparados com catalisadores à base de diferentes lanatanídeos, adaptado de PROSS et al. (1993).

| Microestrutura | | | |
|----------------|-----------------|-------------------|--------------|
| Lantanídeo | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2 - Vinila |
| La | 97,2 | 2,1 | 0,7 |
| Ce | 97,2 | 2,1 | 0,7 |
| Pr | 97,2 | 2,2 | 0,6 |
| Nd | 97,2 | 2,2 | 0,5 |
| Sm | 98,0 | 1,6 | 0,4 |
| Gd | 97,3 | 2,2 | 0,5 |
| Tb | 97,9 | 1,6 | 0,5 |
| Dy | 97,5 | 1,9 | 0,6 |
| Er | 93,0 | 6,1 | 0,9 |
| Tm | 90,6 | 8,7 | 0,7 |
| Yb | 97,1 | 2,6 | 0,3 |

MONAKOV; MARINA; SABIROV (1994) apresentaram um estudo sobre a constante de velocidade de propagação, K_p em sistemas de polimerização do 1,3-butadieno. Foi verificado, conforme mostrado na Tabela 11 que para o subgrupo do

Ce, o K_p aumenta com o número atômico. Já para o subgrupo do Yb, K_p diminui com o aumento do número atômico.

Tabela 10- Composição típica do polibutadieno obtido com diferentes sistemas catalíticos (DUTIA, 2004).

| Tipo de Catalisador | Microestrutura | | |
|---------------------|-----------------|-------------------|--------------------|
| | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> |
| Neodímio | 98 | 1 | 1 |
| Cobalto | 96 | 2 | 2 |
| Níquel | 96 | 3 | 1 |
| Titânio | 93 | 3 | 4 |
| Lítio | 36 | 52 | 12 |

Tabela 11 - Variação da constante de velocidade de propagação K_p em relação ao lantanídeo utilizado no sistema catalítico, adaptado de MONAKOV; MARINA; SABIROV (1994).

| Lantanídeo | K_p , L. Mol ⁻¹ . Min ⁻¹ | <i>cis</i> (%) |
|------------|--|----------------|
| La | 10 | 95 |
| Ce | 40 | 95 |
| Nd | 140 | 95 |
| Gd | 130 | 95 |

Os catalisadores à base de neodímio permitem que parâmetros estruturais das moléculas de polibutadieno sejam melhor controlados. Por exemplo, as distribuições de massas molares, podem ser tanto estreitas como largas, com índices de polidispersão entre 2 e 20. O grau de ramificação pode variar na faixa de 3 e 20% por molécula (MELLO *et al.*, 2004b; IOVU *et al.*,1997; e KOBAYASHI *et al.*, 1998). Esse aspecto torna o uso industrial desses catalisadores extremamente atraente.

Segundo MELLO *et al.* (2004a), os polibutadienos oriundos de sistemas catalíticos à base de Nd apresentam melhores propriedades físicas, quando comparados aos polibutadienos produzidos por catalisadores à base de Co, Ni e Ti.

Isto se deve ao fato de o elastômero produzido com o catalisador à base de Nd ter maior teor de isomeria *cis* e mais baixo teor de vinila que nos outros casos. Além disso, é possível exercer o controle da massa molar do polímero com certa facilidade, pois alguns catalisadores de Nd geram valores de massas molares proporcionais ao tempo de reação; ou seja, o aumento de massa molar é progressivo e linear com o tempo, como nos sistemas vivos (MELLO et al., 2004a). Nos demais casos, a razão molar entre monômero e catalisador controla as massas molares médias. Logo, propriedades consideradas importantes, são significativamente melhoradas.

A Figura 14 ilustra a influência do tipo do catalisador sobre a resistência à fadiga. O catalisador de Nd, que produz maiores teores de *cis*, resulta em produto com desempenho superior, quando submetido a ciclos repetidos de deformação e tração, apresentando-se mais resistente ao rasgo e a deformidades, o que é imprescindível na formulação de pneus (MELLO et al., 2004a).

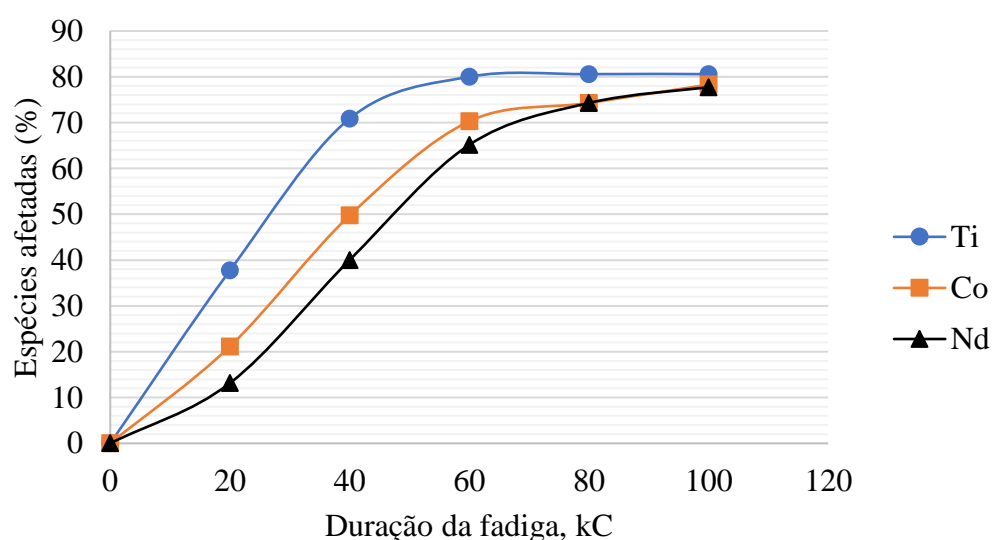


Figura 14 - Influência do tipo de catalisador sobre a resistência à fadiga do polibutadieno produzido. Adaptado de MELLO et al., (2004b).

A Figura 15 mostra a influência que a escolha do catalisador pode causar sobre a qualidade do polímero formado, em relação à características de processabilidade, retratada como o desenvolvimento de calor após vários ciclos de

deformação e recuperação. Pode-se observar que, possivelmente devido ao elevado teor de isomeria 1,4-*cis*, a borracha sintetizada a partir de catalisadores de neodímio apresentou menor desenvolvimento de calor e, portanto, melhor processabilidade (MELLO et al., 2004a).

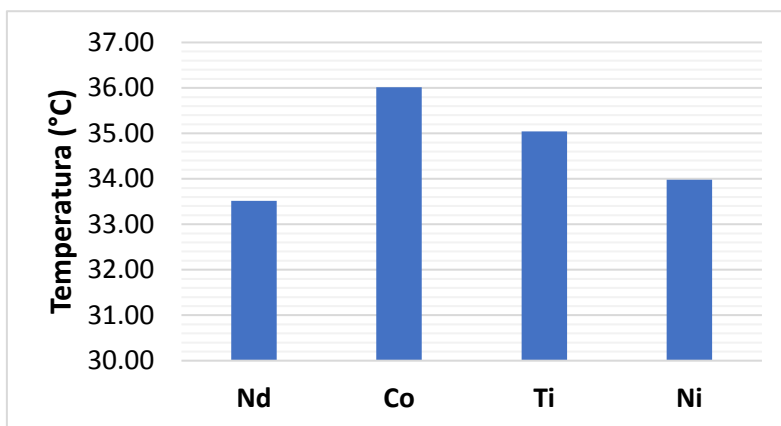


Figura 15 - Desenvolvimento de calor no processamento do polibutadieno produzido com diferentes sistemas catalíticos, adaptado de MELLO et al., (2004b).

A Figura 16 mostra a influência do metal do catalisador em relação ao desgaste da borracha do produto final obtido. Observa-se que o produto obtido com neodímio apresenta melhor resistência a abrasão (MELLO et al., 2004b).



Figura 16 - Resistência à abrasão do polibutadieno em função do catalisador utilizado, adaptado de MELLO et al., (2004b).

Por tudo o que foi mostrado, parece claro que os polibutadienos provenientes de catalisadores à base de Nd geram produtos com melhores propriedades que aqueles obtidos com outros catalisadores. Segundo MELLO *et al.* (2004b), isso se deve ao elevado teor de isomeria *cis* na microestrutura do polímero.

2.7.1 Catalisadores Mistos

O catalisador à base de neodímio é muito empregado na produção de polibutadieno pois; além de produzir butadieno com alta isomeria 1,4-*cis*, produz pouquíssimo gel. No entanto, o custo é superior, quando comparado as catalisadores de Ni, Co e Ti, e produz um material com cadeias muito lineares, o que afeta de forma negativa o processamento do material (MELLO *et al.*, 2004a; NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005a).

Uma ideia para reduzir o custo de produção, obter um material com alto *cis* e com boa processabilidade é o desenvolvimento de catalisadores mistos. Os catalisadores de Ni, por exemplo, fornecem polibutadieno com teores elevados de *cis* (~96%), ramificados e com largas distribuições de massas molares promovendo um processamento mais facilitado do que o obtido com polibutadieno produzido por catalisador de Nd (FRIEBE; NUYKEN; OBRECHT, 2006b; PIRES, 2006).

CHATARSA *et al.* (2015a) e CHATARSA *et al.* (2015b) averiguaram o efeito que dois metais no composto catalítico causa na reação de polimerização do 1,3-butadieno. Eles pesquisaram os sistemas mistos de Ni-Nd e Co-Nd, respectivamente, analisando a conversão, teor gel, distribuição de massa molar e isomeria como função das relações Me (teor de metal)/Nd, TEAL/Nd e DEAC/Nd.

CHATARSA *et al.* (2015a) estudaram o catalisador misto de Co/Nd e verificaram que existe um teor ótimo de Co nas condições de razão molar Co/Nd de 0.3/0.7 e 0.4/0.6 que favoreceram a conversão, não sendo clara a razão do fenômeno observado. Os valores são apresentados na Tabela 12 mostram os resultados das variações de Co, TEAL e DEAC no Sistema catalítico. O autor observou que teores de razão TEAL/Nd menor que 5 não foram suficientes para promover a polimerização do 1,3-butadieno. No entanto, o excesso de TEAL provoca o efeito de agente de transferencia d

e cadeia, diminuindo a massa molar do polímero produzido (CHATARSA *et al.*, 2015a). A presença do DEAC é devido a necessidade de cloração produzindo os sítios catalíticos do Co e do Nd para a inserção do 1,3-BD. Os resultados mostraram que, para teores de 1.0 a 1.7% DEAC ocorre a promoção da conversão, observando-se um aumento de conversão de 39.9 para 76.7% e *cis* de 96.1 para 97.3%. Quando o DEAC foi utilizado em excess, ocorreu a precipitação e a formação de partículas de NdCl₃, que reduzem a atividade catalítica (CHATARSA *et al.*, 2015a). Em relação à processabilidade, a borracha sintetizada pelo catalisador de Co/Nd apresentou propriedades tão boas quanto as borrachas comerciais. Particularmente esta mistura, possibilitou o retardamento do efeito de transferência de cadeia na reação (CHATARSA *et al.*, 2015a).

Tabela 12- Efeito da razão molar Co/Nd na conversão do 1,3-butadieno, adaptado da de CHATARSA *et al.* (2015a).

| Co/Nd | Conversão (%) |
|---------|---------------|
| 0,0/1,0 | 67,7 |
| 0,2/0,8 | 64,2 |
| 0,3/0,7 | 73,1 |
| 0,4/0,6 | 74,1 |
| 0,5/0,5 | 26,5 |
| 1,0/0,0 | 0,0 |

Condições: [1,3-BD] = 3,01M, razão molar DEAC/Nd = 1,5, razão molar TEAL/Nd = 5 , 50°C por 2 h em tolueno.

Para os compostos mistos de Ni-Nd, o teor de *cis* obtido não foi superior, pois os cocatalisadores utilizados (cloreto de dietilalumínio DEAC e o trietilalumínio TEAL) não foram apropriados para produção de polibutadieno de alto *cis*, produzindo elevados teores de isomeria *trans*. No entanto, na reação conduzida em ciclohexano e com catalisadores de Ni-Nd, foram obtidas conversões de 100% e baixíssima isomeria 1,2-vinila (CHATARSA *et al.*, 2015b). Para a análise do desempenho em relação à processabilidade, os catalisadores de Ni-Nd produziram um polibutadieno que apresentou propriedades mecânicas superiores, quando comparados às resinas comerciais.

Tabela 13-Efeito da razão molar Co/Nd, TEAL/Nd e DEAC/Nd na microestrutura e a massa molar média, adaptado de CHATARSA et al. (2015a).

| Co/Nd | TEAL/Nd | DEAC/Nd | Microestrutura (%) | | | Mw (x10 ⁻⁵) | IP |
|---------|---------|---------|--------------------|-----------|------------|-------------------------|-----|
| | | | 1,4-cis | 1,4-trans | 1,2-vinila | | |
| 0/1 | 5 | 1,5 | 96,3 | 2,83 | 0,87 | 8,25 | 2,5 |
| 0,3/0,7 | 5 | 1,5 | 96,9 | 2,27 | 0,83 | 7,94 | 2,3 |
| 0,5/0,5 | 5 | 1,5 | 97,7 | 1,57 | 0,73 | 7,33 | 3,4 |
| 0,3/0,7 | 7 | 1,5 | 96,0 | 3,16 | 0,84 | 5,35 | 2,7 |
| 0,3/0,7 | 9 | 1,5 | 94,8 | 4,38 | 0,82 | 4,71 | 3,0 |
| 0,3/0,7 | 5 | 1 | 96,1 | 2,97 | 0,93 | 6,44 | 2,5 |
| 0,3/0,7 | 5 | 1,7 | 97,3 | 2,04 | 0,66 | 7,59 | 3,1 |
| 0,3/0,7 | 5 | 2 | 96,4 | 2,11 | 1,49 | 9,28 | 2,3 |

Condições: [BD]=3,01M, 50°C por 2 h em tolueno.

Foram verificados efeitos sinérgicos nos catalisadores mistos entre o metal de transição e o lantanídeo, conforme mostram os resultados apresentados na Tabela 14, onde são comparados os produtos da polimerização do 1,3-butadieno provenientes dos catalisadores mistos Ni-Nd e Co-Nd com os grades comerciais NdBR, NiBR e CoBR.

Tabela 14- Microestruturas, Tg e teor de gel em sistemas catalíticos mistos

| Tipo de BR | Microestruturas (%) | | | Tg (°C) | % gel |
|-------------------------|---------------------|-----------|------------|---------|-------|
| | 1,4-cis | 1,4-trans | 1,2-vinila | | |
| Nd-BR ^a | 97,6 | 2,12 | 0,28 | -111,0 | 0 |
| Ni-BR ^b | 96,3 | 1,90 | 1,80 | -110,4 | 1,47 |
| Co-BR ^c | 98,0 | 0,81 | 1,19 | -100,0 | 0,04 |
| (Ni/Nd)-BR ^d | 96,6 | 3,26 | 0,14 | -110,8 | 0,55 |
| (Co/Nd)-BR ^e | 97,9 | 1,33 | 0,77 | -102,0 | 0 |

Observações : ^a BR comercial obtida da Lanxess (Alemanha); ^b-, ^c BR comercial obtido da BST Elastomer(Thailândia); ^d (CHATARSA et al., 2015b); ^e (CHATARSA et al., 2015a).

2.7.2 Comentários Finais

Logo, dentre os vários catalisadores utilizados na polimerização do 1,3-butadieno, os catalisadores de Nd apresentam melhor desempenho em relação

aos demais, produzindo polímeros com alto *cis* e excelentes propriedades físicas. Além disso, parâmetros moleculares, como as massas molares médias, podem ser controladas facilmente com parâmetros operacionais. Outra característica importante associada ao alto *cis* desses polímeros produzidos à base de catalisadores Ziegler-Natta de Nd é o conjunto superior de propriedades mecânicas e térmicas do material sintetizado.

Os catalisadores mistos apresentaram avanços e até melhora nas propriedades mecânicas dos polibutadienos, sendo muito motivador o estudo para desenvolvimento de sistemas catalíticos multifuncionais. No caso, a sinergia observada entre os metais nos catalisadores mistos, possibilitou a produção de materiais com diferentes propriedades. O estudo dos catalisadores mistos é motivado em particular para produzir um polibutadieno ramificado, com alto *cis*, em um processo que resulte em alto rendimento catalítico

2.8 Efeito das Condições de Operação

2.8.1 Efeito da Ordem de Adição

Esta subseção tem como objetivo mostrar a importância da ordem de adição dos reagentes no preparo do catalisador e sobre a estrutura do polibutadieno formado. QUIRK *et al.* (2000) analisaram o impacto que a simples ordem de adição dos reagentes no preparo do catalisador pode exercer sobre o andamento da reação, como mostrado na Tabela 15.

Com os resultados apresentados por QUIRK *et al.* (2000), pode-se concluir que a ordem de adição afeta diretamente a conversão e a distribuição de massas molares do produto final, como também pode ser visto na Figura 17. Isso mostra que a ordem de adição dos reagentes muda a estrutura do catalisador, que assim responde rapidamente a mudanças nas condições de preparo. Esse efeito decorre da complexa rede de reações em série e em paralelo que dá origem às espécies catalíticas. Por isso, a modificação da ordem de adição muda a evolução das concentrações das diferentes espécies e a natureza do produto catalítico final.

Tabela 15-A influência da ordem de adição na microestrutura, massa molar e conversão do polibutadieno produzido, utilizando o sistema catalítico $4NdV_3/EASC/DIBAH$, adaptado de QUIRK *et al.* (2000).

| Ordem de Adição | Conversão (%) | $M_w(x10^{-3}g/mol)$ | M_w/M_n | 1,4-cis (%) |
|-----------------|---------------|----------------------|-----------|-------------|
| EASC, Nd, DIBAH | 57 | 430 | 7,5 | 98 |
| DIBAH, EASC, Nd | 76 | 390 | 5,7 | 97 |
| DIBAH, Nd, EASC | 84 | 210 | 3,4 | 98 |

As condições utilizadas foram: Nd:EASC:DIBAH (razão molar)= 1:1:2, [Nd] = 0.11 mmol/100g Bd; [Bd]=14% (p/p) em ciclohexano, 70°C e 60 min de polimerização.

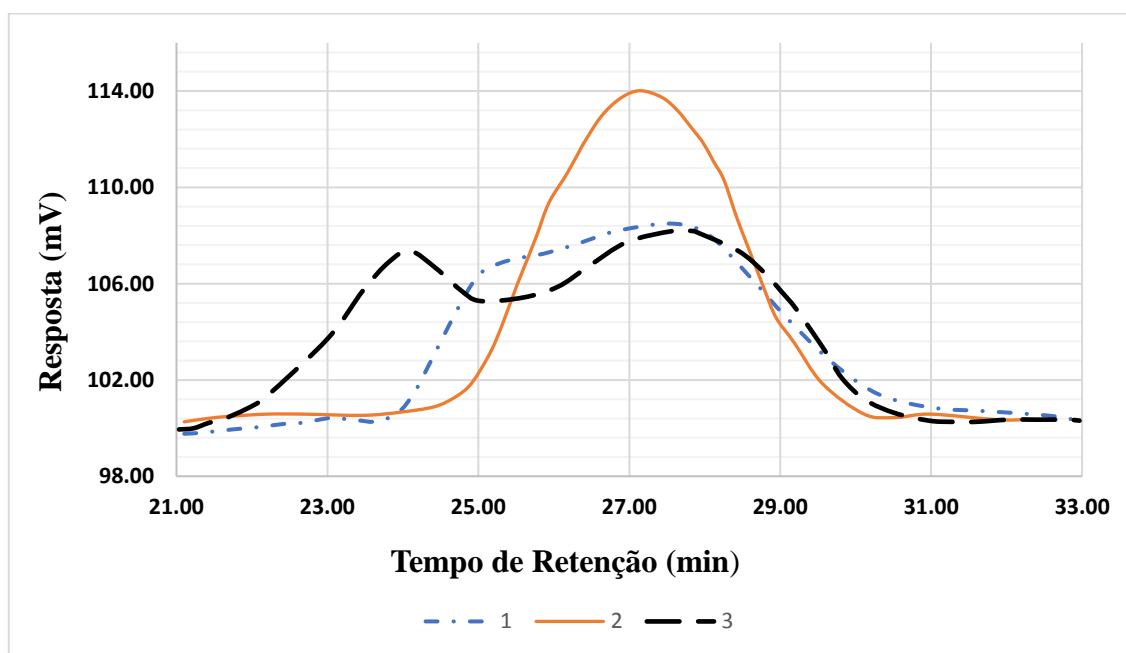


Figura 17 - As distribuições de massas molares do polibutadieno produzidos com as diferentes ordens de adição. EASC + Nd + DIBAH [1]; DIBAH + EASC + Nd [2]; DIBAH + Nd + EASC [3], adaptado de QUIRK *et al.* (2000).

2.8.2 Efeito do Tempo de Envelhecimento

O efeito do tratamento e do tempo de envelhecimento do catalisador sobre o andamento da polimerização e as propriedades do produto final foram estudados por MELLO *et al.* (2007) e (MELLO; COUTINHO, 2008). No estudo de MELLO (2007), os catalisadores foram envelhecidos a 10, 25 e 40°C por 24h, para avaliar a influência

da temperatura sobre as características do catalisador. Os catalisadores foram armazenados a uma temperatura de 10°C para avaliação catalítica nos tempos de 0, 5, 15, 40, 80 e 160 dias. Foram avaliados os efeitos causados sobre a isomeria e sobre as massas molares dos produtos obtidos. Notou-se que a microestrutura do polímero não sofreu alterações, permanecendo ao redor de 98% de teor de *cis*, concluindo-se que a estereorregularidade do sítio não foi afetada pelas mudanças das condições de armazenamento. No entanto, verificou-se que catalisadores envelhecidos por até 40 dias apresentaram tendência de aumento na massa molar dos polibutadienos produzidos. Passados 40 dias observou-se a redução dos valores de massa molar, sugerindo que ocorreram alterações na estrutura dos sítios catalíticos.

Em outro trabalho, MELLO e COUTINHO (2008) estudaram os catalisadores submetidos a condições de envelhecimento de 10°C por 24h e a 40°C por 48h. O catalisador foi armazenado a uma condição de temperatura de 10°C e foram realizadas reações nos tempos de 0, 5, 15, 40, 80, 160 e 250 dias. Como no estudo anterior, verificou-se que a temperatura de envelhecimento não influenciou a microestruturado polímero final, como apresentado na Tabela 16.

Tabela 16 - Influência da temperatura de envelhecimento na microestrutura do polibutadieno, adaptado de MELLO; COUTINHO (2008a).

| Condição de Envelhecimento | Microestrutura | | |
|----------------------------|-----------------|-------------------|-------------|
| | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- vinila |
| 10°C/24h | 98,1 | 1,3 | 0,6 |
| 40°C/48h | 98,1 | 1,4 | 0,5 |

A Figura 18 ilustra o aumento da atividade catalítica na menor temperatura de armazenamento. Isso se deve a uma provável degradação térmica das espécies catalíticas (KWAG et al., 2005).

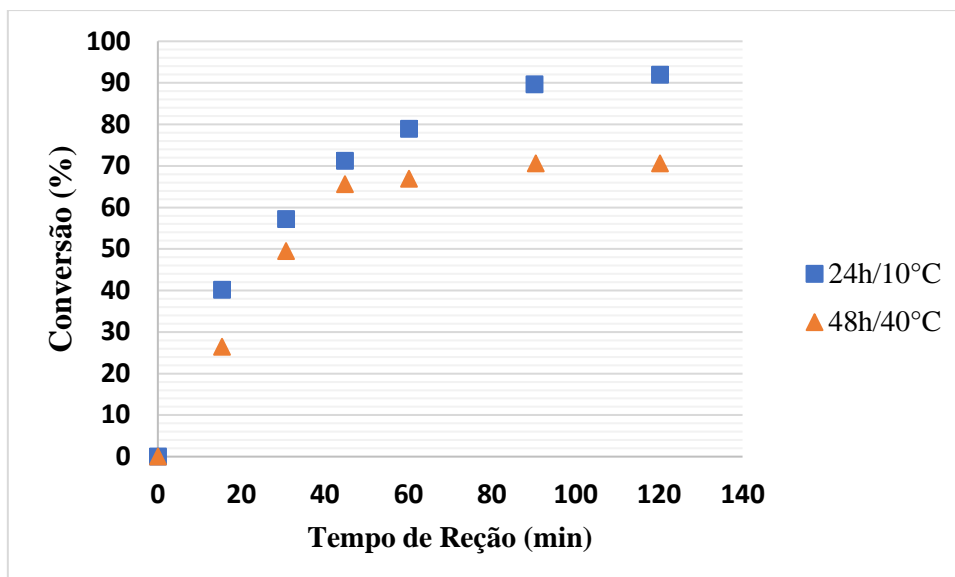


Figura 18 - Influência da temperatura de envelhecimento sobre a conversão de butadieno ([Nd]= 0.23 mmol/100 g butadieno; razão molar Al/Nd/Cl, 11/1/3, solvente hexano, temperatura de reação de 70°C /2h), adaptado de MELLO e COUTINHO (2008).

A massa molar média aumentou na maior temperatura de envelhecimento, o que pode também ter sido resultado da degradação térmica do catalisador, pois menores quantidades de sítios ativos provocam aumento relativo das massas molares médias (MELLO; COUTINHO, 2008a) como apresentado na Figura 19. Em particular, o tempo de envelhecimento exerceu forte influência sobre a massa molar média do polibutadieno produzido, conforme apresentado na Figura 20 (PIRES et al., 2014a).

Com base do que foi discutido, conclui-se que a idade de armazenamento em que o catalisador foi mais ativo foi o de 250 dias (MELLO; COUTINHO, 2008a). O envelhecimento pode provocar o aumento da atividade catalítica, provavelmente por causa da ativação de sítios catalíticos que estavam adormecidos, por conta de lentas reações de alquilação dos sítios (MELLO; COUTINHO, 2008a). Quando o catalisador teve pouco tempo de envelhecimento, observou-se baixos valores de massas molares (MELLO; COUTINHO, 2008a; PIRES et al., 2014a), decorrentes de sítios mais instáveis que provavelmente são provenientes dos átomos mais extremos do Nd presente em estruturas oligoméricas, sendo mais sensíveis à desativação (KWAG, 2010; PIRES et al., 2014a). No entanto, a estereorregularidade dos sítios não foi afetada pela variação das condições de armazenamento, o que parece indicar a produção de sítios catalíticos semelhantes.

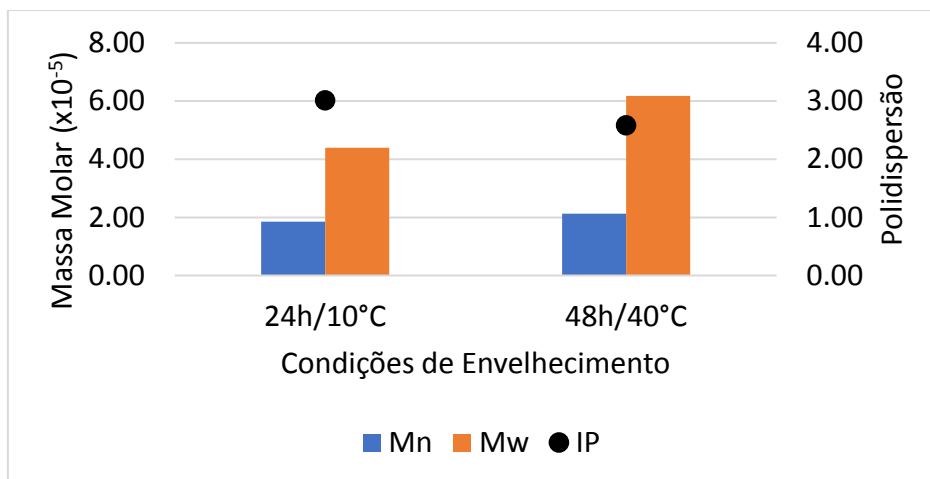


Figura 19 - Influência da temperatura de envelhecimento sobre Mw e Mn ([Nd]= 0,23 mmol/100 g butadieno; razão molar Al/Nd/Cl, 11/1/3, solvente hexano, temperatura de reação de 70°C /2h), adaptado de MELLO e COUTINHO (2008).

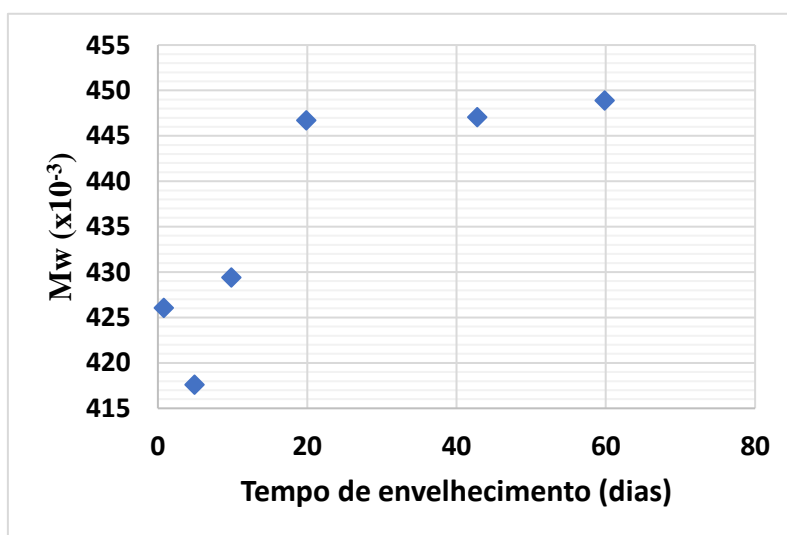


Figura 20 - Influência do tempo e envelhecimento sobre conversão ([Nd]= 0.26 mmol/100 g butadieno; [BD]=12,5% em massa; razão molar Al/Nd/Cl, 10,5/1/2,8, solvente hexano, temperatura inicial de reação de 75°C /2h; catalisador envelhecido a 8,5°C; reações adiabáticas), adaptado de PIRES et al. (2014b).

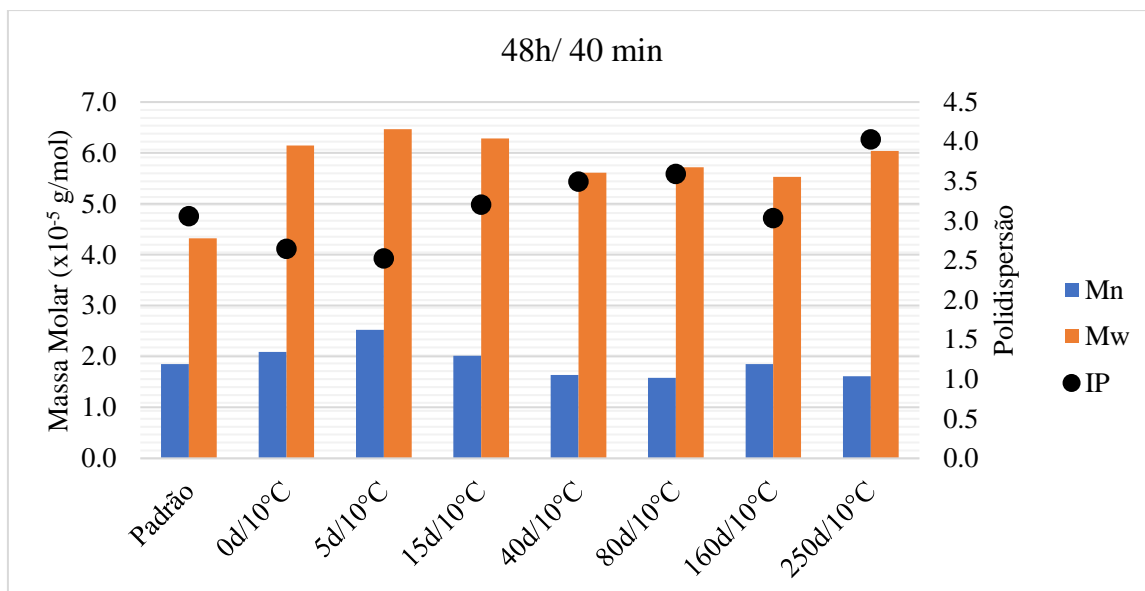


Figura 21 - Influência do tempo de envelhecimento sobre Mw e Mn ($[Nd] = 0,23$ mmol/100 g butadieno; razão molar Al/Nd/Cl, 11/1/3, solvente hexano, temperatura de reação de 70°C /2h) de MELLO e COUTINHO (2008).

2.8.3 Efeito da Temperatura e Concentração do Monômero

A natureza química do halogênio, a concentração do alumínio, a ordem de adição dos reagentes, temperatura de reação, o tipo de solvente e a concentração do monômero podem exercer influência significativa sobre a atividade catalítica e a estrutura do polibutadieno produzido, podendo haver mudanças tanto na massa molar média como na composição isomérica.

Segundo PIRES *et al.* (2004), a conversão do butadieno é significativamente afetada pela temperatura de reação, conforme apresentado na Figura 22. Verificou-se que existe um ponto de máxima conversão entre 70 e 80 °C. Nota-se que a baixas temperaturas, existe um período de indução; no entanto, quando as temperaturas aumentam, as reações começam a taxas elevadas, que são reduzidas ao longo do tempo experimental, devido à desativação dos sítios catalíticos nas temperaturas mais altas, entre 90 e 100°C, e consumo do monômero.

A Figura 23 mostra diferentes modas nas distribuições de massas molares, que podem ser associadas a diferentes tipos de sítios catalíticos. Verifica-se que, quando

a temperatura está entre 50 e 70 °C, os sítios com menor estabilidade são responsáveis pela produção de cadeias poliméricas com baixa massa molar, passando o perfil de bimodal para monomodal. Na temperatura mais elevada, com a presença de sítios mais estáveis, prevalece a produção de polibutadieno de massa molar molecular mais elevada (PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004a).

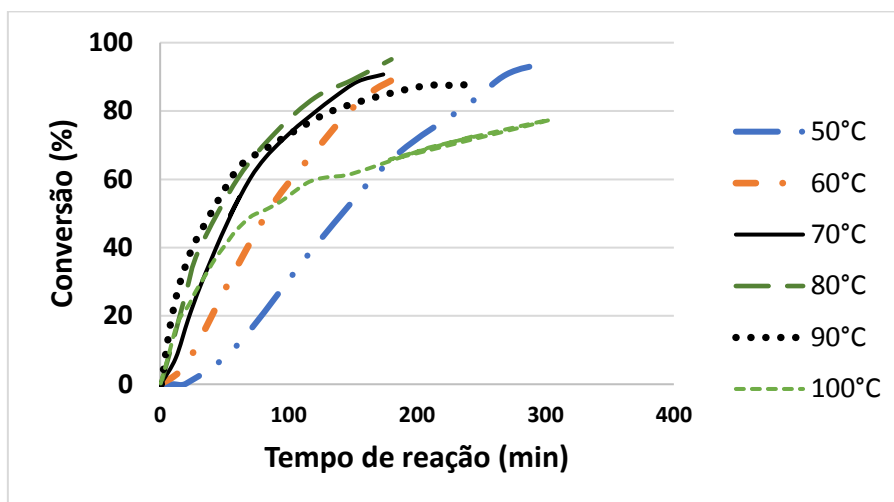


Figura 22 - Efeito da temperatura sobre a conversão do 1,3-butadieno, adaptado de PIRES et al. (2004).

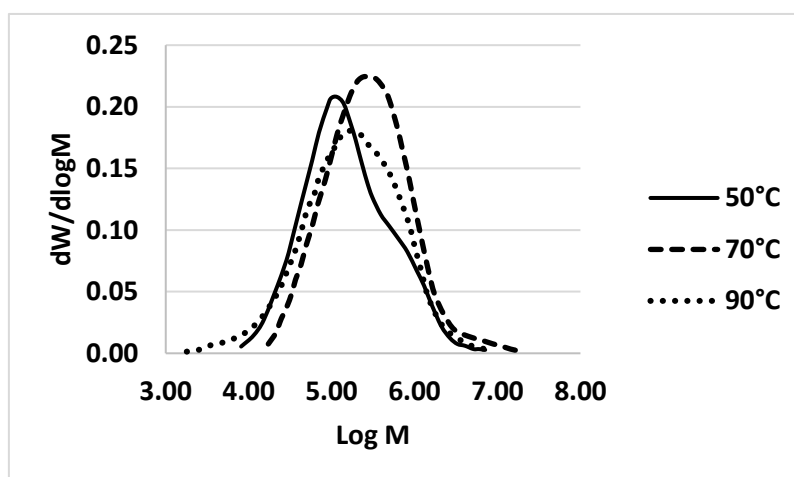


Figura 23 - Efeito da temperatura sobre as curvas de distribuições de massas molares, adaptado de PIRES et al. (2004)

PIRES et al. (2004) realizaram experimentos nas seguintes concentrações de monômero: de 0,56, 0,81 e 1,05 mol. L⁻¹ em hexano; Os autores constataram que a atividade diminui com a redução da concentração, mas que o teor de *cis* se eleva. Isso ocorre porque, quando o 1,3-butadieno está mais diluído, há o favorecimento

relativo da reação de propagação com o aumento da temperatura de reator, conforme mostram a Figura 24 e Figura 25. Esse resultado permite afirmar que os defeitos, associados à inserção trans do monômero, dependem do teor de monômero e tendem a ser favorecidos com o aumento do teor de butadieno. Pode-se analisar que existe uma temperatura ótima para a produção de polibutadieno de alto *cis*, que fica entre 70 e 80 °C, em que o *cis* é máximo; já o teor de vinil é essencialmente constante com a variação de temperatura.

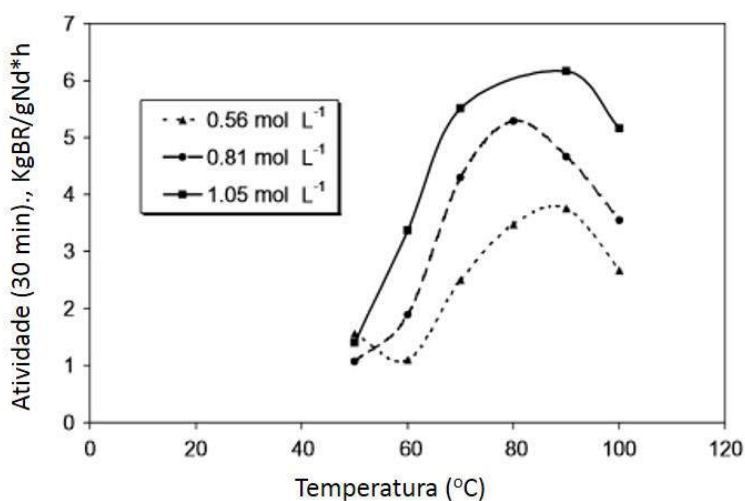


Figura 24 - Influência da temperatura e concentração do monômero sobre a atividade catalítica, adaptado de PIRES; COUTINHO; COSTA (2004a).

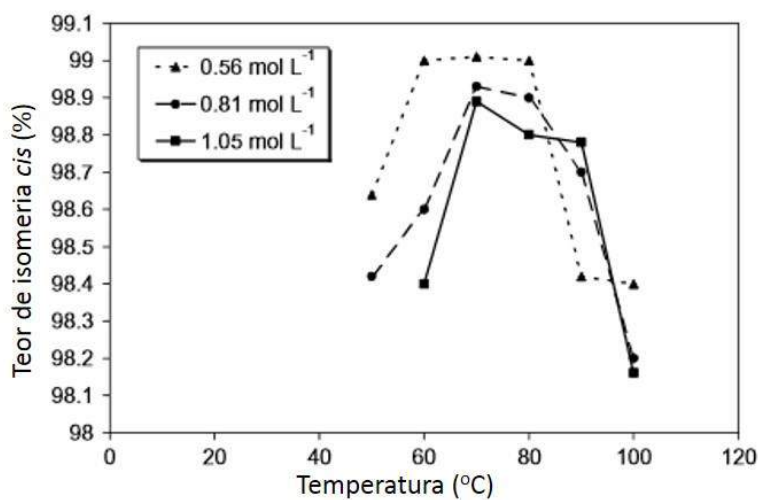


Figura 25 - Influência da temperatura e concentração do monômero sobre a isomeria cis, adaptado de PIRES; COUTINHO; COSTA, (2004a).

Assim como PIRES *et al.* (2004), CHATARSA *et al.*, (2015a) também estudaram os efeitos da temperatura e da concentração de monômero na reação de polimerização do 1,3-butadieno. No entanto, utilizaram catalisadores mistos de Co/Nd. Os resultados são apresentados nas Tabela 17 e Tabela 18. Nota-se na Tabela 17 que a temperatura de reação afeta bastante o desempenho da polimerização do 1,3-butadieno e as características finais do produto. Observou-se um máximo de conversão a 55 °C, sendo que acima desta temperatura ocorreu provavelmente a desativação do catalisador, indicando que a mistura de Co/Nd na presença de DEAC e TEAL é mais suscetível à degradação, quando comparada com sistemas de NdV₃/CTB/DIBAH. No entanto, a temperatura da máxima conversão tornou-se inferior em relação à do sistema NdV₃/CTB/DIBAH, que requer temperaturas mais altas (CHATARSA *et al.*, 2015a).

Tabela 17- Efeito da temperatura de reação sobre a conversão de reação de polimerização do 1,3-butadieno, a microestrutura, a massa molar média e o índice de polidispersão, adaptado de CHATARSA *et al.* (2015a).

| Temperatura (°C) | Conversão (%) | Microestrutura (%) | | | Mw (x10 ⁻³) | IP |
|---------------------|------------------|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|-----|
| | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> | | |
| 45 | 66,9 | 97,7 | 2,11 | 0,19 | 856 | 2,5 |
| 50 | 73,1 | 96,9 | 2,27 | 0,83 | 794 | 2,3 |
| 55 | 81,8 | 97,0 | 2,43 | 0,57 | 753 | 2,6 |
| 60 | 56,9 | 96,5 | 2,69 | 0,81 | 686 | 3,0 |

Condições: Co/Nd = 0,3/0,7; TEAL/Nd = 5,0; DEAC/Nd = 1,5; temperatura de 50°C e 2h de reação em tolueno.

Em relação à concentração do monômero, verifica-se que o aumento da concentração, promove o aumento da conversão, da isomeria *cis* e da massa molar. Como explicado pelos autores, isto pode ser resultado da maior mobilidade molecular do monômero nas conversões e viscosidades mais baixas que favorecem a coordenação monodentada com o metal e a produção do complexo *syn* (que gera a isomeria 1,4-*trans*), com redução de *cis*. Isso contraria os resultados anteriores de PIRES *et al.* (2004), indicando que diferentes sistemas catalíticos podem resultar em distintas respostas cinéticas em relação a evolução da microestrutura. O teor de vinila

não sofreu alteração significativa nos estudos de PIRES *et al.*(2004) e CHATARSA *et al.* (2015a).

Tabela 18 - Efeito da concentração do monômero sobre a conversão de 1,3-butadieno, microestrutura, massa molar média e índice de polidispersão, adaptado de CHATARSA *et al.* (2015a).

| [BD] M | Conversão (%) | Microestrutura (%) | | | Mw (x10 ⁻³) |
|--------|---------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------------|
| | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> | |
| 2,53 | 73,9 | 96,6 | 2,75 | 0,65 | 708 |
| 3,01 | 73,1 | 96,9 | 2,27 | 0,83 | 794 |
| 3,31 | 80,6 | 97,5 | 1,75 | 0,75 | 984 |

Condições: Co/Nd = 0,3/0,7; TEAL/Nd = 5,0; DEAC/Nd = 1,5, 50°C e 2h de reação em tolueno.

Em relação à temperatura e concentração do monômero, nota-se a relevância da análise para o desempenho do catalisador e otimização da reação. Em resumo, diferentes concentrações de monômero podem favorecer a formação de isômeros 1,4-*trans*. Particularmente, sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta mistos mostram-se interessantes, principalmente em relação ao desempenho em baixas temperaturas. Parece clara a existência de uma faixa ótima de temperaturas para a condução da reação.

2.8.4 Efeito do Solvente

Diferentes solventes usados na reação da polimerização do 1,3-butadieno podem afetar a taxa de reação, a massa molar média e a estereoespecificidade do polímero, sendo de extrema importância conhecer esses efeitos no meio reacional (MELLO *et al.*, 2004b).

WILSON (1996) verificou, como mostrado na Tabela 19, que o uso de solventes à base de hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos não afeta a taxa de reação nem as características finais do polímero. Já os solventes aromáticos provocam redução drástica da taxa de reação, já que ambos (butadieno/solvente) competem pela inserção. O uso de solventes aromáticos clorados não parece impactar a atividade catalítica, ocorrendo uma desativação no anel aromático e diminuindo a competição do solvente com o monômero durante a reação de polimerização. O número de átomos de cloro de hidrocarbonetos

clorados afeta a atividade, apesar da atividade ser baixa e de estes solventes deixarem o catalisador praticamente inativo. O uso do THF resultou em catalisador inativo.

Tabela 19 - Influência dos solventes sobre o desempenho da polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de WILSON (1996).

| Solvente | Conversão (%) | 1,4- <i>cis</i> (%) | 1,4- <i>trans</i> (%) | Vinila (%) | Mw x10 ⁻³ (Da) | IP |
|------------------------------|-----------------|---------------------|-----------------------|------------|---------------------------|------|
| Ciclopentano | 100 | 98 | 1,3 | 0,7 | 2500 | 4.47 |
| Hexano | 100 | 98,2 | 1,1 | 0,7 | 2200 | 4.84 |
| Ciclohexano | 100 | 98,3 | 1,1 | 0,6 | 1800 | 3.26 |
| Metilciclohexano | 100 | 98,1 | 1,2 | 0,7 | 1400 | 4.53 |
| Tolueno | 16 | 98,3 | 1,2 | 0,4 | 4000 | 5 |
| Xileno | 10 | 98,7 | 1,5 | 0,2 | 77000 ^a | 5.94 |
| Diclorometano | 31 ^b | | | | | |
| Clorofórmio | 21 ^b | | | | | |
| Tetracloro de Carbono | 100 | 98,8 | 0,8 | 0,5 | 1800 | 2.97 |
| THF | - | | | | | |

Condições: Catalisador MAO Al:Nd:Cl = 264:1:3; 30 min de polimerização.

Observações: ^a Fração solúvel; ^b fração insolúvel;

A influência do uso de solventes alifáticos de naturezas diferentes, como solventes de cadeia aberta (hexano) e de cadeia fechada (ciclohexano), sobre o andamento da reação foi estudada por MELLO *et al.* (2004c) para a reação de formação do polibutadieno, utilizando catalisadores à base de Neodímio. Sabe-se que a solubilidade do catalisador em ciclohexano é superior à solubilidade do catalisador em hexano. Os autores verificaram que o aumento do teor de ciclohexano aumenta o teor da isomeria *cis* e reduz o teor de isomeria *trans*, mantendo constante o teor de vinila, conforme apresentado na Tabela 20.

O efeito do solvente, sobre massa molar média, mostrado na, Tabela 21 indica que o aumento do teor de ciclohexano diminui a massa molar e aumenta polidispersão (MELLO *et al.*, 2004b).

Tabela 20- Influência da natureza do solvente sobre a microestrutura do polibutadieno. Adaptado de MELLO et al. (2004c).

| Composição (% v/v) | | Microestrutura | | |
|-----------------------|-------------|----------------|-----------|------------|
| Hexano | Ciclohexano | 1,4-cis | 1,4-trans | 1,2-vinila |
| 100 | 0 | 98,2 | 1,3 | 0,5 |
| 80 | 20 | 98,3 | 1,2 | 0,5 |
| 50 | 50 | 98,4 | 1,1 | 0,5 |
| 20 | 80 | 98,9 | 0,5 | 0,6 |
| 0 | 100 | 99,1 | 0,4 | 0,5 |

Condições: razão Al:Nd:Cl = 11/1/3; tempo de reação: 2 horas.

Tabela 21 Influência do solvente sobre a massa molar média e o índice de polidispersão (IP), adaptado de MELLO et al. (2004c).

| Composição (% V/V) | | Massa molar ($\times 10^{-3}$ g/mol) | | |
|--------------------|-------------|---------------------------------------|-----|-----|
| Hexano | Ciclohexano | Mn | Mw | IP |
| 100 | 0 | 1,1 | 368 | 3,3 |
| 80 | 20 | 1,02 | 411 | 4,0 |
| 50 | 50 | 0,84 | 373 | 4,4 |
| 20 | 80 | 0,57 | 289 | 5,1 |
| 0 | 100 | 0,44 | 223 | 5,1 |

Condições: razão Al:Nd:Cl = 11/1/3; tempo de reação: 2 horas.

Para catalisadores mistos Co/Nd, o ciclohexano também foi mais eficiente em comparação com o tolueno, indicando que o aumento do teor de ciclohexano elevou a conversão para mais de 90%. Isto indica que o átomo H-benzila do tolueno pode ser transferido para o terminal arila da cadeia de polibutadieno, resultando na terminação da reação de propagação de cadeia, como discutido na literatura (FRIEBE; NUYKEN; OBRECHT, 2006a).

A mistura de ciclohexano com tolueno resultou em efeito significativo sobre as microestruturas dos polímeros obtidos. O uso do ciclohexano como solvente para o sistema catalítico Co/Nd/TEAL/DEAC gerou massas molares e índices de polidispersão de $11,5 \times 10^5$ g/mol e de $3,30 \times 10^5$ g/mol respectivamente. Comparando estes valores com

os valores obtidos por MELLO *et al.* (2004), que utilizou o sistema Nd/CTB/DIBAH e que obteve massa molar de $2,23 \times 10^5$ g/mol e índice de polidispersão 5,1, é possível mostrar que a presença do Co no catalisador misto possibilita que ocorra redução do efeito de transferência de cadeia (CHATARSA *et al.*, 2015b).

Tabela 22- Efeito da razão (w/w) do tolueno/ciclohexano sobre a conversão da reação de polimerização do 1,3-butadieno, a microestrutura, a massa molar média e o índice de polidispersão. (Adaptado de CHARTASA *et al.* (2015b).

| Tolueno/ Ciclohexano | Conversão (%) | 1,4- <i>cis</i> (%) | 1,4- <i>trans</i> (%) | 1,2- <i>vinila</i> (%) | Mw ($\times 10^{-3}$ g/mol) | IP |
|-------------------------|------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----|
| 1/0 | 73,1 | 96,9 | 2,27 | 0,87 | 794 | 2.3 |
| 7/3 | 81,4 | 97,4 | 1,84 | 0,76 | 905 | 3.1 |
| 5/5 | 81,6 | 96,1 | 2,93 | 0,97 | 797 | 2.7 |
| 3/7 | 91,6 | 96,2 | 3,21 | 0,59 | 839 | 2.5 |
| 0/1 | 90 | 96,6 | 2,63 | 0,77 | 1150 | 3.3 |

Condições: $[BD]=3,01$ M; razão molar Co/Nd = 0,3/0,7; razão TEAL/Nd = 5,0; razão DEAC/Nd = 1,5; temperatura de reação de 50 °C por 2 horas.

Pelo que foi descrito, é possível concluir que o meio solvente exerce efeito significativo sobre o andamento da reação. Os solventes que resultaram em melhor desempenho foram o ciclohexano e o hexano. Em sistemas catalíticos não mistos, o ciclohexano parece participar da etapa de transferência de cadeia, o que foi coibido quando o sistema catalítico de Co/Nd foi aplicado. O hexano produz massas molares maiores e índices de polidispersão mais estreitos em relação ao ciclohexano; no entanto, o teor de *cis* foi maior quando se utilizou o ciclohexano como solvente. Isso mostra que o solvente pode modificar a estrutura final do catalisador no meio reacional e afetar a interação com o monômero. O efeito do solvente está usualmente relacionado a efeitos termodinâmicos associados à solvatação do complexo catalítico e modificação da atividade do monômero no meio reacional, além da participação do solvente nas etapas de transferência de cadeia.

2.8.5 Efeito dos Doadores de Cloro

As variações e as concentrações dos aquilalumínios e dos haletos de aquilalumínios exercem grande influência sobre a conversão, a estereorregularidade

e a massa molar na polimerização do 1,3-butadieno (QUIRK et al., 2000a). Por exemplo, a Tabela 23 mostra que a concentração de EASC resulta em um máximo de conversão.

Tabela 23 - Conversão e massa molar do polibutadieno produzido com o sistema catalítico NdV₃/EASC/DIBAH, adaptado de QUIRK et al. (2000).

| EASC:Nd (Razão Molar) | Conversão (%) | M_w (x10⁻³g/mol) | M_w/M_n |
|----------------------------------|----------------------|--|------------------------------------|
| 0,5 | 64 | 410 | 5,8 |
| 1,0 | 86 | 230 | 3,6 |
| 1,5 | 84 | 222 | 3,9 |
| 2,0 | 73 | 300 | 4,7 |
| 4,0 | 58 | 560 | 8,2 |

Condições: Influência da razão EASC:Nd para DIBAH:Nd=25; [Nd]=0,11 mmol/100 g Bd; [Bd] = 14% em ciclohexano; tempo de reação de 1 h a 70°C.

Ao aumentar a concentração de EASC, primeiramente ocorre um aumento do rendimento e redução da massa molar, atingindo o ponto de máxima conversão na razão molar EASC:Nd=1,0. A partir de razões molares superiores a 1,0, ocorre um decréscimo da conversão e aumento da massa molar do polímero. Segundo WILSON; JENKINS (1995), isso se deve à aglomeração de partículas de NdCl₃ insolúveis, resultado do excesso de cloração. A presença de grandes quantidades de compostos com caráter de ácido de Lewis diminui ou inibe a atividade catalítica (OEHME; GEBAUER; GEHRKE, 1993). Na razão molar EASC:Nd=4, a distribuição de massas molares apresentou bimodalidade, explicada pela presença de múltiplos sítios ativos no catalisador. A estereorregularidade não foi alterada, mantendo-se o *cis* igual a 98%.

Considera-se que a baixa concentração de haletos (EASC:Nd=0.5) e a baixa concentração de sítios ativos, gerados pela insuficiência do cloro, explica a baixa conversão e a alta massa molar observada na Figura 26 (QUIRK et al., 2000). Segundo FRIEBE et al. (2002), a atividade catalítica é diretamente proporcional à eletronegatividade do halogênio envolvido. Quanto menos eletronegativo é o halogênio, maior é a instabilidade do catalisador. A relação halogênio/neodímio também influencia a conversão da reação de polimerização do butadieno, sendo que,

quanto menor é a razão molar entre o halogênio e o neodímio, menor também é o número de sítios ativos formados, reduzindo a conversão.

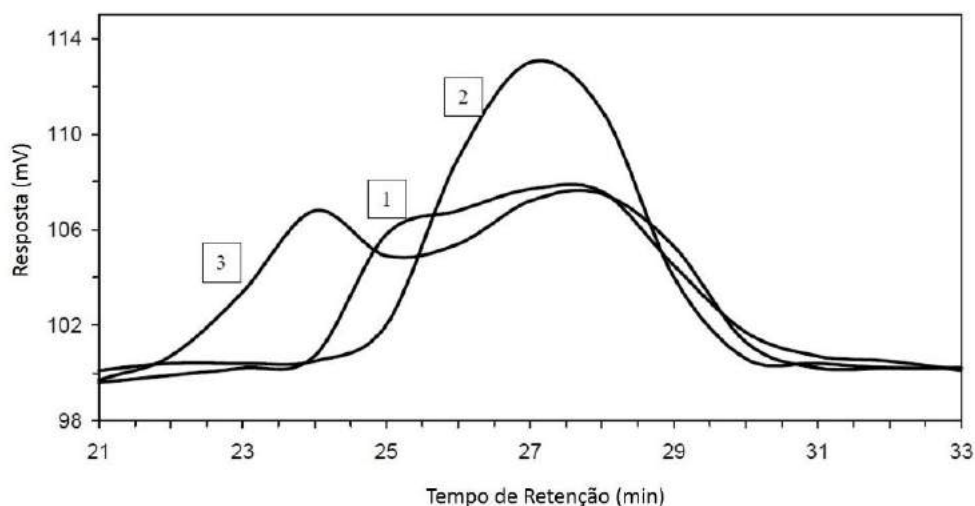


Figura 26 -Distribuição de massas molares de polibutadienos preparados com diferentes razões molares de EASC:Nd. EASC:Nd=0,5 [1]; EASC:Nd=1,0 [2]; EASC:Nd=4,0 [3]; adaptado de QUIRK *et al.* (2000).

PIRES *et al.* (2014) estudaram a influência da razão Cl/Nd sobre o andamento da reação, incluindo uma ampla faixa de variação, com a formação de catalisadores de baixa atividade e até de catalisadores heterogêneos, sendo a faixa de razão molar Cl/Nd escolhida entre 1 e 6. A Figura 27 apresenta resultados deste estudo. Observa-se que existe uma faixa ótima da razão Cl/Nd entre aproximadamente 3:1 e 5:1, sendo que razões mais baixas ou mais altas causam o retardamento da reação. A Figura 28 mostra que a queda apresentada nos extremos opostos da razão molar Cl/Nd pode ser devida à presença de menor quantidade de sítios ativos, por conta da cloração ineficiente [na extremidade inferior] e de cloração excessiva [na extremidade superior] do sistema catalítico.

A Tabela 24 mostra a conversão, massas molares médias e viscosidades Mooney dos polibutadienos formados. Verifica-se a máxima conversão na razão Cl/Nd de 2,94, onde o valor de M_w foi máximo, na mesma condição de máximo índice de polidispersão.

Tabela 24 - Influência da razão molar Cl/Nd na massa molar média e índice de polidispersão, adaptado de PIRES *et al.*, (2014).

| Razão Molar Cl/Nd | Conversão (%) | M_n ($\times 10^{-3}$ g/mol) | M_w ($\times 10^{-3}$ g/mol) | IP | Mooney ML(1+4) |
|------------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----|-------------------|
| 0,98 | 81,6 | 103 | 398 | 3,9 | 31,6 |
| 1,95 | 91,3 | 124 | 468 | 3,8 | 42,2 |
| 2,94 | 93,6 | 132 | 542 | 4,1 | 43,0 |
| 3,94 | 92,8 | 125 | 517 | 4,1 | 43,0 |
| 4,85 | 92,2 | 135 | 529 | 3,9 | 42,9 |
| 6,03 | 90,3 | 149 | 551 | 3,7 | 47,5 |

Condições: $[Nd]=0,20$ mmol/100g BD; $[BD]=6,5\%$ em peso; razão molar $Al/Nd=15$; $T=70^\circ C$.

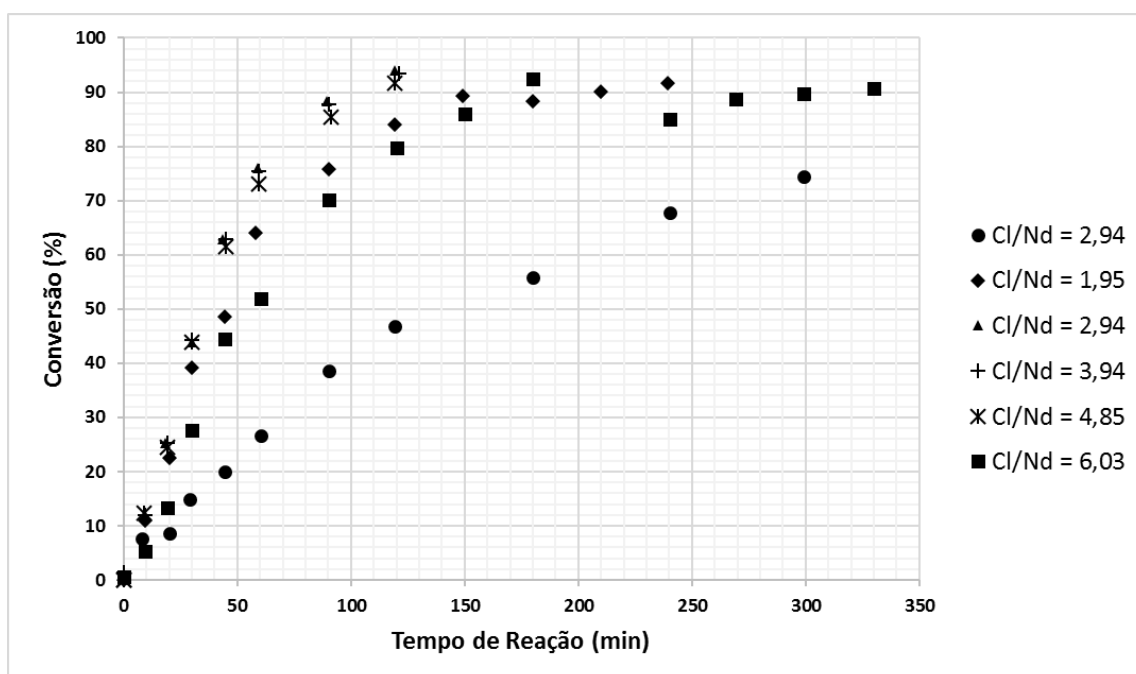


Figura 27 - Influência da razão molar Cl/Nd sobre a reação de polimerização do butadieno na conversão (PIRES *et al.*, 2014b). Condições: $[Nd]=0,20$ mmol/100g Bd; $[Bd]=6,5\%$ em peso; razão molar $Cl/Nd=2,9$; $70^\circ C$ por 120 min).

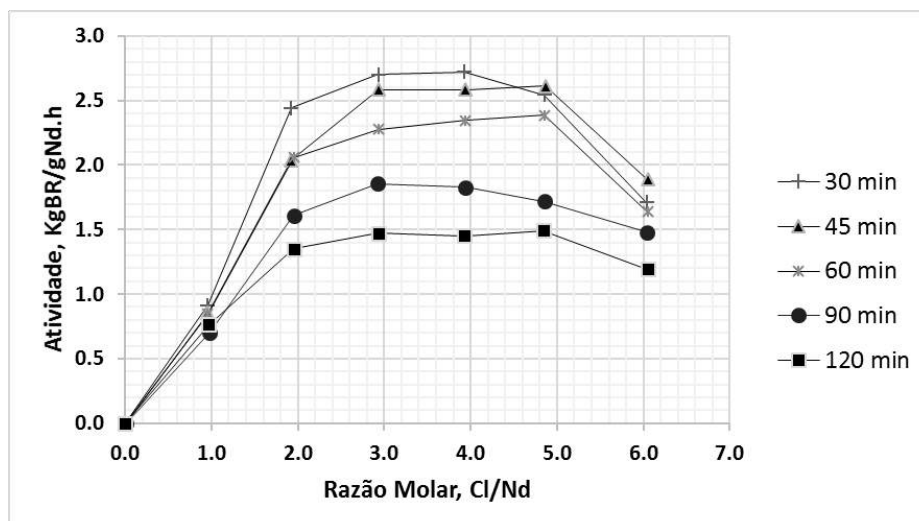


Figura 28 - Influência da razão molar Cl/Nd sobre a reação de polimerização do butadieno na atividade catalítica (PIRES *et al.*, 2014b). Condições: $[Nd]=0,20$ mmol/100g Bd; $[Bd]=6,5\%$ em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; $70^{\circ}C$ por 120 min).

Outros pesquisadores (OEHME; GEBAUER; GEHRKE, 1993; WANG *et al.*, 2013) estudaram a influência dos doadores de cloro sobre a massa molar do produto obtido, com apresentado na Tabela 25 e na Figura 29. Nota-se que os sistemas com Me_2SiCl_2 e $Al_2Et_3Cl_3$ produziram polibutadienos com índices de polidispersão mais estreitos, em comparação com os outros doadores de elétrons. Isso indica que os doadores de cloro afetam as distribuições e a natureza dos sítios ativos e podem participar das reações de transferência de cadeia.

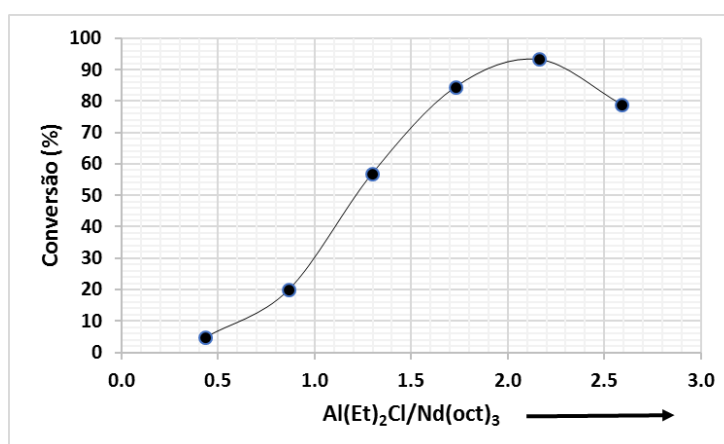


Figura 29 - Efeito da razão $Al(Et)_2Cl/Nd(oct)_3$ na conversão de butadieno (OEHME *et al.*, 1993). Condições: $[catalisador]=1,5$ mmol; $[BD]=0,73$ mol/L; razões molares $Nd(oct)_3/Al(Et)_2Cl/Al(Et)_3 = 1/2,5/40$; temperatura de reação de $60^{\circ}C$ e tempo de reação de 120 min.

Tabela 25 - Efeito dos doadores de elétrons na reação de polimerização de 1,3-butadieno utilizando o catalisador $Nd(OiPr)_3/Al(iBu)_2H$ /sistemas clorados, adaptado de WANG et al. (2013).

| Condição | Fonte de Cl | [Cl]/[Nd] | Conversão (%) | $M_n \times 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|----------|---------------|-----------|---------------|----------------------|-----------|
| 1 | Me_2SiCl_2 | 2.0 | 99.3 | 7.49 | 1.36 |
| 2 | | 3.0 | 100 | 7.37 | 1.54 |
| 3 | CCl_4 | 2.0 | 95.0 | 6.68 | 3.67 |
| 4 | | 3.0 | 99.6 | 7.27 | 4.39 |
| 5 | $iBuCl$ | 2.0 | 97.6 | 6.44 | 3.24 |
| 6 | | 3.0 | 97.8 | 6.39 | 5.54 |
| 7 | $Al(iBu)_2Cl$ | 2.0 | 95.8 | 5.99 | 3.04 |
| 8 | | 3.0 | 96.4 | 5.69 | 3.59 |
| 9 | $AlEt_2Cl$ | 2.0 | 94.9 | 5.82 | 3.36 |
| 10 | | 3.0 | 97.4 | 5.62 | 3.70 |
| 11 | $AlEtCl_2$ | 2.0 | 94.8 | 5.63 | 2.56 |
| 12 | | 3.0 | 100 | 6.45 | 4.25 |
| 13 | $AlEt_3Cl_3$ | 2.0 | 95.3 | 5.65 | 1.74 |
| 14 | | 3.0 | 96.6 | 4.87 | 2.43 |

FERREIRA; MELLO; COUTINHO, (2009), estudaram a influência do CTB (cloreto de *t*-butila), DEAC (cloreto de dietilaluminio) e EASC (sesquicloreto de etilalumínio) sobre os efeitos causador por catalisadores à base de NdV (Versatato de Neodímio) e DIBAH. Eles verificaram a influência destes doadores sobre a conversão, a atividade, as massas molares médias e isomeria dos polibutadienos produzidos. Em relação aos valores de conversão encontrados experimentalmente e apresentados na Figura 30, nota-se uma vez mais que existem valores ótimos para a relação Cl:Nd, sendo para o *t*-BuCl igual a 3:1; para o EASC igual 0.5:1; e para o DEAC igual 1:1. O fato de haver valores de conversão reduzidos e abaixo dos valores observados no ponto de ótimo pode ser devido à redução dos sítios catalíticos, formação de sítios menos ativos no catalisador ou ainda devido à menor quantidade de átomos de Cl.

Nas Figura 31 e Figura 32, FERREIRA *et al.* (2009) apresentam a influência que a estrutura do composto halogenado causa na conversão, quando utilizados nas mesmas razões molares. Verifica-se que tanto nas razões de 1:1 e 3:1 o agente de halogenação DEAC apresentou melhor desempenho no quesito conversão. Para Cl: Nd = 3:1 a ordem de atividade foi $DEAC > t - BuCl > EASC$ e para Cl: Nd = 1:1 ficou $DEAC > EASC > t - BuCl$. Estes resultados, devido às condições de reação utilizadas, não corroboraram os resultados de QUIRK *et al.* (2000), que encontrou $EASC = DEAC < t - BuCl$. Isso mostra uma vez mais que diferentes sistemas catalíticos podem responder de forma diferenciada a estímulos resultante da modificação das condições de reação.

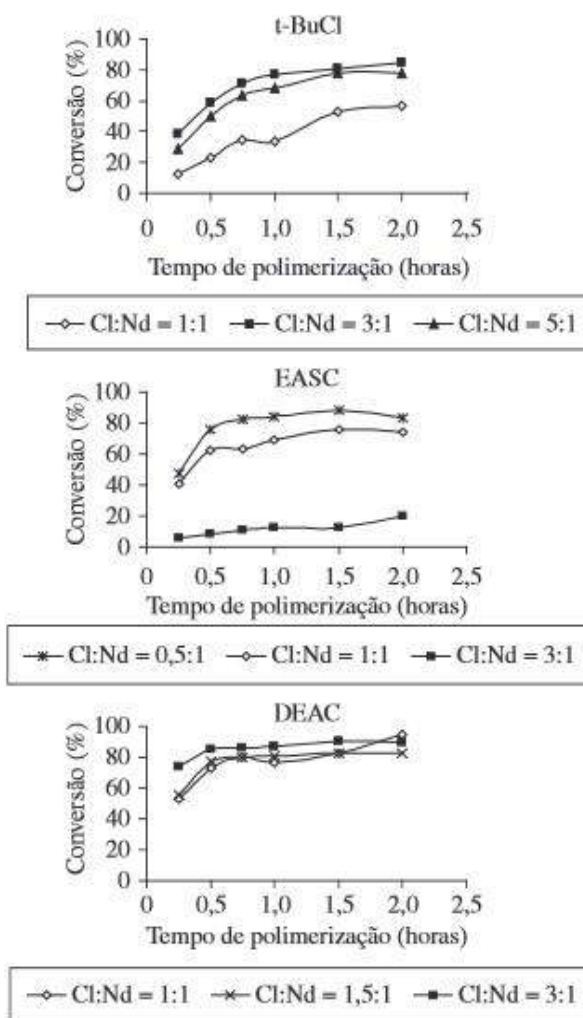


Figura 30 - Influência da razão molar Cl/Nd sobre a conversão do 1,3-butadieno para diferentes agentes de halogenação, adaptado de FERREIRA *et al.* (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas.

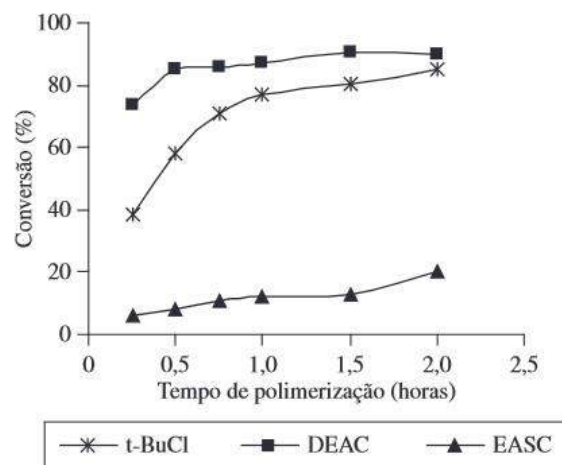


Figura 31- Influência da estrutura do agente de halogenação (Cl:Nd = 3:1) sobre a conversão da polimerização, adaptado de FERREIRA et al., (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas.

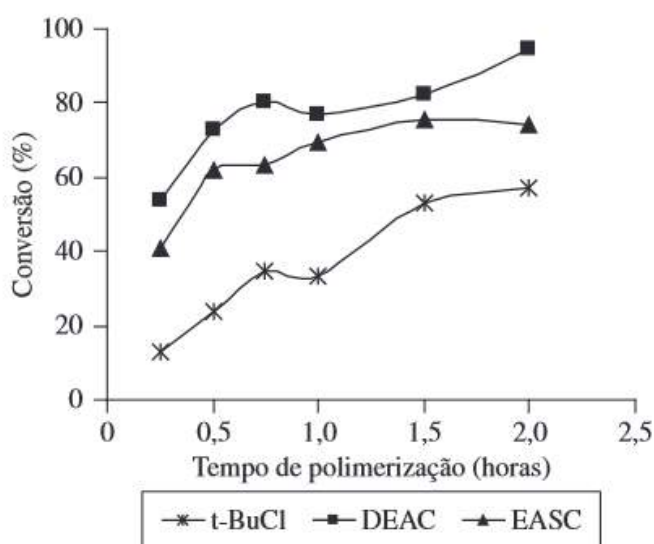


Figura 32 - Influência da estrutura do agente de halogenação (Cl:Nd = 3:1) sobre a conversão da polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de FERREIRA et al. (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas.

Na Tabela 26 vê-se claramente a influência do agente de cloração e da razão molar Cl: Nd sobre a massa molar e a microestrutura do polibutadieno formado. Concluiu-se que, com o uso do t-BuCl e DEAC, ocorreu um aumento na massa molar, quando foi aumentada a razão Cl:Nd, podendo isso ser devido ao aumento de sítios ativos insolúveis formados com o aumento da razão molar. Logo, conclui-se também que, em menores razões molares de Cl:Nd, pode ocorrer a formação de sítios menos

ativos ao invés de menor número de sítios ativos. Conforme discutido por PIRES (2004), caso ocorresse a formação de menor quantidade de sítios ativos, a massa molar média deveria apresentar valores maiores em condições de baixa razão Cl: Nd. Já no caso do EASC, a formação de polibutadieno de alta massa molar na razão 0.5:1 pode ser devida ao menor número de sítios ativos, porque a quantidade de Cl presentes no sistema é muito inferior que aquela associada ao uso do DEAC.

Tabela 26 – Influência do agente de halogenação e da razão molar Cl:Nd sobre a massa molar (M_n e M_w) do polibutadieno, adaptado de FERREIRA et al. (2009).

| Agente de Halogenação | Cl:Nd | M_n ($\times 10^{-5}$ g/mol) | M_w ($\times 10^{-5}$ g/mol) | 1,4-cis (%) | 1,4-trans (%) | 1,2-vinila (%) |
|-----------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|----------------|------------------|-------------------|
| t-BuCl | 1 | 0,8 | 2,4 | 95 | 4,0 | 1,0 |
| | 3 | 1,9 | 4,9 | 98,1 | 1,3 | 0,6 |
| | 5 | 1,8 | 5,0 | 97,3 | 1,6 | 1,0 |
| EASC | 0.5 | 1,0 | 2,8 | 96,1 | 3,1 | 0,8 |
| | 1 | 0,4 | 1,7 | 92,5 | 6,6 | 0,9 |
| | 3 | 0,2 | 2,5 | 93,4 | 3,9 | 2,7 |
| DEAC | 1 | 0,5 | 1,4 | 87,4 | 11,7 | 0,9 |
| | 1.5 | 0,4 | 1,7 | 91,5 | 7,5 | 1,0 |
| | 3 | 0,4 | 1,9 | 92,1 | 6,8 | 1,1 |

Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas.

Em relação à microestrutura, nota-se que o composto halogenado t-BuCl apresentou os mais elevados valores de *cis* em relação aos outros compostos halogenados. Isso provavelmente se deve ao fato da velocidade de inserção do monômero ser mais rápida do que a de isomerização, o que mostra que o doador de cloro pode afetar o equilíbrio cinético que se estabelece entre essas etapas reacionais.

A Figura 33 relaciona a velocidade de propagação da reação com a razão molar entre Cl: Nd. Nota-se que existe correlação entre os resultados da constante de velocidade e os valores de isomeria apresentados, corroborando a tese de que a forma de isomeria *trans* é mais estável, sendo esta determinada pela velocidade relativa. A formação de *cis* ocorre em maior quantidade quando a velocidade com que o monômero é inserido é maior que a velocidade de isomerização.

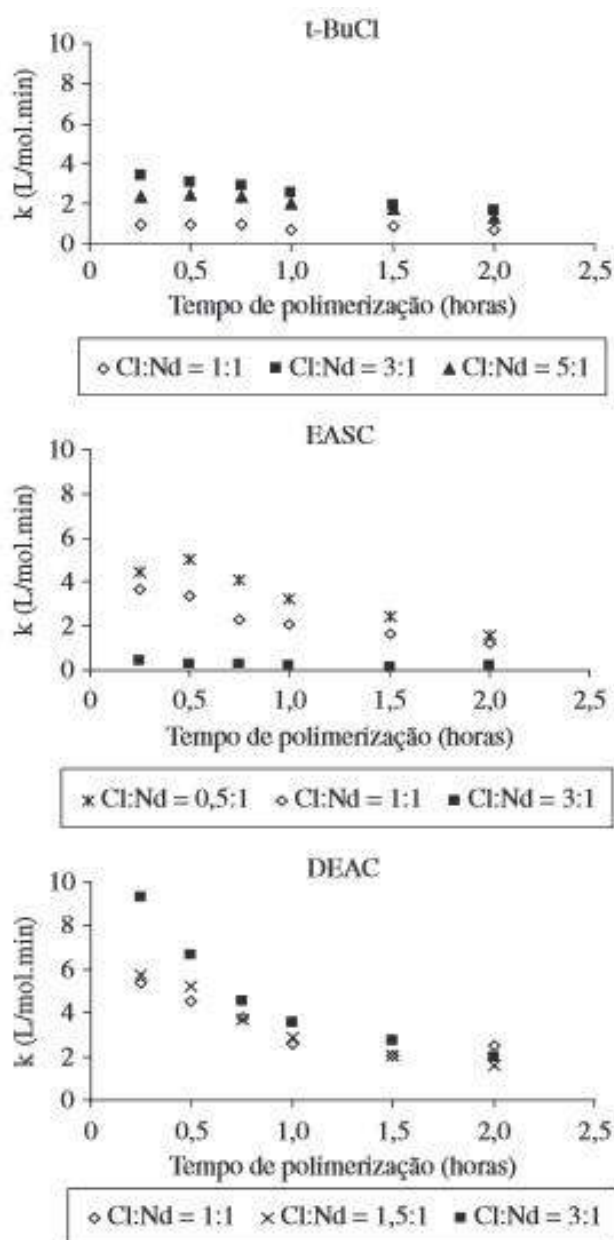


Figura 33- Influência da razão molar Cl: Nd na constante de velocidade de propagação, adaptado de FERREIRA et al. (2009). Condições: as reações foram realizadas na temperatura de 70 °C por 2 horas.

2.8.6 Efeito dos Organoalumínios

A polimerização de dienos ocorre apenas quando o sistema catalítico à base de lantanídeo é alimentado na presença de um cocatalisador, usualmente um alquilalumínio (PORRI et al., 2000). Existem alguns estudos (FRAGA et al., 2003; MAITI et al., 2014; MELLO et al., 2004c; OEHME; GEBAUER; GEHRKE, 1993; PIRES et al., 2014b; PORRI et al., 2000; QUIRK et al., 2000a; WANG et al., 2013;

WILSON, 1996) sobre o efeito da concentração de cocatalizadores na polimerização do 1,3-butadieno e isopreno (VITORINO *et al.*, 2012).

Segundo QUIRK *et al.* (2000), o aumento no teor de DIBAH aumenta a conversão; no entanto, quando a razão DIBAH/Nd é igual ou superior a 40, a conversão permanece constante, conforme apresentado na Tabela 27. O aumento da conversão pode ter ocorrido pelo aumento da concentração de espécies alquiladas e ao aumento da concentração das espécies ativas. A estabilidade de máximo de conversão e de velocidade de reação indicam a saturação de formação dos sítios ativos.

Tabela 27 - Influência da razão molar Nd:DIBAH sobre a conversão, microestrutura e massas molares médias do polibutadieno produzido, utilizando como sistema catalítico NdV3/EASC/DIBAH, adaptado de QUIRK *et al.*, (2000).

| DIBAH: Nd | Conversão (%) | M _w (x10 ⁻³ g/mol ⁻¹) | IP | 1,4- <i>cis</i> |
|-----------|---------------|--|-----|-----------------|
| 10 | 64 | 390 | 3.0 | 99 |
| 25 | 88 | 210 | 3.5 | 98 |
| 30 | 90 | 180 | 4.1 | 98 |
| 40 | 98 | 150 | 5.3 | 99 |
| 60 | 98 | 110 | 7.9 | 96 |

Condições: EASC:Nd (razão molar)=1; [Nd]=0,11 mmol/100g BD; [BD]=14% (p/p) em ciclohexano; tempo de 1h a 70°C.

QUIRK *et al.* (2000) verificaram mudanças na estereorregularidade e massas molares médias quando eram alteradas as razões molares de DIBAH/Nd. Na razão de 60/1, o teor de *cis* foi de 96%, enquanto em teores menores ficaram entre 98 – 99%. A massa molar média caiu com o aumento da razão DIBAH:Nd e ocorreu aumento do índice de polidispersão, indicando a reação de transferência de cadeia para o DIBAH.

Segundo OEHME *et al.* (1993), a conversão, a viscosidade, a massa molar média e a microestrutura podem variar com a variação da razão molar de (trietilalumínio) TEA/Nd. Foram verificados um aumento na conversão e redução do *cis* e da massa molar média com o aumento da razão de TEA/Nd. O perfil da conversão é apresentado na Figura 34. Observa-se claramente a existência de um ponto de máxima conversão como usual em sistemas catalíticos similares. O efeito esta

associado a sobre alquilação do complexo metálico e a modificação expressiva do número de oxidação do centro ativo.

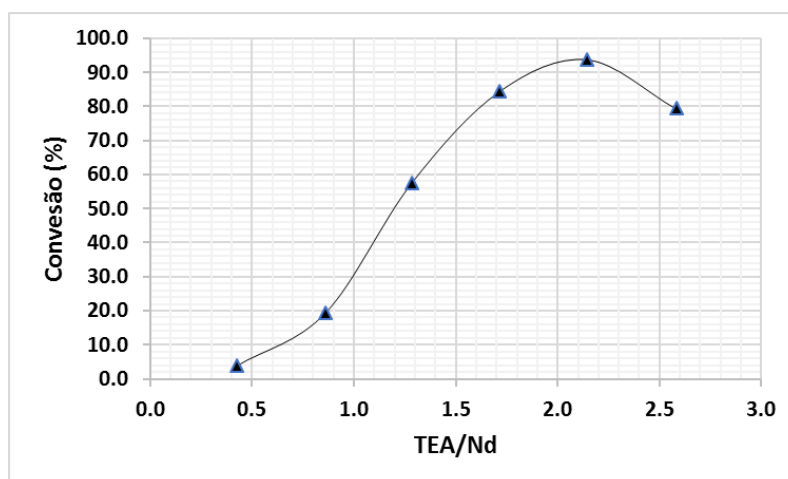


Figura 34 - Efeito da razão molar TEA/Nd sobre a conversão do 1,3-butadieno, adaptado de OEHME *et al.* (1993). Condições: $[Nd] = 1.53 \text{ mol/L}$; $[BD] = 0.73 \text{ mol/L}$; razão molar $Nd(oct)_3/Al(Et)_2Cl/Al(Et)_3 = 1/2.5/40$; a reação ocorreu à 60°C por 2 horas.

WILSON (1996) estudou o efeito dos teores de MAO (metil-aluminoxano) e TIBAO (tetra-isobutilaluminoxano) sobre as características dos polibutadienos produzidos com a presença de MAO e TIBAO, como apresentado na Tabela 28. Observa-se forte efeito do cocatalisador sobre as propriedades do produto final.

De acordo com FRAGA *et al.* (2003), o organoalumínio afeta a produtividade (Figura 35), a estereosseletividade (Figura 36), a massa molar média (Figura 37) e a polidispersão (Tabela 30) do produto final. Os resultados de produtividade mostram a influência do tipo de aquilalumínio e da razão molar Al/Nd sobre a produtividade do polibutadieno. A produtividade foi reduzida com o diminuição do tamanho do radical, seguindo a ordem nas condições utilizadas:



Esse comportamento ocorre porque, quanto mais volumoso é o substituinte mais fácil é a quebra da ligação Al-C, sendo maior o poder alquilante do organoalumínio utilizado. Como a alquilação do composto de Nd constitui a primeira etapa da reação, um radical mais volumoso forma mais sítios, levando à maior produtividade (FRAGA *et al.*, 2003).

A Figura 35 mostra que o teor de *cis* aumentou com a diminuição do tamanho do constituinte ligado ao alumínio na ordem:



Este resultado pode ser atribuído ao estereoidempimento causado pelo grupo alquila. Quando o substituinte é menos volumoso, permite-se melhor orientação do 1,3- butadieno para a inserção *cis*. Foi possível observar também, que os teores de vinila permaneceram constantes e que os teores de *trans* variaram inversamente aos teores de *cis*, como esperado (WILSON, 1995).

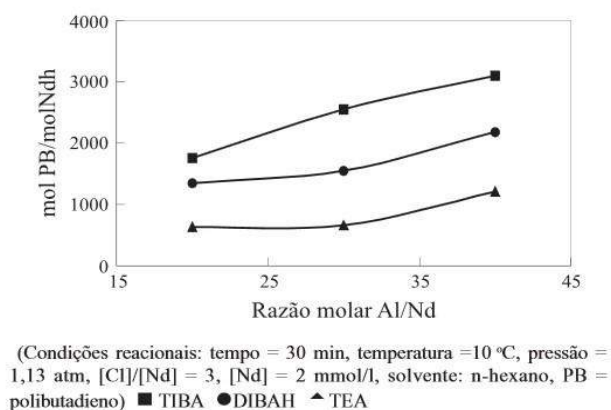


Figura 35 - Variação da produtividade com o tipo de alquilalumínio, adaptado de FRAGA et al., (2003).

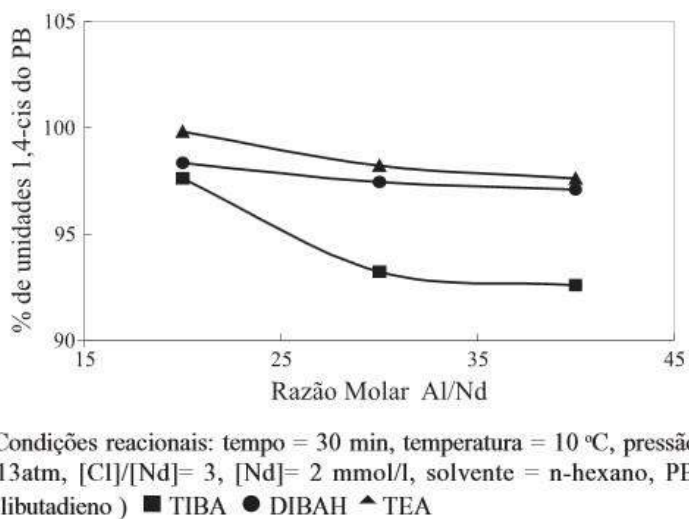


Figura 36 – Variação do teor de *cis* com o tipo de alquilalumínio, adaptado de FRAGA et al., (2003).

Tabela 28 - Desempenho do cocatalisador na polimerização do 1,3-butadieno e as características do polímero produzido (WILSON, 1996).

| Aluminoxano | Al:Nd:Cl | t _{reação} (min) | Microestrutura (%) | | | Macroestrutura | |
|-------------|----------|------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---|------|
| | | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> | M _w x10 ⁻³ (g/mol) | IP |
| MAO | 20:1:3 | 10 | 98,1 | 0,6 | 0,5 | 106 | 10,1 |
| | | 30 | 98,2 | 1,3 | 0,6 | 125 | 8,2 |
| | | 60 | 97,9 | 1,5 | 0,6 | 142 | 8,4 |
| | | 240 | 97,7 | 1,7 | 0,6 | 129 | 8,5 |
| MAO | 100:1:3 | 10 | 99,4 | 0,2 | 0,4 | 1500 | 2,6 |
| | | 30 | 99,3 | 0,2 | 0,5 | 1500 | 2,8 |
| | | 60 | 99,1 | 0,3 | 0,6 | 1500 | 3 |
| | | 240 | 99,1 | 0,4 | 0,6 | 2000 | 3 |
| MAO | 264:1:3 | 10 | 99,2 | 0,2 | 0,6 | 2000 | 2,9 |
| | | 30 | 98,7 | 0,6 | 0,7 | 3200 | 4,6 |
| | | 60 | 98,8 | 0,5 | 0,7 | 2200 | 4,3 |
| | | 240 | 98,5 | 0,8 | 0,7 | 2400 | 3,2 |
| TIBAO | 20:1:3 | 10 | 98,1 | 1,3 | 0,6 | 92 | 10 |
| | | 30 | 97,8 | 1,5 | 0,6 | 141 | 8,7 |
| | | 60 | 97,7 | 1,6 | 0,7 | 157 | 8,7 |
| | | 240 | 97,6 | 1,3 | 0,7 | 165 | 8,6 |
| TIBAO | 100:1:3 | 10 | 99 | 0,4 | 0,6 | 2700 | 4,2 |
| | | 30 | 98,7 | 0,7 | 0,6 | 4500 | 6,4 |
| | | 60 | 98,7 | 0,7 | 0,5 | 2800 | 5,7 |
| | | 240 | 98,6 | 0,8 | 0,6 | 4000 | 10,7 |

Condições: [Nd]=0,15 mmol Nd/ 100 g de BD; [BD]=14% do teor em massa; tempo de envelhecimento do catalisador de 20 horas; temperatura de reação 60 °C.

Na Tabela 29 nota-se a tendência de redução de *cis* com o aumento da razão molar Al/Nd, para todos os cocatalisadores utilizados. Uma suposição é que, quando ocorre alquilação em excesso do centro ativo, diminui-se a estereosseletividade em

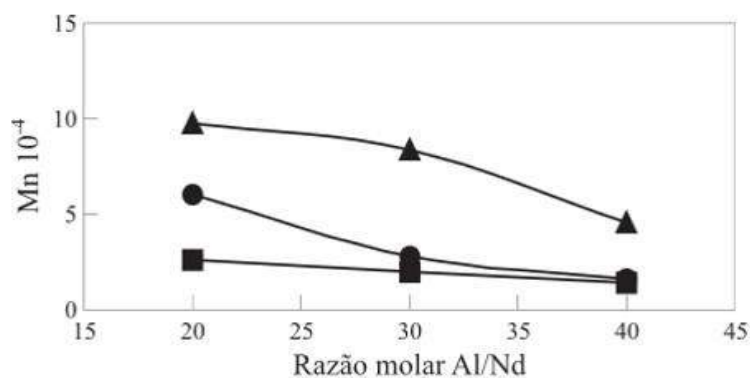
relação à formação de *cis*. Verifica-se também que com o cocatalisador DIBAH a microestrutura é menos afetada pela razão Al/Nd, podendo isso ser atribuído ao menor poder alquilante desse composto no meio de polimerização (FRAGA *et al.*, 2003).

Tabela 29 - Influência da razão Al/Nd sobre a microestrutura, adaptado de FRAGA *et al.* (2003).

| Cocatalisador | Al:Nd | Microestrutura (%) | | |
|---------------|-------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> |
| DIBAH | 20:1 | 98,34 | 1,16 | 0,50 |
| | 30:1 | 97,43 | 1,94 | 0,63 |
| | 40:1 | 97,10 | 1,93 | 0,98 |
| TIBA | 20:1 | 97,60 | 1,97 | 0,43 |
| | 30:1 | 93,21 | 6,01 | 0,78 |
| | 40:1 | 92,60 | 6,97 | 0,43 |
| TEA | 20:1 | 99,80 | 0,16 | 0,04 |
| | 30:1 | 98,20 | 1,35 | 0,45 |
| | 40:1 | 97,60 | 2,06 | 0,34 |

Condições: tempo de reação = 30 min; temperatura = 10 ° C; pressão = 1,13atm; [Cl]/[Nd] = 3; [Nd] = 2 mmol/l; solvente: *n*-hexano.

Comparando-se os valores na mesma razão molar Al/Nd para TIBA e TEA, observa-se o aumento da massa molar quando o TEA foi utilizado. Isto pode ser devido ao maior número de sítios ativos formados quando se utilizou TIBA, levando a uma quantidade superior de cadeias, e como consequência à queda da massa molar. Isto pode estar também ligado ao fato deste cocatalisador apresentar maior capacidade de transferência de cadeia, resultando assim em menor massa molar. Os valores obtidos pelo DIBAH mostram que a reação de transferência de cadeia com o hidrogênio disponível pode provocar acentuada queda da massa molar média, sendo esses valores menores que os obtidos com os outros dois cocatalisadores, também explicando a maior polidispersão encontrada e mostrada na Tabela 30 (FRAGA *et al.*, 2003).



(Condições reacionais: tempo = 30 min, temperatura = 10 °C, pressão = 1,13atm, [Cl]/[Nd]= 3, [Nd]= 2 mmol/l, solvente = n-hexano, PB = polibutadieno) ■TIBA ●DIBAH ▲ TEA

Figura 37 – Variação da massa molecular média do polibutadieno com o tipo de alquilalumínio, adaptado de FRAGA et al. (2003).

Tabela 30 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a massa molar média e a polidispersão do polibutadieno, adaptado de Fraga et al. (2003).

| Cocatalisador | Al:Nd | Peso Molecular x 10 ⁻⁵ (g/mol) | | |
|---------------|-------|---|------|------|
| | | Mn | Mw | IP |
| DIBAH | 20:1 | 2,6 | 35,6 | 13,, |
| | 30:1 | 1,9 | 19,3 | 10,4 |
| | 40:1 | 1,4 | 21,5 | 15,1 |
| TIBA | 20:1 | 6,1 | 7,9 | 1,3 |
| | 30:1 | 2,8 | 5,0 | 1,8 |
| | 40:1 | 1,6 | 4,7 | 2,9 |
| TEA | 20:1 | 9,8 | 52,4 | 5,4 |
| | 8:4 | 65,8 | 7,9 | |
| | 40:1 | 4,3 | 48,4 | 11,4 |

Condições: tempo de reação = 30 min; temperatura = 10 ° C; pressão = 1,13atm; [Cl]/[Nd] = 3; [Nd] = 2 mmol/l; solvente: n-hexano.

WANG et al. (2013) também estudaram o efeito dos alquilalumínios sobre a polimerização do 1,3-butadieno. O sistema foi catalisado por Nd(OiPr)₃ /AlR₃/Me₂SiCl₂ em tolueno a 50 °C por 5h, com [Bd]/[Nd]=1000, [Al]/[Nd]=20 e [Cl]/[Nd]=3,0. A Tabela 31 ilustra os resultados obtidos e nos revela que a habilidade de transferir cadeias dos alquilalumínios diminui na ordem **AlEt₂H** >

$\text{Al(iBu)}_2\text{H} > \text{AlEt}_3 > \text{Al(Oct)}_3 > \text{Al(iBu)}_3$, que é consistente com estudos realizados por WILSON (1995). O AlEt_2H , $\text{Al(iBu)}_2\text{H}$ e o AlEt_3 formam sistemas muito mais propensos para a indução reversível da reação de transferência de cadeia do que Al(Oct)_3 e Al(iBu)_3 , proporcionando polibutadieno com baixa massa molar.

Tabela 31 – Efeito dos cocatalisadores sobre a polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de WANG *et al.* (2013). C

| Reação | Cocatalisador | Conversão (%) | $M_n \times 10^{-3}$ | IP |
|--------|-----------------------------|---------------|----------------------|------|
| 1 | AlEt_3 | 83,7 | 18,3 | 1,91 |
| 2 | AlEt_2H | 96,6 | 7,34 | 1,59 |
| 3 | Al (iBu)_3 | 100 | 47,1 | 2,36 |
| 4 | $\text{Al (iBu)}_2\text{H}$ | 98,6 | 7,36 | 1,45 |
| 5 | Al (Oct)_3 | 97,8 | 32,2 | 1,97 |

Condições: $[\text{BD}] = 1,85 \text{ mol/L}$; o envelhecimento do catalisador se deu à 50°C por 40 minutos; a reação ocorreu em hexano à 50°C por 5 horas.

MAITI *et al.* (2014) realizaram um estudo com base em planejamento experimental do tipo plano ortogonal com repetição do ponto central, tendo como variáveis a concentração do cocatalisador TEAL, a concentração do doador de cloro DEAC as respectivas razões molares com Nd, além de outras condições de reação, como concentração do monômero, tempo de reação e temperatura de reação, como ilustrado na Tabela 32 para algumas variáveis.

Tabela 32 - Variáveis independentes usadas para o estudo de polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de MAITI *et al.* (2014).

| Variáveis independentes (razão molar) | Símbolo | Mínimo | Ponto Central | Máximo |
|---------------------------------------|---------|--------|---------------|--------|
| BD/Nd | A | 500 | 800 | 1100 |
| DEAC/Nd | B | 1 | 2 | 3 |
| TEAL/Nd | C | 20 | 45 | 70 |

Condições: O catalisador utilizado foi envelhecido previamente à 25 °C por 30 minutos e a reação ocorreu à 60 °C por 2 horas.

A razão TEAL/Nd mostrou-se importante na reação de formação do poli-butadieno, corroborando os estudos realizados por FRIEBE *et al.* (2006) na reação de ativação, grupos alquilas são transferidos do alquilalumínio para os centros do Nd, aumentando a atividade do catalisador até uma determinada proporção molar. Durante a reação os compostos de alquilalumínio funcionam como ácidos de Lewis nos grupos alquilados de Nd para criar sítios de coordenação livres, contribuindo para o aumento de atividade do catalisador.

VITORINO *et al.* (2012) estudaram sistemas binários e ternários, utilizando MAO, MMAO, TEA e AlEt₂Cl na reação de polimerização do isopreno. Quando associado ao MAO, um catalisador eficiente, embora não estereosseletivo, é formado e a ocorrência de transferência de cadeia é notada. Uma das maiores atividades relatadas para a polimerização de isopreno foi obtida quando Nd(OAr^{*})₃ está associado ao MMAO, apresentando boa seletividade para *cis*. Sob a forma de Nd(OAr^{*})₃/ alquilalumínio/ cloroalquilalumínio, o catalisador fenolato resulta em boa conversão e alta seletividade *cis* (90%, até 98%). Considerando que sistemas binários levam a catalisadores de sítio único, combinações ternárias proporciona polímeros com mais largas distribuições de massas molares.

PIRES *et al.* (2014) analisaram o efeito da razão Al/Nd nas polimerizações do 1,3-butadieno, em sistemas catalíticos de versatato de neodímio/DIBAH/cloreto de t-butila. Os resultados obtidos mostraram que a velocidade de polimerização aumenta com a razão Al/Nd, apresentando um ponto de máximo, que ocorre na razão Al/Nd=23 para qualquer tempo de reação, mostrando um decréscimo do rendimento em polímero ao longo da reação, como apresentado anteriormente nas Figura 27 e Figura 28, por causa da redução da velocidade de reação.

A microestrutura foi fortemente influenciada pelo aumento da razão Al/Nd, sofrendo uma redução do teor de 99% de *cis* para aproximadamente 93% na razão de 50, como apresentado na Figura 38. As propriedades do polibutadieno mudam significativamente com o aumento de unidades *cis*. Além disso, quanto mais próximo de 100%, qualquer contaminação diminui a capacidade de cristalização sob tensão,

característica do polibutadieno de alto *cis*, interferindo negativamente nas propriedades mecânicas. O aumento de teor *trans* com o aumento da razão Al/Nd, deve-se à estabilidade do complexo alílico formado entre o neodímio e o monômero. Isto aumenta o tempo de vida do complexo, fazendo com que a forma isomérica menos favorecida estereoquimicamente seja mais favorecida termodinamicamente (PIRES *et al.*, 2014).

Como outros autores já evidenciaram, as distribuições de massas molares (Figura 39) indicam um significativo processo de transferência de cadeia para polímeros produzidos com razões mais altas de Al/Nd. O deslocamento da curva para região de massas molares mais baixas permitiu a definição de um pico de alta massa molar, provavelmente já existente, conferindo um aspecto bimodal às distribuições. O pico persistente de massa molar elevada na presença de altas quantidades de cocatalisador constitui um dos problemas ainda inexplicados nesses sistemas de reação.

O deslocamento das distribuições de massas molares mostrado na Figura 40 poderia ser atribuído a dois fatores: o aumento do número de sítios ativos, decorrente de um processo de alquilação mais intenso, ou ao aumento do processo de transferência de cadeia para o cocatalisador. Acredita-se que o processo de transferência de cadeia neste caso seja o fator preponderante, pois há o favorecimento da associação aquilaluminíio com o aumento da razão Al/Nd, que promove a redução da atividade catalítica (PIRES *et al.*, 2014).

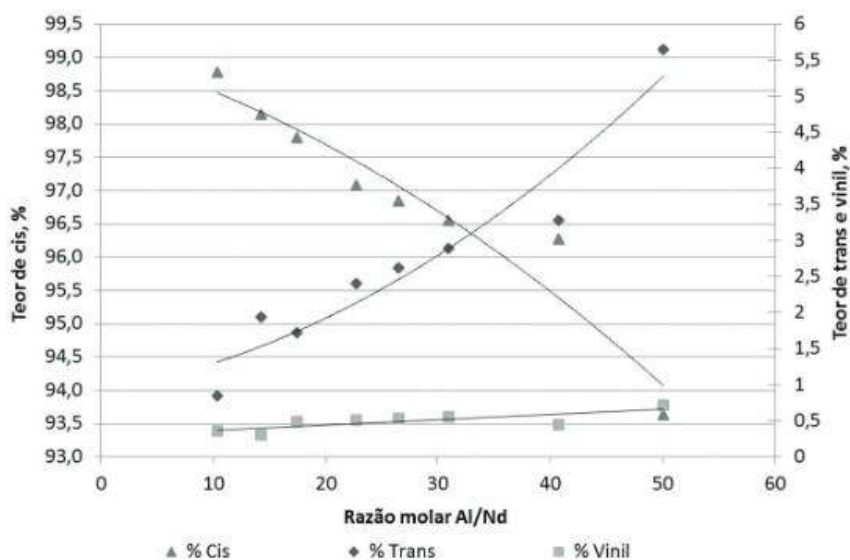


Figura 38 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a microestrutura do polibutadieno, adaptado de PIRES et al. (2014). Condições: [Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min.

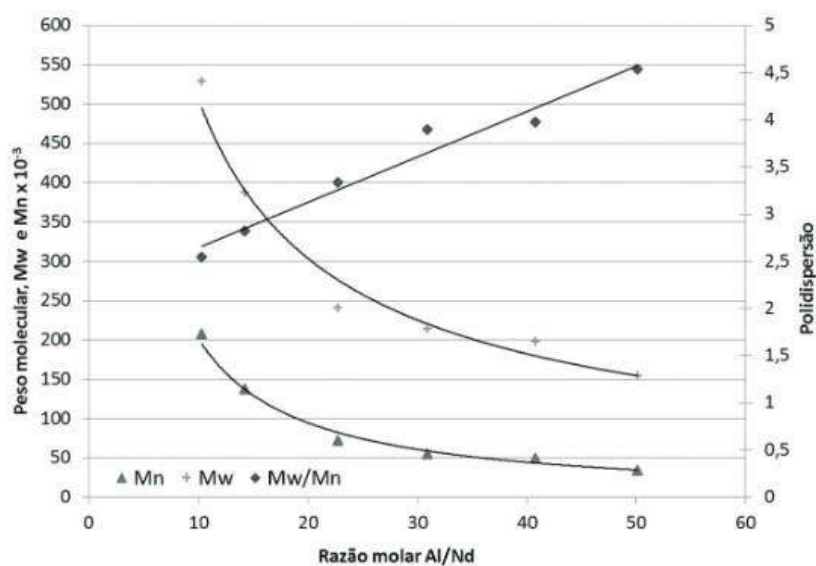


Figura 39 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a massa molar e sobre a polidispersão, adaptado de PIRES et al. (2014). Condições: [Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min.

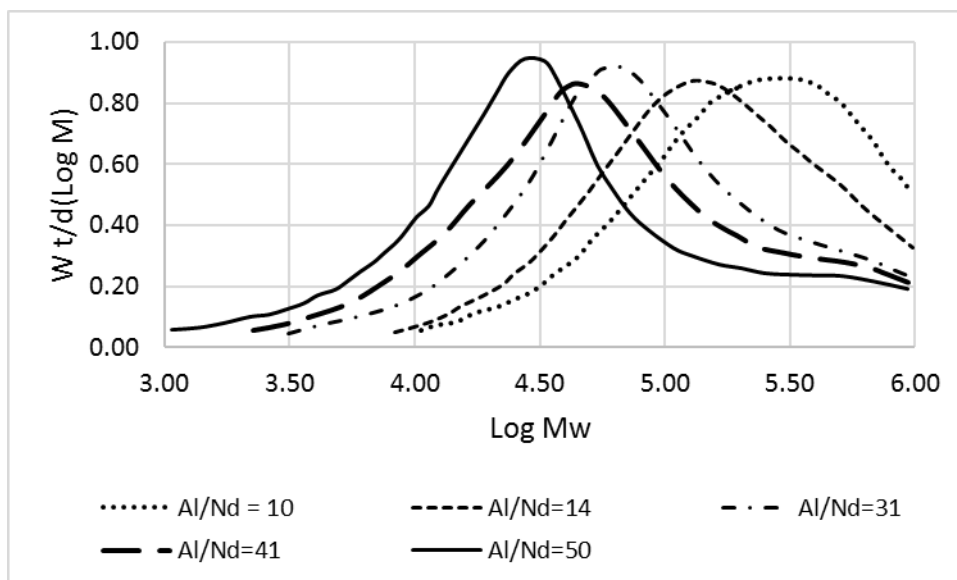


Figura 40 - Influência da razão molar Al/Nd sobre a distribuição de massas molares, adaptado de PIRES *et al.* (2014). Condições: [Nd]=0,20 mmol/100g Bd; [Bd]=6,5% em peso; razão molar Cl/Nd=2,9; 70°C por 120 min.

Conclui-se, portanto, que os compostos de alquilalumínio exercem forte influência sobre o sistema de reação e a qualidade do produto final, havendo evidências de que estes compostos afetam a natureza do sítio catalítico e participam das etapas de transferência de cadeia, modificando as distribuições de massa molar.

2.8.7 Efeitos de Contaminantes

ROCHA *et al.*, (2005), realizaram um estudo para analisar o efeito da contaminação do solvente utilizado na produção de polibutadieno de alto *cis*, por compostos doadores de elétrons. A possibilidade de contaminação compromete a reutilização de solvente recuperado de uma reação de polimerização aniônica, que pode conter traços destes contaminantes. Os doadores de elétrons, THF (tetrahydrofurano) e o TMEDA (tetrametiletilenodiamina) foram escolhidos para o estudo. O sistema catalítico constituído pelo catalisador à base VNd, DIBAH e t-BuCl, sendo a razão molar entre os componentes dos sistema catalítico Al:Nd:Cl=11:1:3. Os doadores de elétrons foram adicionados do meio de reação e utilizados também na preparação do catalisador. As condições da reação foram: 80/20 (%v/v) de hexano/ciclo-hexano, temperatura de reação de 70 °C, razão molar Al/Nd = 11, razão molar Cl/Nd = 3 e 0.25 mmol de Nd/100g BD. Na Tabela 33 é possível verificar a queda do teor de *cis* e da massa molar de forma significativa quando se adicionaram 20 ppm de THF, mantendo a isomeria e o rendimento praticamente

constantes com teores maiores de THF. A massa molar média variou muito, sofrendo redução dos valores; no entanto, a polidispersão aumentou, podendo isso ser devido à ocorrência de reações de transferência de cadeia. A Tabela 34 mostra resultados obtidos quando foram adicionados THF na solução de preparo do catalisador e também no solvente da reação.

Nota-se que quando o THF foi adicionado somente no preparo do catalisador, a queda no rendimento foi compatível com o resultado de adição de 200 ppm de THF no solvente da reação. Quando o THF foi adicionado no preparo do catalisador e no solvente, o impacto foi maior, reduzindo o rendimento para menos da metade do valor inicial. Esses resultados mostram a enorme sensibilidade que estes sistemas catalíticos podem ter em relação à presença de contaminantes na carga.

Tabela 33- Características dos polibutadienos obtidos com a adição de THF ao solvente de polimerização, adaptado de ROCHA et al. (2005).

| Polimerização THF (ppm) | Massa de PB (g) | Microestrutura (%) | | | $\times 10^{-4}$ (g/mol) | | Mw/Mn |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|------------|-----------------------------|-------------|-------|
| | | 1,4-cis | 1,4-trans | 1,2-vinila | \bar{M}_n | \bar{M}_w | |
| Sem doador de elétrons | 26 | 99,2 | 0,3 | 0,5 | 27 | 72,1 | 2,7 |
| 20 | 21 | 96,7 | 2,6 | 0,6 | 10,2 | 32,4 | 3,2 |
| 30 | 20 | 96,5 | 2,9 | 0,6 | 10,6 | 37,8 | 3,6 |
| 40 | 19 | 96,4 | 2,9 | 0,6 | 8,4 | 25,5 | 3,1 |
| 100 | 18 | 96,4 | 2,9 | 0,6 | 6,5 | 28,4 | 4,4 |
| 150 | 18 | 96,2 | 3,2 | 0,6 | 6,4 | 28,9 | 4,5 |
| 200 | 17 | 95,3 | 4,0 | 0,6 | 5,9 | 29,6 | 5,0 |

Condições: Solvente na razão 80/20 (%v/v) – hexano/ciclo-hexano; reação à 70 °C por 2 horas; razão molar Al/Nd = 11; razão molar Cl/Nd= 3,0/ 0,25mmol.

Tabela 34 - Características dos polibutadienos obtidos com a adição de THF apenas no solvente do catalisador, adaptado de ROCHA et al. (2005).

| Polimerização THF (ppm) | Massa PB (g) | Microestrutura (%) | | | ($\times 10^{-4}$ g/mol) | | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|---|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------------------|-------------|-----------------------|
| | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> | \bar{M}_n | \bar{M}_w | |
| Sem doador de elétrons | 26 | 99,4 | 0,3 | 0,5 | 23,8 | 60,3 | 2,5 |
| 200 ppm no meio de preparo do catalisador | 17 | 94,3 | 4,7 | 0,6 | 3,0 | 23,0 | 7,7 |
| 200 ppm de THF Nos meios de preparo do catalisador e de polimerização. | 12 | 93,2 | 6,1 | 0,8 | 2,5 | 30,9 | 12,5 |

Condições: Solvente na razão 80/20 (%v/v) – hexano/ciclo-hexano; reação à 70 °C por 2 horas; razão molar Al/Nd = 11; razão molar Cl/Nd= 3,0/ 0,25mmol.

Em relação à microestrutura, quando a adição foi realizada no preparo do catalisador, o teor de *cis* sofreu maior redução, quando comparado à presença do THF somente no solvente da reação. Quando a contaminação foi realizada tanto no meio de reação quanto no preparo, a queda do teor de *cis* foi ainda maior. PORRI *et al.* (1994) atribuíram esse efeito ao fato de que, quando o THF é adicionado ao catalisador, ele atua diretamente nos sítios. À medida que estes sítios vão se formando, o THF vai coordenando com o neodímio, reduzindo assim a estereorregularidade, já que o butadieno pode se coordenar com apenas uma dupla ligação.

A Tabela 35 mostra efeitos observados quando se adicionam TMEDA ao solvente da reação, com concentração muito menor que a utilizada anteriormente com o THF. Observa-se a influência significativa no rendimento e na massa molar do produto com o aumento do teor de TMEDA; no entanto, a mudança de isomeria só ocorreu para valores acima de 5 ppm.

Tabela 35 - Características dos polibutadienos obtidos com a adição de TMEDA no meio de reação, adaptado de ROCHA et al. (2005)

| Polimerização | Massa de PB (g) | Microestrutura (%) | | | ($\times 10^{-3}$ g/mol) | | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|-------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------------|-----------------------|
| | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> | \bar{M}_n | \bar{M}_w | |
| Sem doador de elétrons | 25 | 98,7 | 0,6 | 0,6 | 224 | 68 | 2,7 |
| 1 | 20 | 98,4 | 1,0 | 0,6 | 184 | 571 | 3,1 |
| 5 | 13 | 98,2 | 1,2 | 0,7 | 72 | 344 | 4,7 |
| 15 | 5 | 95,8 | 3,1 | 1,1 | 57 | 295 | 5,1 |

Condições: Solvente na razão 80/20 (%v/v) – hexano/ciclo-hexano; reação à 70 °C por 2 horas; razão molar Al/Nd = 11; razão molar Cl/Nd= 3,0/ 0,25mmol.

A adição de 1 ppm de TMEDA no preparo do catalisador, assim como do THF, causou impacto maior na microestrutura e na massa molar do produto final. O rendimento apresentou queda acentuada quando TMEDA foi adicionado ao meio de reação e de preparo do catalisador; no entanto, o teor de *cis* e a massa molar do produto obtido foram mantidos praticamente inalteradas, apenas variando um pouco a isomeria *trans* e o teor de *vinila*.

Com base nos resultados mostrados acima, ROCHA et al. (2005) concluíram que o solvente recuperado da polimerização aniônica deve apresentar teores menores que 200 ppm de THF e 1 ppm de TMEDA, pois estes podem causar, além da queda de produção do polibutadieno, variações significativas da microestrutura e das massas molares, produzindo assim um polímero com propriedades indesejadas. Esses níveis impõem restrições fortes à qualidade dos solventes usados na operação industrial real.

A presença de água na polimerização do 1,3-butadieno constitui um importante fator, como sugerido por Quirk et al., (2000) e mostra na Tabela 37, quando o sistema catalítico NdV₃/EASC/ DIBAH foi estudado. A conversão sofre um acréscimo até um valor de máximo que ocorre nas faixas de razões molares de [H₂O]/[Nd] de 0.008 até 0.11. Isso pode ser devido à interação da água com o DIBAH, capaz de gerar espécies de aluminoxano.

Tabela 36 - Características dos polibutadienos obtidos com a adição de TMEDA aos meios de prepare do catalisador e da polimerização, adaptado de ROCHA et al. (2005).

| Polimerização TMEDA (ppm) | Massa PB (g) | Microestrutura (%) | | | ($\times 10^{-3}$ g/mol) | | \bar{M}_w/\bar{M}_n |
|---|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------------|-----------------------|
| | | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- <i>vinila</i> | \bar{M}_n | \bar{M}_w | |
| Sem doador de elétrons | 25 | 98,7 | 0,6 | 0,6 | 224 | 618 | 2,7 |
| 1 ppm de TMEDA no meio de preparo do catalisador | 21 | 97,9 | 1,5 | 0,6 | 75 | 265 | 3,5 |
| 1 ppm de TMEDA no meio de preparo do catalisador e no solvente de polimerização | 18 | 97,4 | 2,0 | 0,7 | 72 | 251 | 3,5 |

A água afeta também a massa molar do produto, sendo que os valores decrescem com a polidispersão, devido ao aumento da concentração dos centros ativos ou ao aumento da taxa de reação de transferência de cadeias para as espécies formadas. O rendimento diminuiu com o aumento da massa molar média e da polidispersão, podendo isso ser atribuído à baixa concentração de DIBAH, insuficiente para alquilar todas as espécies de Nd e para formar os centros ativos. Pode ser também associada à formação de diferentes sítios ativos ou ainda à redução global nas taxas de reações de transferência de cadeia. Os valores de *cis* mantiveram-se praticamente constantes e superiores a 98% em todos os casos (QUIRK et al., 2000a). Esses resultados mostram que a presença de pequenas quantidades de água no meio reacional podem ser até mesmo benéficas à reação, pela formação *in situ* de espécies de aluminoxano.

Tabela 37-Influência do teor de água (água contida no solvente e na solução de neodímio, determinada por titulação de Karl Fisher). O valor total de água corresponde à água do solvente e da solução catalítica adicionada, adaptado de QUIRK, et al. (2000).

| H₂O:Nd (razão molar) | Conversão (%) | Mw (x 10⁻³g/mol) | IP | 1,4-cis (%) |
|---|----------------------|------------------------------------|-----------|--------------------|
| 0.008 | 55 | 560 | 6,7 | 99 |
| 0.030 | 69 | 470 | 5,5 | 98 |
| 0.051 | 84 | 210 | 3,8 | 98 |
| 0.11 | 86 | 230 | 3,5 | 99 |
| 0.76 | 77 | 250 | 4,7 | 98 |
| 1.51 | 68 | 300 | 4,2 | 98 |

Condições: Razão molar Nd:EASC:DIBAH=1:1:25; [Nd]=0,11 mmol/100g Bd; [Bd]=14% (peso/peso) em ciclohexano; tempo de reação 1 h; temperatura de 70°C).

O efeito resultante de presença de ácido versático no meio de reação foi estudado por QUIRK, et al. (2000), sendo os valores experimentais apresentados na Tabela 38. Pode-se observar o decréscimo da conversão e o aumento da massa molar média e da polidispersão do polibutadieno produzido na presença do contaminante. Isso sugere que o excesso de ácido versático modifica os centros ativos, explicando assim os efeitos analisados. Logo, o excesso de ácido versático pode ser considerado como contaminante importante no sistema de reação, requerendo cuidado em particular na etapa de preparo do catalisador.

Tabela 38- Influência do teor do excesso de ácido versático (O excesso de ácido versático corresponde ao montante presente em excesso na estequiometria ([ácido versático]/[Nd]=3). Adaptado de (QUIRK, et al., 2000).

| Excesso de ácido versático:Nd | X (%) | Mw (x10⁻³g/mol) | IP | 1,4-cis (%) |
|--|--------------|-----------------------------------|-----------|------------------------|
| 0.22 | 88 | 220 | 3,4 | 97 |
| 0.54 | 63 | 330 | 4,7 | 97 |
| 0.91 | 59 | 310 | 5,4 | 98 |
| 1.43 | 53 | 380 | 5,8 | 97 |
| 1.66 | 55 | 370 | 5,2 | 97 |

Condições: Razão molar Nd:EASC:DIBAH=1:1:25; [Nd]=0,11 mmol/100g Bd; [Bd]=14% (peso/peso) em ciclohexano; tempo de reação 1 h; temperatura de 70°C.

A Tabela 39 e a Figura 41, apresentam a influência que o 1,2-butadieno pode exercer sobre a reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando BuLi como catalisador. O 1,2-butadieno é um contaminante usual no processo de produção e purificação do 1,3-butadieno. Segundo DUCK, *et al.* (1971), até a concentração de 500 ppm, a conversão não foi afetada, sendo que o teor de *cis* ficou na casa de 95-97 %. Os Valores de plasticidade de Hoekstra¹ apresentaram significativa queda, sendo inversamente proporcional ao aumento de concentrações do contaminante analisado. Os autores ponderaram que provavelmente ocorre competição dos sítios do catalisador pelos reagentes, sendo o período de indução observado com o 1,2-butadieno indesejado. No entanto, a reação ficou mais lenta com o aumento de concentração de 1,2-butadieno, mostrando a influência deste contaminante no tempo de indução da reação. Nota-se que o tempo de indução é proporcional ao teor do contaminante (DUCK, *et al.*, 1971).

Tabela 39- Efeito do 1,2 butadieno na reação de polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de DUCK, *et al.* (1971).

| 1,2-butadieno (ppm) | Plasticidade de Hoekstra¹ | Conversão (%) | Período de indução aproximado |
|----------------------------|---|----------------------|--------------------------------------|
| 0 | 34 | 99 | 10 min |
| 50 | 31 | 94 | - |
| 100 | 27 | 96,5 | 1 h |
| 250 | 20 | 98 | 3 h |
| 500 | 20 | 98,5 | 5 h |
| 950 | 18 | 79,5 | - |
| 1400 | 17 | 64,5 | 12 h |
| 1600 | 18 | 45 | - |

Condições: 1,3-BD/hexano (massa) = 0,2; BuLi=0.09 phm; NiDIPS:BF₃:Et₂O:LiBu = 0,1:1:1; Temperatura= 32 °C;.

¹ O plastômetro Hoekstra é um plastômetro de compressão de placas paralelas comumente usado para testar amostras de compostos de borracha que estão sendo processados em um misturador ou moinho para determinar o tempo de moagem necessário para levar a mistura de corno à plasticidade desejada para extrusão ou moldagem (KYRIAKIDES, STAVROS A.; SWEET, 1959).

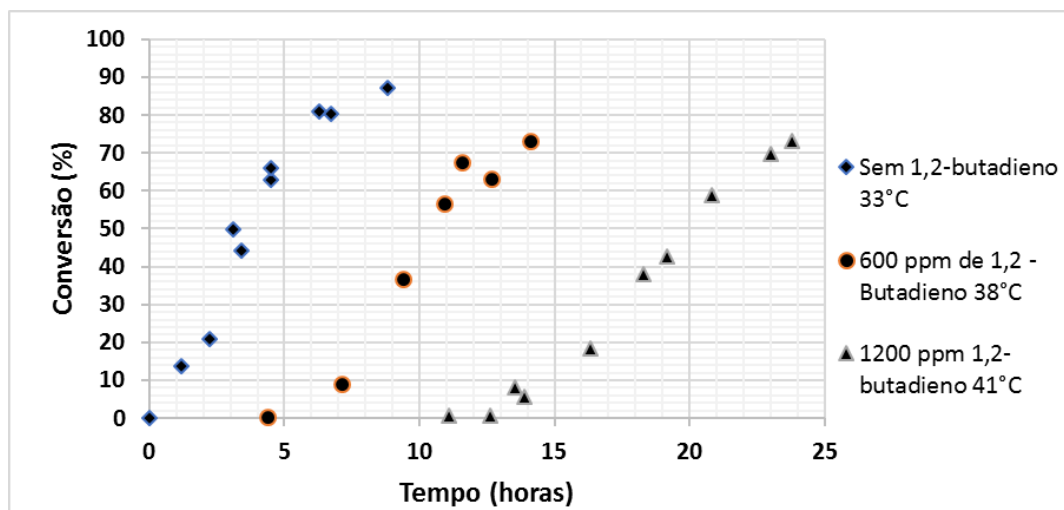


Figura 41- Efeito do 1,2-butadieno no tempo de indução na reação do 1,3-butadieno. Figura apresentada no trabalho de DUCK *et al.* (1971). Condições: 1,3-BD/hexano (massa) = 0,2; BuLi=0,09 phm; NiDIPS:BF₃:Et₂O:LiBu = 0,1:1:1; Temperatura= 32 °C.

DUCK *et al.* (1971), também analisaram a influência do trietilalumínio na proporção Ni:BF₃:Al = 0,1:1,0;1,0 na reação de polimerização do 1,3-butadieno, utilizando o 1,2-butadieno como contaminante. O trabalho mostrou que o trietilalumínio amenizou o tempo de indução em relação aos valores encontrados na ausência de TEAL.

Tabela 40 - Influência do TEAL no sistema catalítico, tabela comparativa, adaptado de DUCK *et al.* (1971).

| 1,2 – Butadieno (ppm) | Tempo de indução (h) | |
|-----------------------|----------------------|----------|
| | presença TEAL | sem TEAL |
| 50 | 0,5 | - |
| 500 | 1 | 5 |
| 900 | 1,5 | - |
| 1400 | 2 | 12 |

Condições: 1,3-BD/hexano (massa) = 0.2; BuLi=0,09 phm; NiDIPS:BF₃:Et₂O:LiBu = 0,1:1:1; Temperatura= 32 °C.

DUCK *et al.* (1971) também mostrou mostrou que a presena do metilacetileno não afeta a conversão, embora ocorra um aumento do tempo de indução na presença do contaminante, sendo mais suave que o observado com 1,2-butadieno. A 500 ppm o tempo de indução do metilacetileno foi de 1.5 hora enquanto do 1,2-butadieno foi de 5 horas.

DUCK *et al.* (1971) verificaram ainda que a adição do nitrometano provoca a redução da taxa de polimerização e aumento do período de indução de aproximadamente 15 minutos em relação as condições normais de reação para este sistema. Nota-se na Tabela 42 que, para a relação de Ni:MeNO₂ vai de 1:10 até 1:40, obtem-se polibutadieno com valores de Mooney maiores, quando comparado aos produtos obtidos sem adição do nitrometano. A partir da razão Ni:MeNO₂ de 1:40, ocorre a redução da viscosidade Mooney, ao mesmo tempo em que ocorre a queda da conversão tanto para reação a 33 °C quanto para a reação a 16 °C. Para o sistema conduzido a 33 °C na presença de 1600 ppm de 1,2-butadieno, a adição de nitrometano, não causou alterações na viscosidade Mooney, sendo mantida no mesmo valor de controle obtidos sem a adição do nitrometano (DUCK, E.; JENKINS, D.; GRIENE, D.; THORNER, 1971).

Tabela 41 - Influencia do metilacetileno na reação de polimerização do 1,3-butadieno. Adaptado de (DUCK, et al., 1971).

| Metilacetileno em 1,3-Bd (ppm) | T (°C) | Conversão (%) | Viscosidade Mooney | Tempo (h) | Tempo de indução (h) |
|---|---------------|--------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------------|
| 0 | 25 | 96 | 82 | 5 | 0 |
| 0 | 25 | 93 | 83 | 5 | 0 |
| 10 | 25 | 97 | 85 | 5 | 0 |
| 30 | 25 | 93 | 83 | 5 | 0 |
| 90 | 25 | 91 | 76 | 6 | 0,5 |
| 150 | 25 | 96 | 78 | 7 | 1 |
| 300 | 25 | 96 | 78 | 7 | 1 |
| 500 | 25 | 98 | 77 | 7 | 1,5 |
| 0 | 32 | 98 | 50 | 2,5 | 0 |
| 30 | 32 | 91 | 46 | 2,5 | 0 |
| 50 | 32 | 97 | 47 | 2,5 | 0 |
| 100 | 32 | 95 | 47 | 3 | 0,5 |
| 150 | 32 | 96 | 46 | 3 | 0,5 |
| 300 | 32 | 90 | 43 | 3 | 1 |
| 400 | 32 | 94 | 42 | 5 | 2 |
| 500 | 32 | 95 | 42 | 5 | 2 |

Condições: Ni/BF₃=0,1; Li/BF₃=,0; LiBu=0,09 phm.

Tanto a adição de nitroetano como de nitropropano, causam modificação na estrutura do polibutadieno produzido; no entanto, o impacto na reação em relação à conversão e à viscosidade Mooney foram inferiores no caso do nitropropano, quando comparados aos valores encontrados no estudo com o nitrometano, como mostrados na Tabela 43.

Tabela 42 - Efeito do nitrometano na reação de polimerização do 1,3-butadieno, adaptado de DUCK, et al. (1971).

| T (°C) | Ni:MeNO ₂ | Conversão (%) | Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄) | [MeNO ₂] (phm) |
|--------|----------------------|---------------|---|----------------------------|
| 33 | 0 | 99 | 53 | 0 |
| 33 | 1:0.5 | 96,5 | 50 | 0,004 |
| 33 | 1:1 | 96 | 58 | 0,009 |
| 33 | 1:2 | 98 | 57 | 0,017 |
| 33 | 1:5 | 96,5 | 59 | 0,043 |
| 33 | 1:10 | 98 | 67 | 0,086 |
| 33 | 1:20 | 92,5 | 72 | 0,172 |
| 33 | 1:30 | 94 | 71 | 0,258 |
| 33 | 1:40 | 77 | 60 | 0,344 |
| 33 | 1:50 | 61,5 | 43 | 0,430 |
| 33 | 1:100 | 38 | 31 | 0,860 |
| 16 | 0 | 100 | 79 | - |
| 16 | 1:5 | 100 | 98 | 0,043 |
| 16 | 1:20 | 99 | 90 | 0,172 |
| 16 | 1:30 | 98 | 72 | 0,258 |
| 16 | 1:40 | 90,8 | 55 | 0,344 |
| 16 | 1:50 | 92 | 37 | 0,430 |

Condições: BuLi=0,09 phm; NiDIPS:BF₃:Et₂O:LiBu = 0,1:1:1;.

Conclui-se nesta seção que o sistema catalítico de reação do 1,3-butadieno pode ser muito sensível a pequenas alterações de teores de contaminantes, mostrando a grande

importância do controle destes compostos dentro da faixa que não afeta a produção, as propriedades e a qualidade do produto final desejado.

Tabela 43 - Efeito da presença do Nitroetano e Nitropropano na conversão e na viscosidade do polibutadieno produzido. Adaptado de (DUCK, et al., 1971).

| Concentração (phm) | Ni: Nitroetano | Conversão (%) | Mooney (ML ₁₊₄) |
|--------------------------|----------------|------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 98.5 | 59 |
| 0.063 | 1:5 | 98.5 | 62 |
| 0.126 | 1:10 | 99 | 64.5 |
| 0.252 | 1:20 | 98 | 61 |
| 0.377 | 1:30 | 98 | 61 |
| 0.629 | 1:50 | 96.5 | 59 |
| 1.50 | 1:120 | 91 | 51 |
| Ni:1-Nitropropano | | | |
| 0 | 0 | 91 | 50 |
| 0.053 | 1:5 | 90 | 53.5 |
| 0.106 | 1:10 | 89 | 54.5 |
| 0.212 | 1:20 | 89 | 57.5 |
| 0.318 | 1:30 | 91 | 60.5 |
| 0.424 | 1:40 | 90 | 64.5 |
| 1.06 | 1:100 | 84 | 65.5 |

Condições: BuLi=0.09 phm; NiDIPS:BF₃:Et₂O:LiBu = 0.1:1:1;

2.9 Comentários Finais

Portudo o que foi exposto, vê-se que dentre os vários catalisadores utilizados na polimerização do 1,3-butadieno, os catalisadores de Nd apresentam melhor desempenho em relação aos demais, produzindo polímeros com alto teor de *cis* e excelentes propriedades físicas. Em relação aos catalisadores mistos foi observado sinergia entre os metais possibilitando melhoramentos em algumas propriedades mecânicas. Catalisadores à base de Nd apresentam estruturas distintas quando a ordem de adição dos precursores é modificada, afetando diretamente o rendimento e as características do material obtido. O envelhecimento catalítico é um parâmetro que afeta significativamente à produção e às propriedades estruturais do polibutadieno produzido e varia de acordo com a temperatura e o tempo de envelhecimento do composto. É relevante a otimização da temperatura e da concentração do monômero

na reação, visto que diferentes concentrações de monômero favorecem a formação de isômeros *trans*; já em relação a temperatura, existem faixas ótimas para a obtenção de resinas com alto *cis* e rendimento elevado. Em relação aos compostos de alquilalumínio, ficou claro a influência sobre o sistema reacional e a qualidade do produto final, evidenciando impactos sobre a natureza do sítio catalítico e a participação nas etapas de transferência de cadeia, modificando a distribuição de massa molar. A atividade do sistema catalítico é diretamente proporcional à eletronegatividade do halogênio, ou seja, quanto maior a eletronegatividade, mais estável é o catalisador, influenciando o rendimento, razão do número de sítios e podem participar na reação de transferência de cadeia; diferentes sistemas catalíticos respondem de forma distinta aos estímulos resultantes à adição de diferentes agentes cloradores; a cloração é realizada dentro de uma faixa, sendo baixa cloração não contribui na formação de centros ativos e excesso de cloro acarreta a inibição do composto. Já a natureza do solvente é capaz de modificar a estrutura final do catalisador no meio reacional afetando a interação com o monômero. O sistema catalítico apresenta grande sensibilidade à presença de contaminantes no meio reacional, sendo imprescindível o controle dos compostos dentro de uma faixa operacional em que o rendimento e a qualidade do produto final sejam preservados.

Observa-se também que há muitas oportunidades para novos estudos. Por exemplo o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais para obtenção de polibutadieno de elevado *cis* com as propriedades melhoradas, inclusive em relação ao processamento, visto que a BR produzida por catalisadores de Nd são lineares e buscar entender a sinergia nos compostos mistos. Estudar mais profundamente os parâmetros operacionais e tentar compreender fenômenos ainda não compreendidos. Analisar possíveis contaminantes provenientes do processamento dos reagentes. E finalmente, tentar compreender de forma mais profunda a relação solubilidade/ produção/ propriedades físicas dos polibutadienos, visto que o tipo de solvente impacta não somente a qualidade do produto final, mas também a quantidade de energia na recuperação deste na planta industrial.

3 OBJETIVO

O objetivo principal desta tese é estudar a reação de polimerização do 1,3-butadieno, analisando os principais parâmetros e fenômenos que ocorrem na reação e utilizando catalisadores tipo Ziegler-Natta à base de de neodímio como padrão, além de catalisadores mistos de neodímio-titanio para produção de polibutadieno de alto *cis*.

3.1 Originalidade

A originalidade está associada à utilização de novos métodos de caracterização para os catalisadores utilizados e ao desenvolvimento de catalisadores Ziegler-Natta mistos de neodímio-titânio. Em conjunto, são analisados os efeitos causados pelos parâmetros reacionais, por contaminantes e por diferentes solventes, que afetam a operação da planta industrial.

3.2 Relevância

O estudo proposto tem muita relevância no cenário atual, que busca identificar meios de economizar energia e reduzir custos operacionais com base no uso de processos e materiais mais eficientes. Sabe-se que o mercado automobilista de pneumáticos requer pneus produzidos com borracha de alto desempenho, reduzindo riscos na frenagem, reduzindo o consumo de combustíveis e garantindo maior vida útil ao produto. Por isso, buscar o desenvolvimento de novos catalisadores e tentar entender os fenômenos envolvidos para eventual otimização das características do produto final são imprescindíveis para o desenvolvimento de um produto de melhor eficiência.

3.3 Objetivos Específicos

Estudar a estrutura dos catalisadores sintetizados nesta tese por meio de técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).

Estudar os efeitos dos parâmetros reacionais temperatura de reação, tempo de reação e envelhecimento do catalisador sobre o andamento da reação e as propriedades do produto final, tais como os teores de *cis* e massas molares.

Estudar o efeito do fenilacetileno na reação de polimerização do 1,3-butadieno, verificando a influência do contaminante no andamento da reação e nas propriedades da borracha produzida.

Analisar a influência do meio solvente no andamento de reação de polimerização do 1,3-butadieno e nas propriedades dos produtos finais obtidos.

Analisar e compreender os fenômenos associados ao catalisador misto de Nd/Ti na reação de polimerização do 1,3-butadieno, analisando a conversão, massa molar, isomeria e comportamento reológico do polibutadieno produzido.

4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES CONTENDO Nd E Ti

4.1 Objetivo Específico

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia de preparo de caracterização por meio de técnicas espectrofotométricas de ressonância magnética nuclear (RMN) e de ultravioleta visível (UV-Vis) os catalisadores utilizados nesta tese.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Materiais

- *Versatato de neodímio* - Rhodia/Solvay (Cranbury, USA), em solução de n-hexano com concentração de 50% em massa.
- *Tetracloro de titânio* – Sigma Aldrich (Rio de Janeiro, Brasil), com pureza superior a 99.0%.
- *Cloro de terc-butila (CTB)* – Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) com pureza superior a 99%.
- *Hidreto de diisobutilalumínio (DIBAH)*- Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil), solução de 1M em hexano.
- *Hexano comercial*- Solvente reacional, purificado e fornecido pela Arlanxeo (Rio de Janeiro, Brasil) em grau analítico.
- *Nitrogênio (AP)* – Air Products (Rio de Janeiro, Brasil), com pureza superior a 99,999%.
- *Peneira molecular* – Petroquímica União (São Paulo, Brasil), fornecido como partículas com diâmetro de 1,5 mm, tratadas a 200 °C *overnight* em estufa e resfriada com N₂ de alta pureza antes do uso.
- *Benzeno-D₆* da Merck NMR spectroscopy Magnisolv™, CAS 1076-43-3 com pureza mínima de 99.6%, massa molar de 84.15 g/mol
- *Água deionizada*
- *Acetona* – diversas marcas, pureza comercial.

4.2.2 Tratamento das Vidrarias e Materiais Utilizados

Todos os materiais utilizados nas etapas de preparo do catalisador e de reação passaram por um tratamento especial de limpeza, secagem e inertização.

- *Limpeza* – toda a vidraria foi previamente tratada com solução ácida de ácido sulfúrico e posteriormente lavada com água deionizada abundante e acetona.
- *Secagem* – após a lavagem, a secagem foi realizada em estufa a uma temperatura de aproximadamente 200 °C *overnight*.
- *Inertização* – após a secagem, o material era retirado da estufa, resfriado e imediatamente inertizado sob fluxo de N₂ gasoso na temperatura ambiente.

4.2.3 Tratamento dos Reagentes

- *Tratamento do solvente* – o hexano foi seco em recipiente de vidro com peneira molecular e mantido sob fluxo de N₂.

4.3 **Preparo dos Catalisadores**

4.3.1 Catalisador Padrão de Nd

Os catalisadores foram preparados como recomendado pela literatura, utilizando uma razão molar Cl/Nd=3 e Al/Nd = 11 (FERREIRA JUNIOR, 2009; MELLO *et al.*, 2007; PIRES *et al.*, 2014a) A única solução preparada para a síntese do catalisador, foi a de CTB com teor de 30% em massa em hexano seco. As demais soluções foram utilizadas na concentração original encaminhada pelos fornecedores.

O catalisador foi preparado em uma garrafa de vidro tipo *long neck* (que foi previamente lavada e inertizada com N₂ premier e vedada com um septo fabricado e fornecido pela Arlanxeo e tampada manualmente com uma tampa metálica previamente perfurada) a uma temperatura de 5 °C sob agitação contínua, sob pressão positiva de nitrogênio de alta pureza, conforme descrito nas etapas a seguir.

- i. Adicionou-se vagarosamente com uma seringa de 50 mL a quantidade desejada da solução de DIBAH na garrafa de preparo.

ii. Adicionou-se com uma seringa a solução de versatode Neodímio 50% (m/m) em hexano. A solução foi inserida lentamente, de forma que a temperatura do meio não excedesse 10 °C.

iii. O procedimento de adição dos reagentes foi intercalado por períodos de repouso de 60 min para garantir a manutenção das propriedades de reparo.

iv. Alimentou-se lentamente com uma seringa a solução de CTB, evitando ultrapassar a temperatura de 10 °C;

v. O catalisador foi mantido sob agitação a 5 °C por 4 horas;

vi. Depois de preparado, o catalisador foi mantido refrigerado a 5 °C dentro de um refrigerador.

A adição dos componentes do catalisador foi realizada de forma vagarosa de forma a manter a temperatura sempre abaixo de 10°C, evitando assim a formação de sítios catalíticos indesejados. Como a ordem e a velocidade de adição dos componentes para o preparo do catalisador influenciam a formação dos sítios e o desempenho catalítico, seguiu-se a ordem usualmente recomendada pela literatura (IOVU et al., 1997; QUIRK et al., 2000a)

4.3.2 Catalisadores Mistos de Nd/Ti

Na preparação do catalisador misto de Nd/Ti, foi levada em consideração a manutenção da razão molar Cl/Nd. Como foi relatado previamente na literatura, o excesso de Cl pode causar a precipitação de NdCl_3 , causando a desativação do catalisador (OEHME A; GEBAUER; GEHRKE, 1993; WILSON; JENKINS, 1995). Quando o preparo é feito com proporções de CTB inferiores a $\text{Cl/Nd}=3$, a cloração não é efetiva, sendo deficiente a formação de centros ativos, levando a menor atividade catalítica e formação de polibutadieno de alta massa molecular (FRIEBE *et al.*, 2002a; PIRES *et al.*, 2014b; QUIRK *et al.*, 2000b). No presente estudo, admitiu-se que o TiCl_4 também poderi atuar como agente clorador. Por isso o teor de CTB utilizado foi calculado para complementar a quantidade de Cl necessária para manter a razão $\text{Cl/Nd}=3$.

A razão molar Al/Me foi mantida igual a 11, onde Me é a soma dos metais “Nd + Ti”.

O preparo do catalisador misto, assim como do catalisador padrão, ocorreu numa garrafa de vidro vedada com pressão positiva no interior da garrafa, para prevenir a permeação de oxigênio e de umidade, capazes de desativar o catalisador.

A ordem de adição foi de DIBAH seguida de VNd (sob agitação por 1h), seguida de TiCl_4 (sob agitação por 1h), finalmente seguida de CTB (sob agitação por 3 h), com temperatura de preparo de 5 °C. A adição foi realizada de forma lenta, para que não ocorresse grande elevação de temperatura e formação de sítios indesejáveis. Como recomendado na literatura, baixas temperaturas favorecem a reação de alquilação no complexo de Nd (MELLO; COUTINHO, 2008a; OEHME *et al.*, 1996).

Os catalisadores preparados tiveram teores molares de 5, 15 e 25% de Ti, em relação ao Nd.

Após o preparo dos catalisadores, as garrafas foram pressurizadas com N_2 de alta pureza, com vedação extra no exterior da tampa. As garrafas foram então acondicionadas no refrigerador e retiradas somente no momento da reação.

Todos os precursores foram solubilizados em hexano. Foram preparadas as soluções para o CTB (30% p/p) e do TiCl_4 com concentração de 0.09 mol/L. As soluções foram preparadas com solvente seco em recipientes inertizados e sob pressão positiva de N_2 .

4.4 Caracterização dos Catalisadores

As caracterizações foram baseadas nas técnicas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e ^1H , para avaliar possíveis estruturas químicas dos catalisadores e seus precursores, e de espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-vis), utilizada para analisar as possíveis mudanças de estado de oxidação e coordenação dos materiais analisados.

A Figura 42 mostra imagens do catalisador padrão e do catalisador misto (após adição de Ti). Nota-se, visivelmente, que ocorreram mudanças de coloração no complexo, provavelmente, por conta da mudança de estado de oxidação do Nd e do Ti. A adição do TiCl_4 teve dois propósitos: mudar o doador de Cl para o catalisador e formar diferentes centros ativos, a fim de modificar a qualidade do polibutadieno produzido.

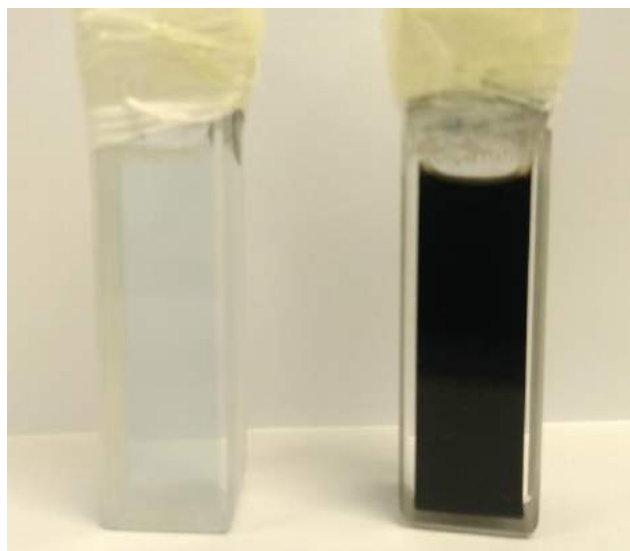


Figura 42 – Imagens do catalisador de Nd (à esquerda); e do catalisador misto com 15% Ti (à direita).

4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os ensaios de caracterização por RMN dos precursores e catalisadores foram realizados no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LABRMN) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C das soluções catalíticas foram obtidos no espectrômetro Bruker Avance 500 (500 MHz para ^1H e 125 MHz para ^{13}C) à 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. O solvente utilizado para aquisição dos espectros foi o benzeno- D_6 da Merck NMR spectroscopy MagnisolvTM, CAS 1076-43-3 com pureza mínima de 99.6%, massa molar de 84.15 g/mol. Os valores de deslocamentos químicos (J) são apresentados em ppm, em relação ao tetrametil-silano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm). Nas análises foram utilizados tubos de 500 MHz de 5 mm. Foi necessário realizar a inserção das amostras nos tubos em ambiente inertizado, de forma que não ocorresse a permeação de umidade ou oxigênio para a amostra. As análises foram processadas no software ACDLabs 2017.

4.4.2 Espectroscopia de Ultra Violeta Visível (UV- Vis)

Para a caracterização do complexo catalítico em solução, foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS da Perkin Elmer, modelo Lambda 35, com faixa de medição de 190 a 1000 nm. A fenda utilizada foi de 1 nm e a velocidade da análise foi média.

Devido à sensibilidade do catalisador ao oxigênio e à umidade, foi necessário realizar o preparo das cubetas em *glove bag* inertizada. As cubetas continham tampa de Teflon solta e foi necessário fazer a fixação com fita de Teflon e fita isolante por cima, de forma que não ocorresse a permeação de oxigênio ou umidade na cubeta. Após o preparo das cubetas, elas foram colocadas numa caixa térmica com gelo, pois o solvente é volátil e a temperatura ambiente é relativamente elevada.

4.5 Resultados e Discussão sobre o Preparo dos Catalisadores

A seguir são apresentados os resultados das caracterizações realizadas com os catalisadores produzidos. Foram analisados os precursores, catalisador padrão e catalisadores mistos.

4.5.1 RMN

A técnica de ressonância magnética nuclear é muito confiável para a determinação das estruturas de organometálicos, podendo mostrar até mesmo a estereorregularidade do composto analisado (CRABTREE, 2009). Os resultados a seguir, apresentam caráter original e ainda não foram discutidos na literatura.

Foram analisadas amostras do catalisador e de seus precursores para o estudo das possíveis estruturas presentes. Para previsão dos deslocamentos químicos e entendimento dos espectros de RMN ^1H foi utilizado o software da ACDlabs® ACD/HNMR, como mostrado nas Figura 45, Figura 46 e Figura 47. Nas simulações, foi levado em consideração a presença de elevados teores de hexano e foi realizada para servir como base comparativa dos espectros adquiridos. O fato do catalisador estar diluído em solução de hexano pode afetar a qualidade da análise, devido à alta relação entre os número de moles de solvente e das espécies em questão (Tabela 44), que apresentam grupos metila e etila que se sobrepõem aos sinais do solvente. Outro ponto a se considerar é o efeito de blindagem eletrônica do Nd, pois ele exerce efeito indutor de proteção na análise, o que pode causar o espalhamento dos picos (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006). Logo, o entendimento dos espectros se baseia na literatura e nas simulações de arranjos, de forma qualitativa qualitativa.

A estrutura considerada nas simulações de RMN para o versatato de neodímio é ilustrada na Figura 43. A Figura 44 apresenta a simulação do espectro de RMN da

estrutura e os assinalamentos para o versatato de neodímio. O software utilizado, não considerou os efeitos de blindagem do Nd e os deslocamentos que são ocasionados na presença deste tipo de metal no sistema.

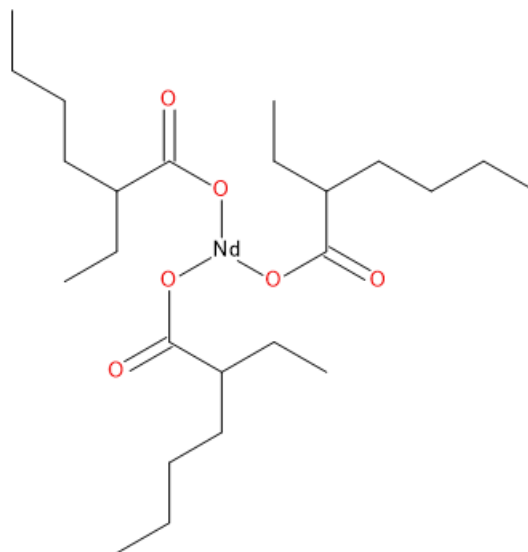


Figura 43 - Molécula de versatato de neodímio utilizada nas simulações.

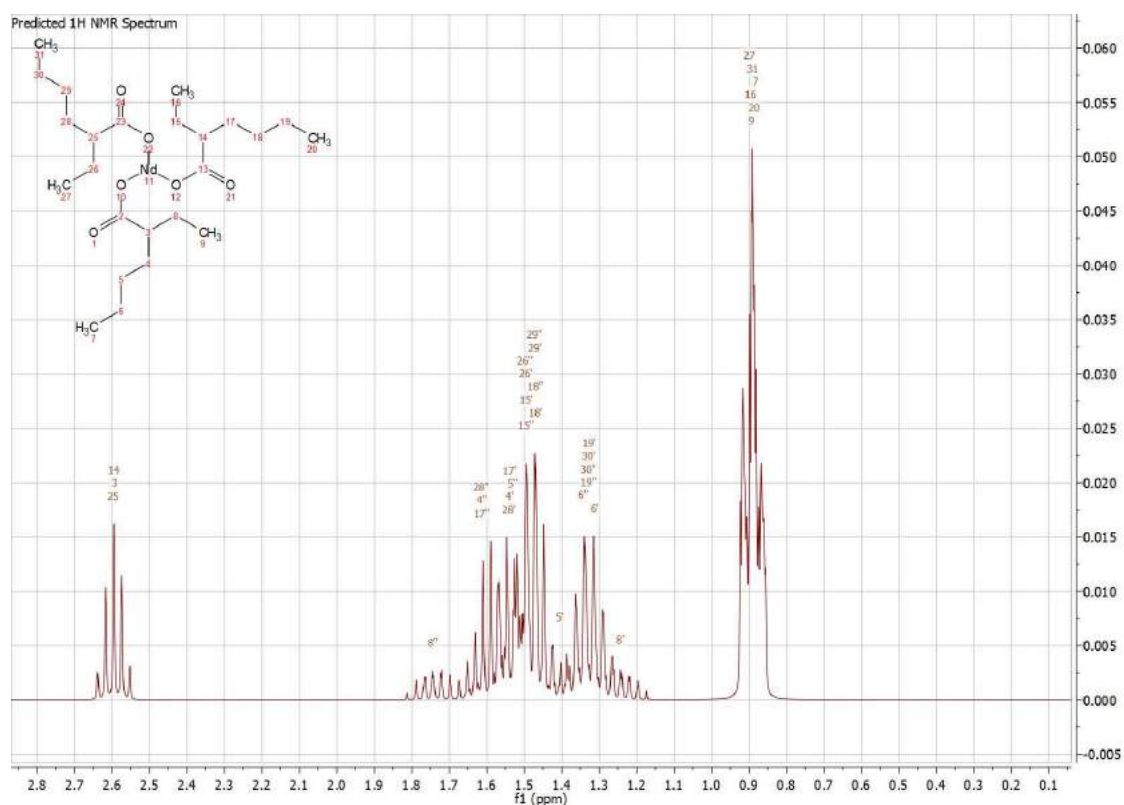


Figura 44 - Simulação do RMN de ^1H da molécula de VND utilizando o software MNova® da Mestrelab.

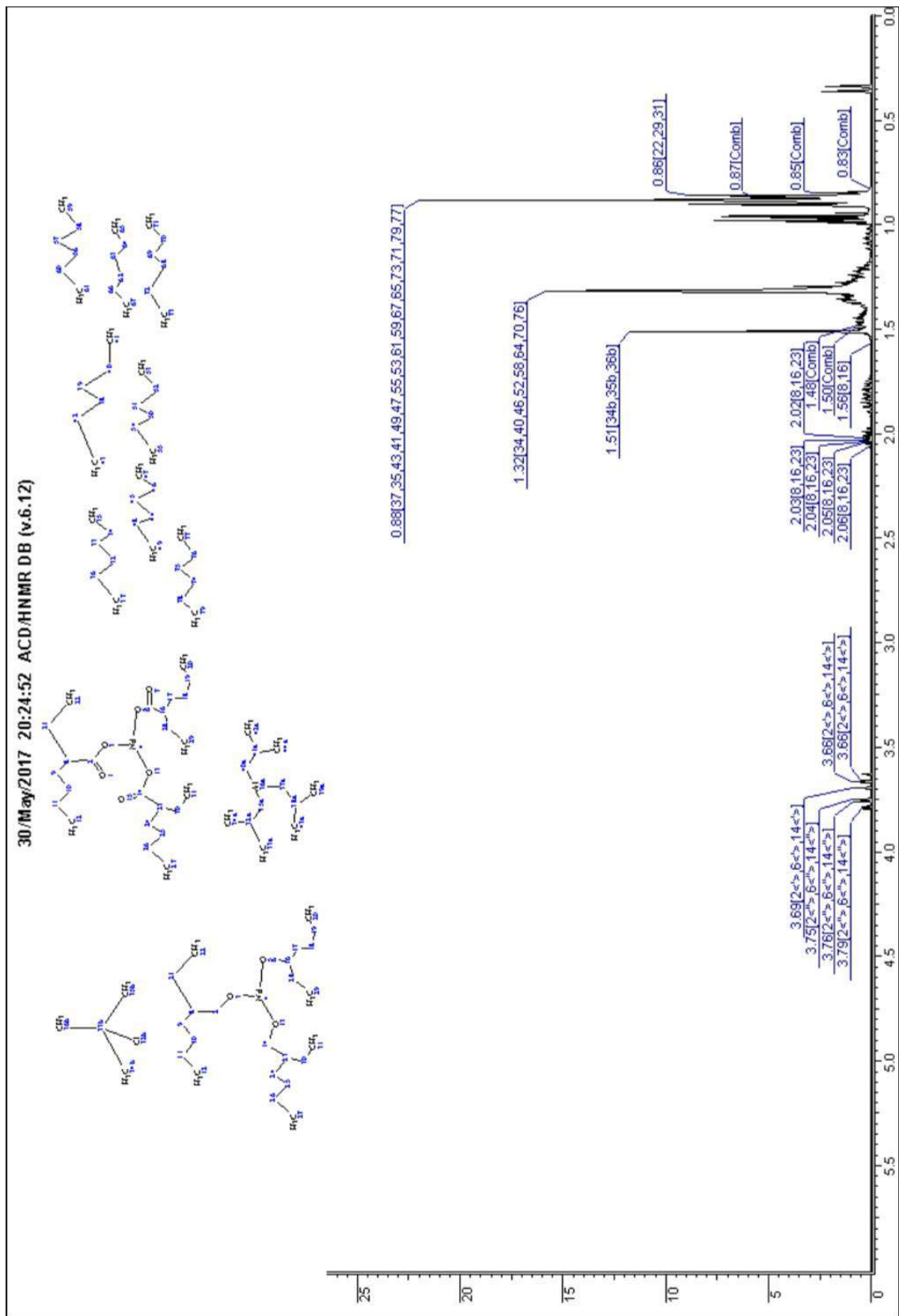


Figura 46 - Espectros simulados de RMN de ^1H da mistura NdV, DIBAH, CTB e hexano.

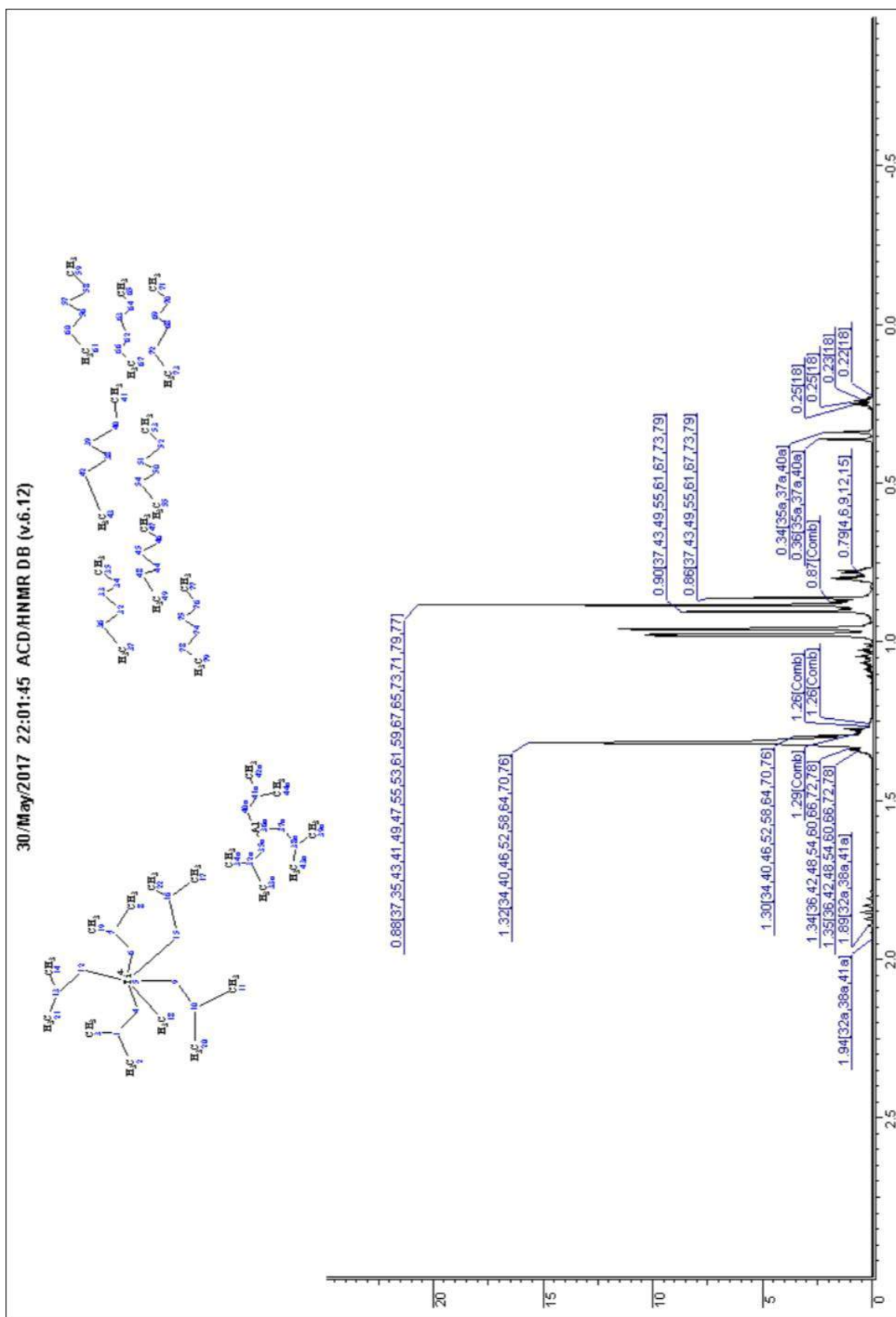


Figura 47 - Espectros simulados de RMN de ^1H da mistura NdV, DIBAH, CTB e hexano.

A Tabela 45 apresenta os assinalamentos propostos dos deslocamentos observados para os espectros de $^1\text{H-RMN}$. Os picos que aparecem em aproximadamente 0,86, 0,88 e 0,90 ppm são referentes aos grupos metila, enquanto os picos entre 1,24 e 1,32 estão associados aos hidrogênios que pertencem aos grupos metilênicos $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$ (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006)

Tabela 44- Relação entre números de mols de hexano, para cada mol da espécie analisada nas respectivas soluções de preparo do catalisador.

| Precursor do complexo n =1 mol | Hexano (mol) |
|--------------------------------|--------------|
| DIBAH | 6,6 |
| Versátato de Neodímio | 7,5 |
| Cloreto de terc-butila | 1,0 |
| TiCl_4 | 56 |

Tabela 45 - Análise dos picos de absorvância de $^1\text{H-RMN}$ dos espectros analisados (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006).

| δ , ppm | Assinalamento Proposto |
|----------------|--|
| ~0,42 | $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Al}$ |
| ~2,04 | $\text{C}^*\underline{\text{H}}-\text{O}$ |
| ~2,0 | $\text{C}^*\underline{\text{H}}$ |
| 1,9 - 1,8 | $\underline{\text{H}}-\text{C} (\text{C}=\text{O})$ |
| 1,8 - 1,7 | $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ |
| 1,5 - 1,0 | $(\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2) + (\underline{\text{C}}\text{H}_2)_4$ hexano |
| ~1,4 | $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ |
| 1,0 - 0,5 | $\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{CH}_2 + \underline{\text{C}}\text{H}_3(\text{CH}_2)_3 + \underline{\text{C}}\text{H}_3$ hexano |

Observação: C* carbono terciário

O espectro do hexano foi simulado no software NMR-MNova® e é mostrado na Figura 48, sendo os picos entre 0,88 a 0,90 referentes aos hidrogênios da metila $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$, os picos entre 1,24 e 1,26 referentes as hidrogênios $\text{CH}_3 (\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3)$ e finalmente os picos entre 1,26 e 1,29 que são referentes aos hidrogênios dos carbonos ligados ao $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-$.

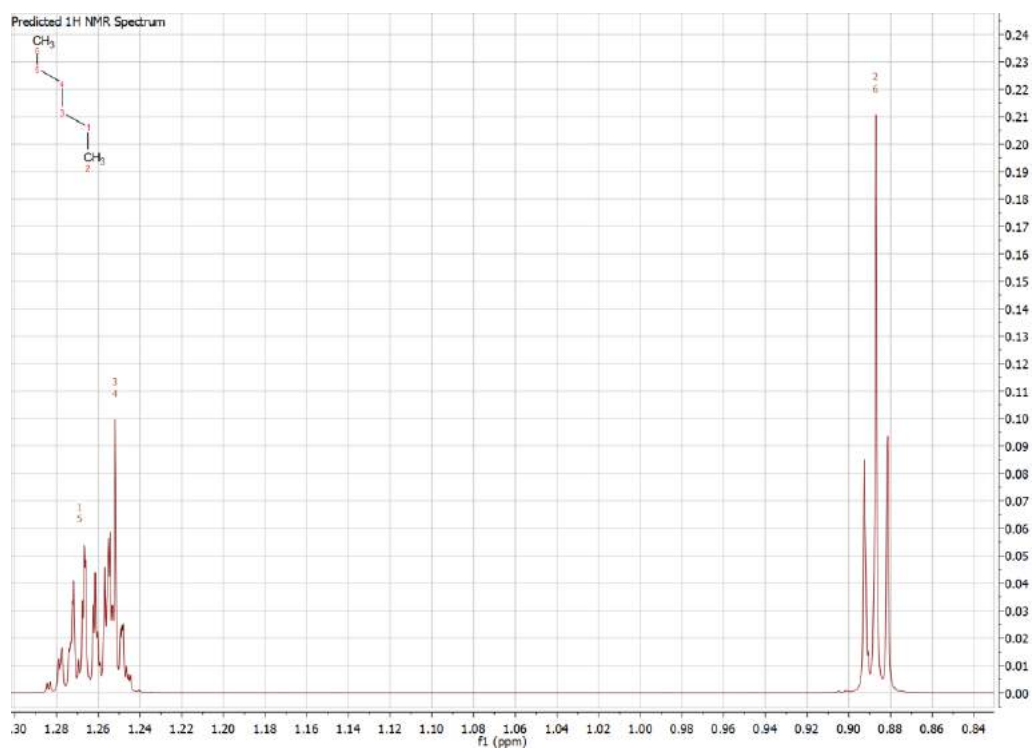


Figura 48- Espectro de RMN de ^1H do hexano (NMR MNova®).

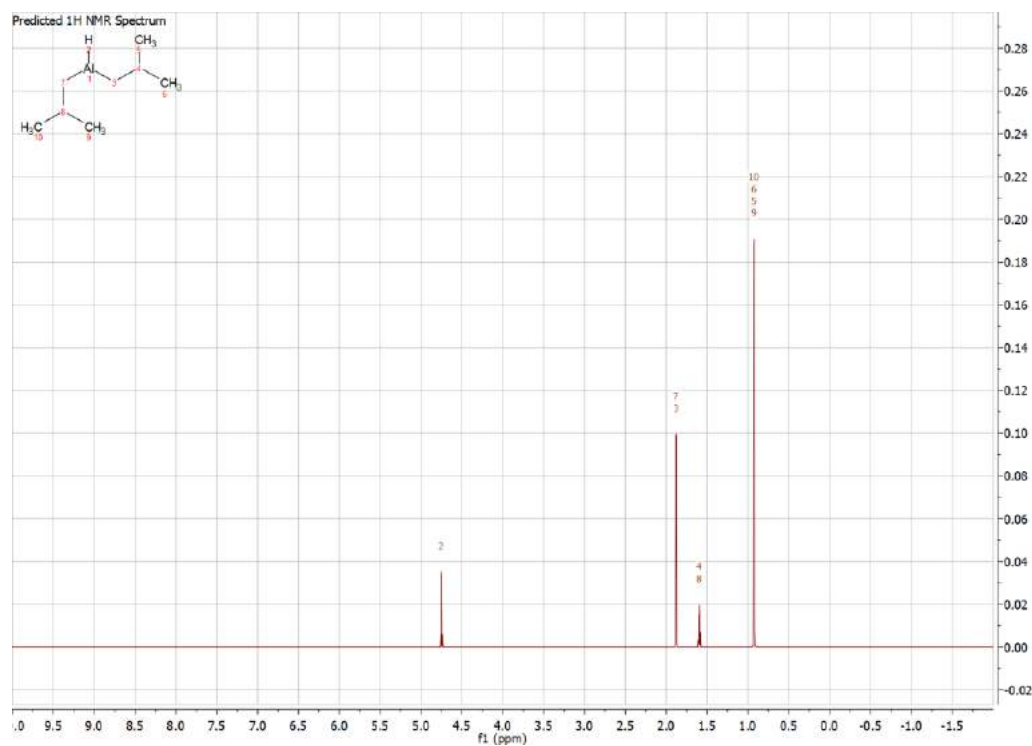


Figura 49 - Espectro de RMN de ^1H do DIBAH (NMR-MNova®).

Os espectros de RMN de ^1H do DIBAH, mostrado na *Figura 49* é o espectro simulado no software NMR-MNova® e na *Figura 51* o espectro real. De acordo com a simulação, entre 0,8 e 1,0 ppm estão os $-\text{CH}_3$, em $\sim 1,6$ ppm está o H do carbono terciário, em $\sim 1,8$ ppm faz referência ao pico do hidrogênio do carbono ligado ao Al ($-\text{CH}_2\text{-Al}$) e em $\sim 4,7$ ppm mostra o pico referente ao H-Al . O espectro experimental, mostra que os picos posicionados em $\sim 2,0$ ppm são referentes aos átomos de hidrogênio ligados ao carbono terciário da molécula. Os picos posicionados em 0,42 ppm são referentes aos átomos de hidrogênio ligados ao carbono que esta ligado ao alumínio. As simulações realizadas com a mistura de todos os componentes do preparo do catalisador são apresentadas na *Figura 45*, *Figura 46* e *Figura 47*, mostram que a absorção ($-\text{CH}_2\text{-Al}$) ocorreu entre 0,31 e 0,36 ppm (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006) .

Na *Figura 50* é apresentado o espectro do cloreto de terc-butila (CTB), em que o átomo de hidrogênio analisado esta próximo ao átomo de cloro. O espectro da amostra pura apresentou absorção em 1,40 ppm. Nas simulações realizadas com todos os componentes do composto catalítico, *Figura 45*, *Figura 46* e *Figura 47*, e desconsiderando os efeitos do Nd, o pico ficou posicionado em 1,51 ppm, tendo um deslocamento de aproximadamente 0,11 ppm devido ao efeito de blindagem do Nd.

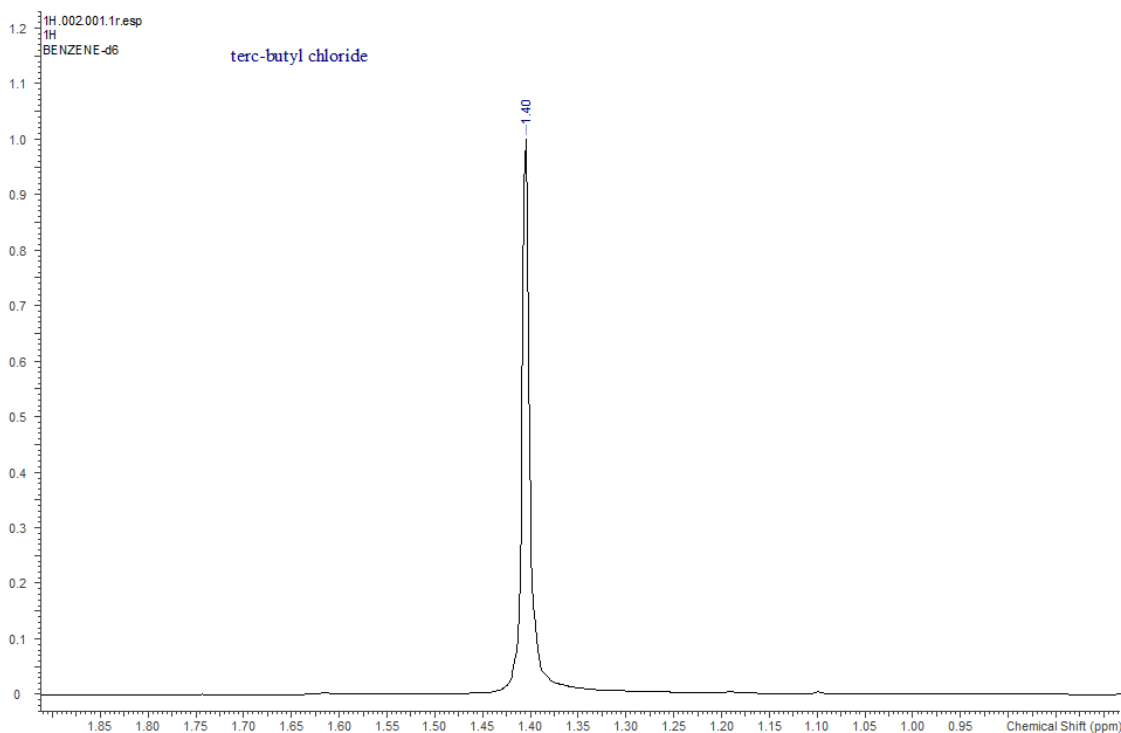


Figura 50 – Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) do cloreto de terc-butila (CTB).

A Figura 52 mostra o espectro de absorção real do versatato de Nd. É possível observar a presença dos picos referente as metilas do NdV e do hexano entre 0,87 e 0,94 ppm, aos grupos das metilênicos em 1,28 ppm. Os picos posicionados em 0,8 e 1,01 ppm são referentes as metilas *CH-CH₂-CH₃ do VNd, onde *C é um carbono terciário.

Não foi realizado a análise espectrofotométrica de RMN de ¹H do TiCl₄, visto que não faz sentido, pois o composto não apresenta hidrogênio na estrutura molecular.

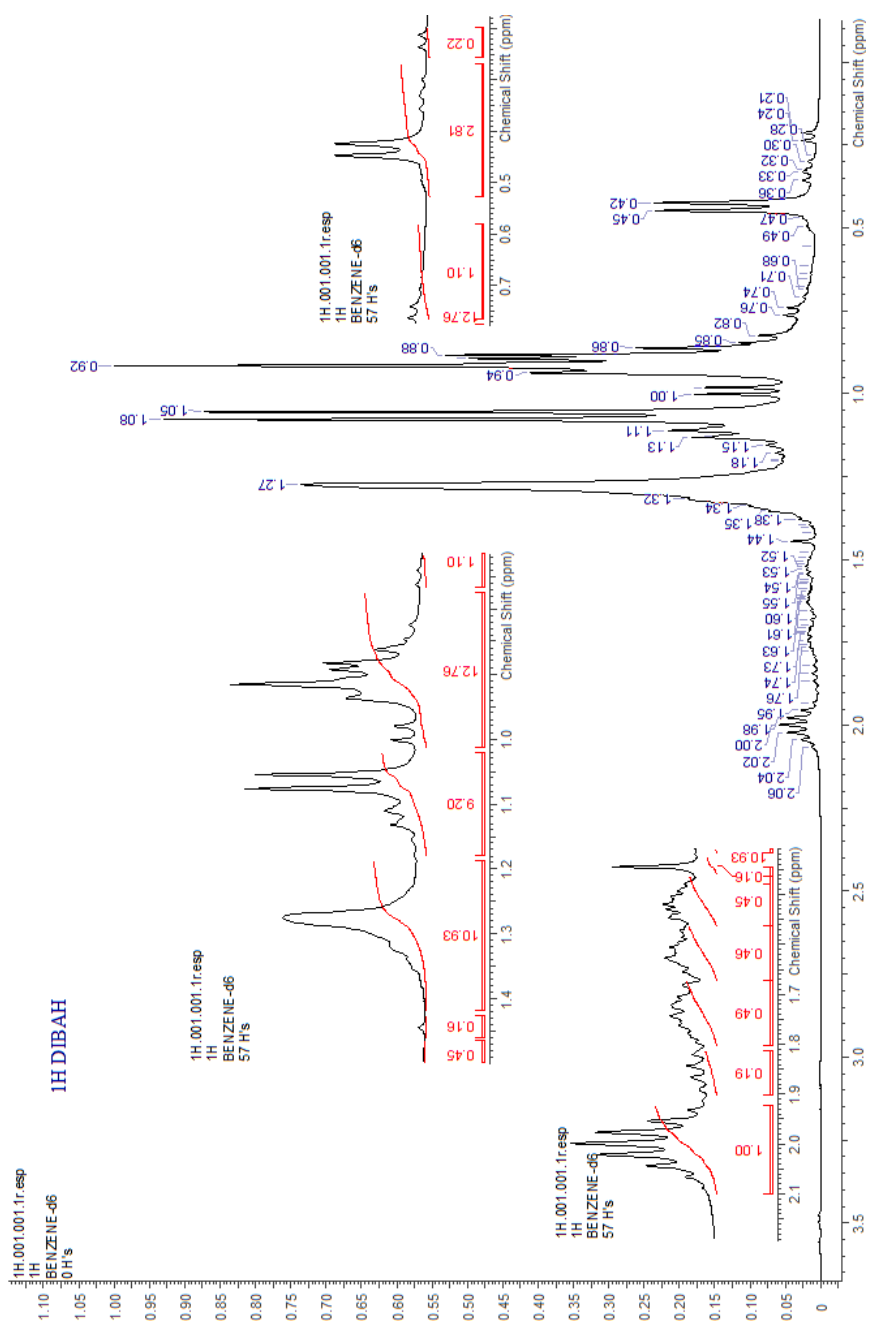


Figura 51 – Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, C₆D₆) da solução de 1M do hidreto de di-isobutilalumínio em hexano.

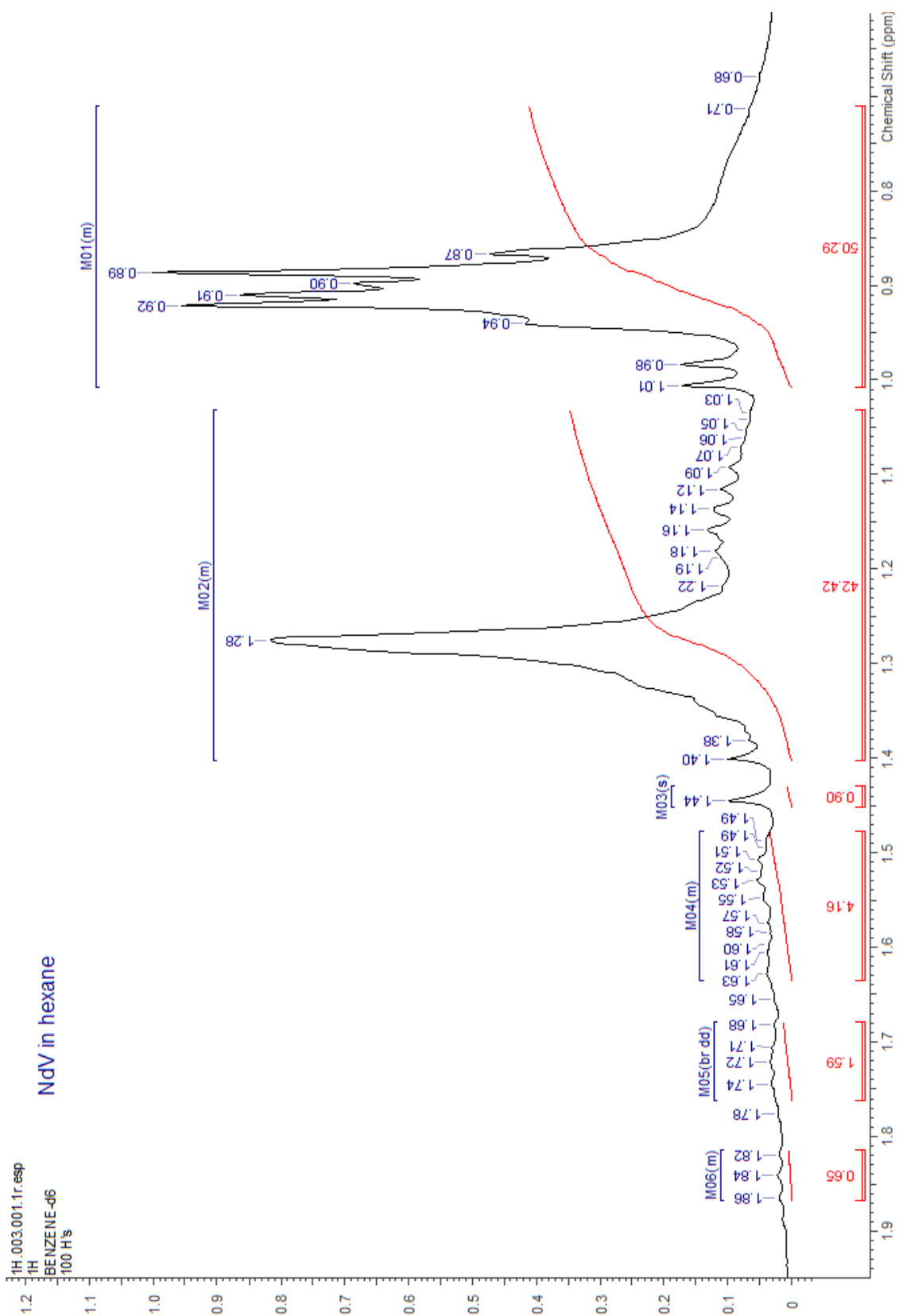


Figura 52- Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) do Versatato de Neodímio em hexano.

As *Figura 53*, *Figura 61* e *Figura 64* apresentam os espectros que comparam o catalisador padrão com o catalisador misto que contém TiCl_4 como doador de elétrons.

A *Figura 53* mostra com clareza algumas das mudanças observadas. Iniciando-se a análise nos valores de deslocamentos menores. Observa-se em 0,23 e 0,26 ppm (*Figura 55* e *Figura 56*) o desenvolvimento de picos que aumentam de intensidade com o aumento do teor de Ti no composto. Provavelmente estes picos se referem a átomos de hidrogênio de grupos metila ou metileno ligados ao Ti. Os picos que apareciam antes da adição do Ti entre 0,2 e 0,31 ppm (*Figura 54*) são referentes aos hidrogênios ligados a átomos de carbono $\text{CH}_2\text{-Al}$, que foram deslocados para valores de maior absorção com a adição de Ti, corroborando com as simulações realizadas. Esse dado mostra que o átomo de titânio é de fato alquilado, com provável remoção do átomo de cloro e possível formação de espécies catalíticas ativas.

O pico referente ao átomo de hidrogênio do cloreto de terc-butila observado anteriormente na *Figura 50*, sofreu deslocamento de 1,40 para 1,42 ppm no catalisador padrão, por conta do efeito da blindagem do Nd, sendo deslocado para 1,44 ppm (*Figura 57*) quando foi adicionado o composto de Ti no catalisador; o que pode indicar alguma interação entre as espécies. Em relação ao valor da intensidade, nota-se que ela permaneceu praticamente inalterada (*Figura 58*), ocorrendo no entanto um aumento do acoplamento entre as absorções posicionadas em 1,5 e 2,0 ppm (*Figura 59*).

Entre 1,86 e 2,09 ppm (*Figura 60*), a intensidade aumenta com a adição do Ti. Esta região está relacionada a átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários, o que parece indicar uma vez mais a modificação induzida pelo Ti na estrutura do meio. Dada a menor quantidade de CTB na presença de Ti, o normal seria esperar uma redução desse pico. Ele pode indicar, contudo, uma ação alquilante menos efetiva do DIBAH.

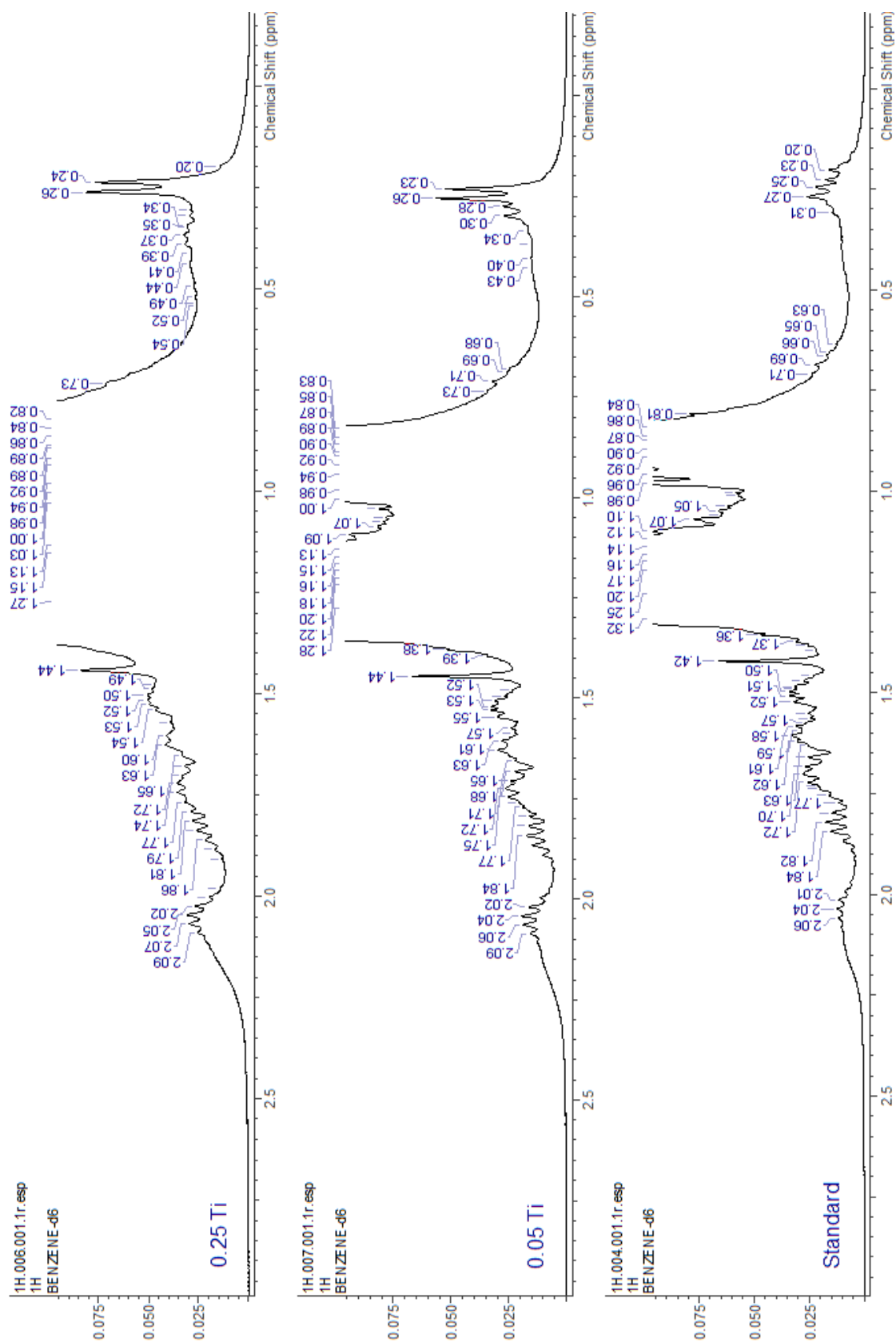


Figura 53 – Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, C₆D₆) do catalisador padrão (100% Nd) e de catalisadores contendo 5 e 25% de Ti.

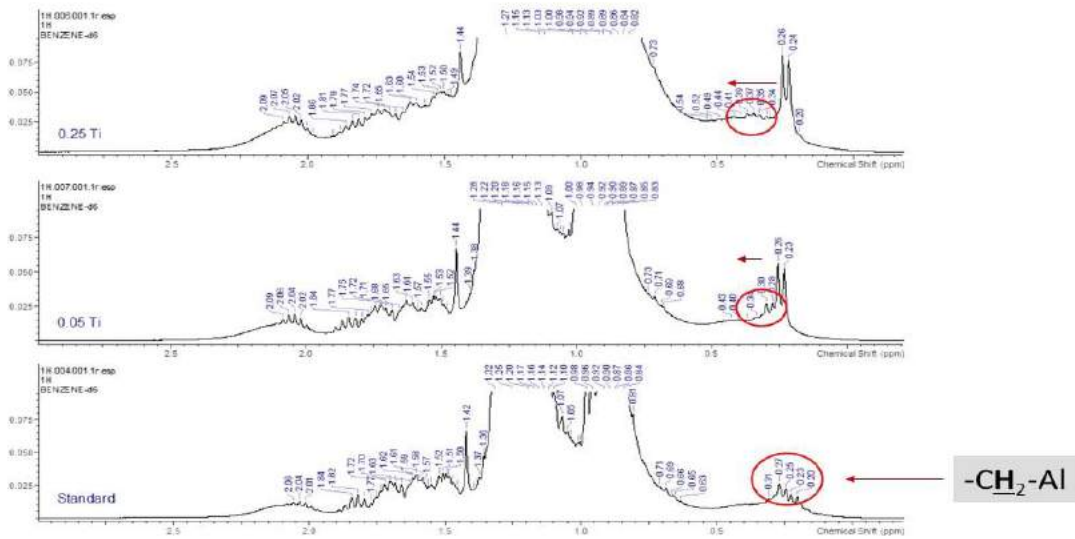


Figura 54 - Análise do deslocamento para absorções em $\sim 0,37$ ppm.

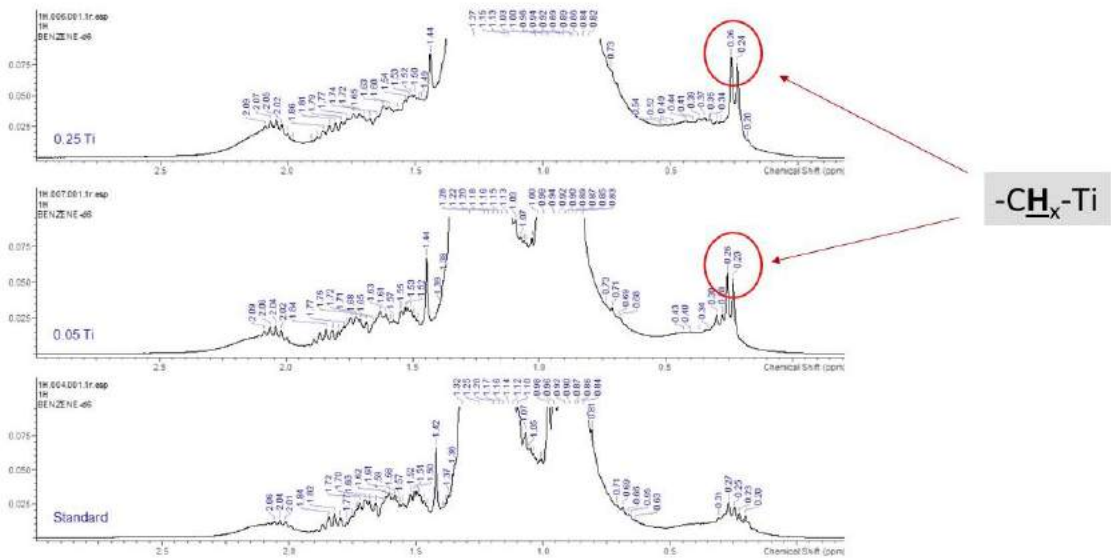
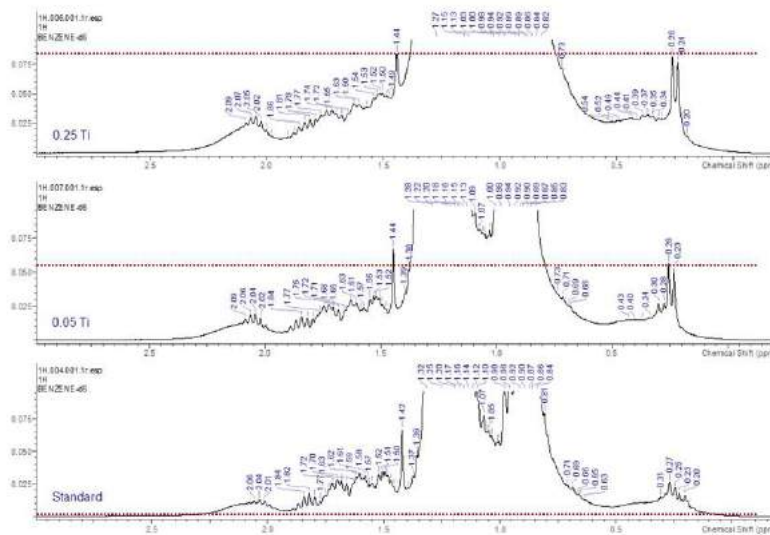


Figura 55 – Análise do deslocamento para os picos em $\sim 0,26$ ppm.



- ✓ Alquilação do Ti.
- ✓ Provável remoção do Cl.
- ✓ Formação de novas espécies catalíticas!!

Figura 56 - Aumento da intensidade dos picos em ~0,26 ppm.

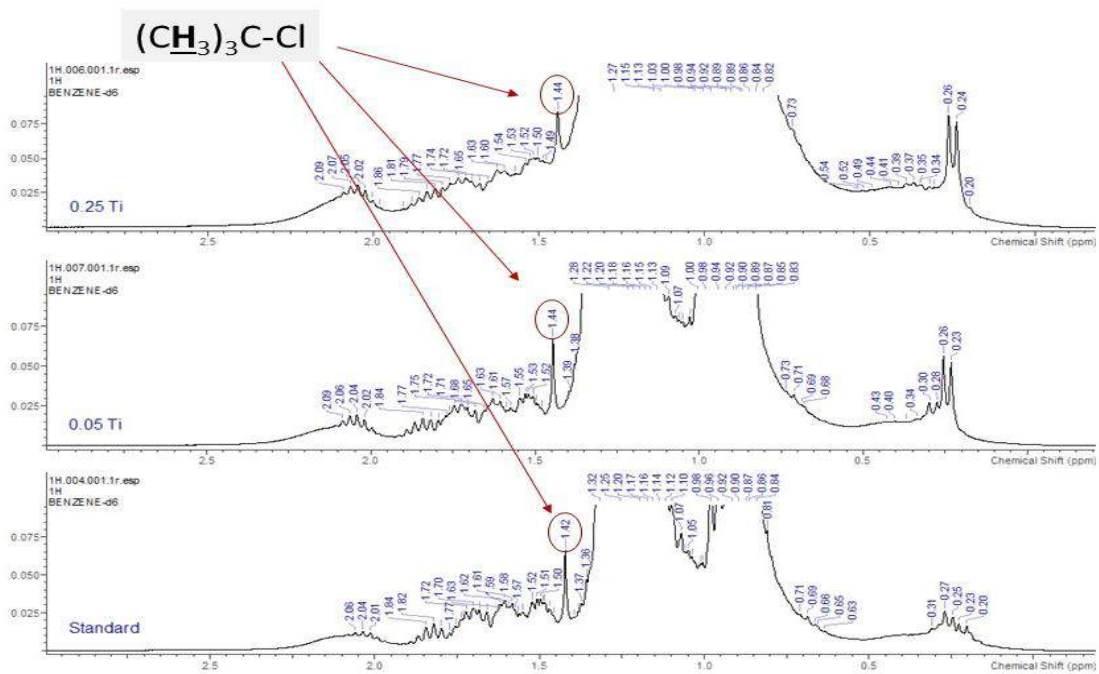


Figura 57 - Análise do deslocamento em 1,44 ppm.

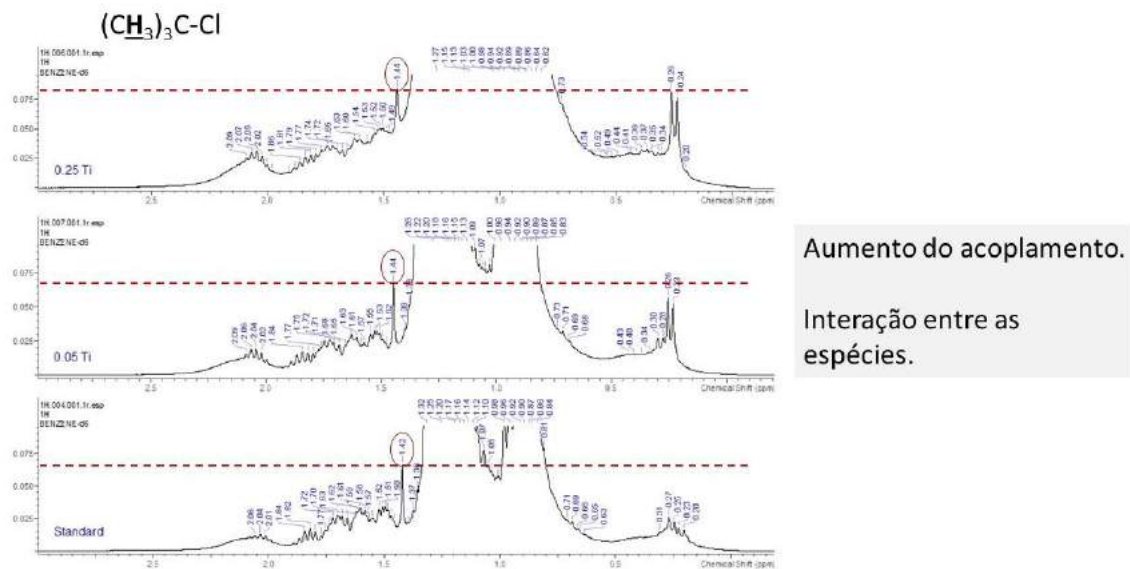


Figura 58 - Análise da variação da intensidade do pico de absorção em ~1,44 ppm.

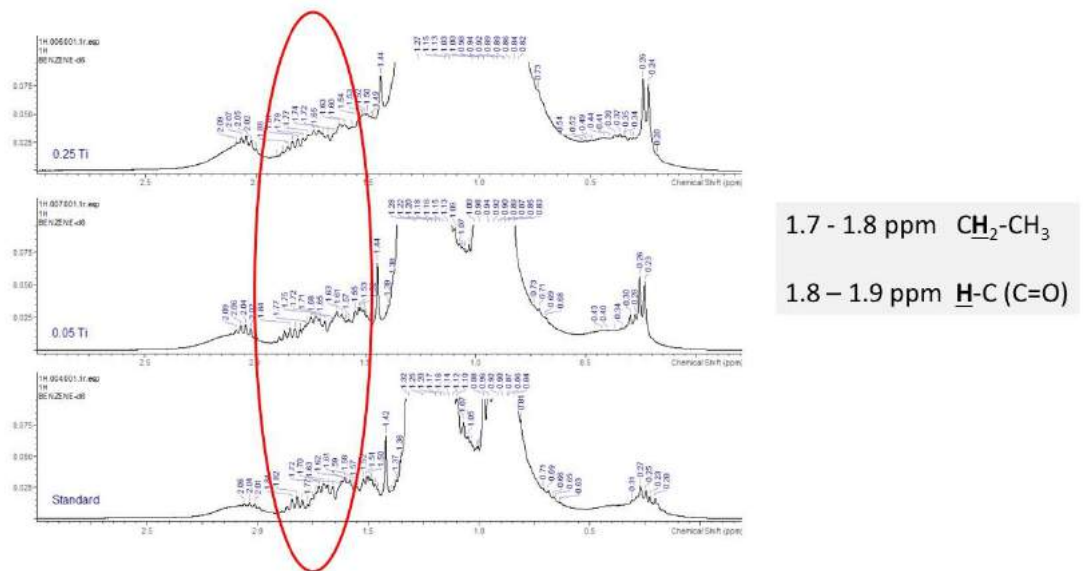


Figura 59 – Análise para os deslocamentos químicos entre 1,7 -1,9 ppm.

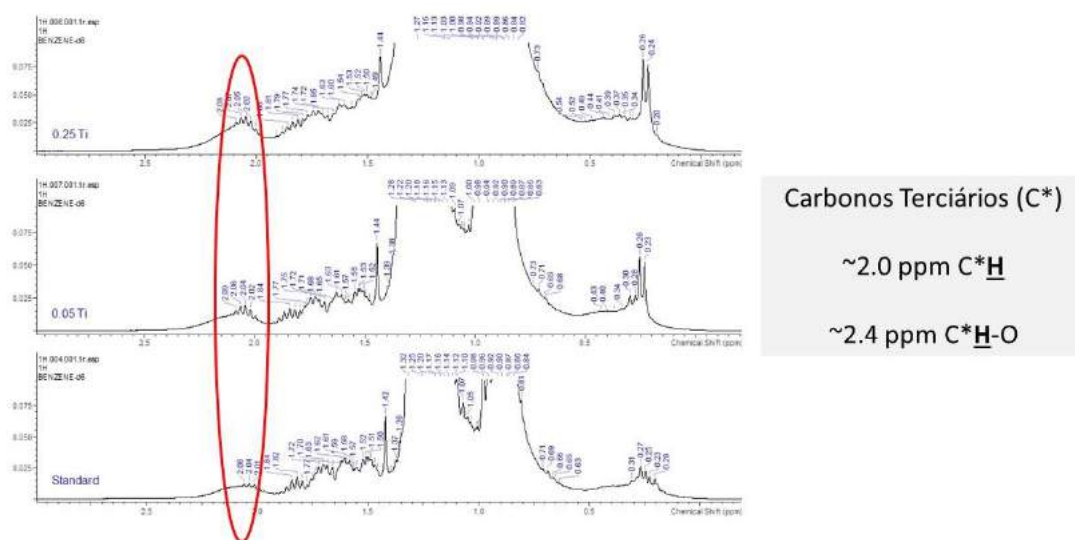


Figura 60 – Análise dos deslocamentos químicos entre 2,0 - 2,5 ppm.

A Figura 61 apresenta as absorções nos deslocamentos entre 0,5-1,5 ppm; sendo possível notar o deslocamento dos principais picos de absorção quando o Ti foi adicionado. Nesta parte do espectro é possível notar o aumento da intensidade do pico (Figura 62) posicionado em 1,27 ppm no composto com Ti, devido ao aumento relativo de teores de $-\text{CH}_2-$, e um aumento gradativo dos picos (Figura 63) posicionados em 1,13 e 1,15 ppm podendo estar relacionado a grupos $-\text{OH}$ ou $-\text{OR}$ (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006).

A Figura 64 e a Figura 65 mostram o desenvolvimento de picos posicionados em 3,48 e 3,51 ppm, que pode ser devido a formação de metileno ligado ao Cl (M-Cl) (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006).

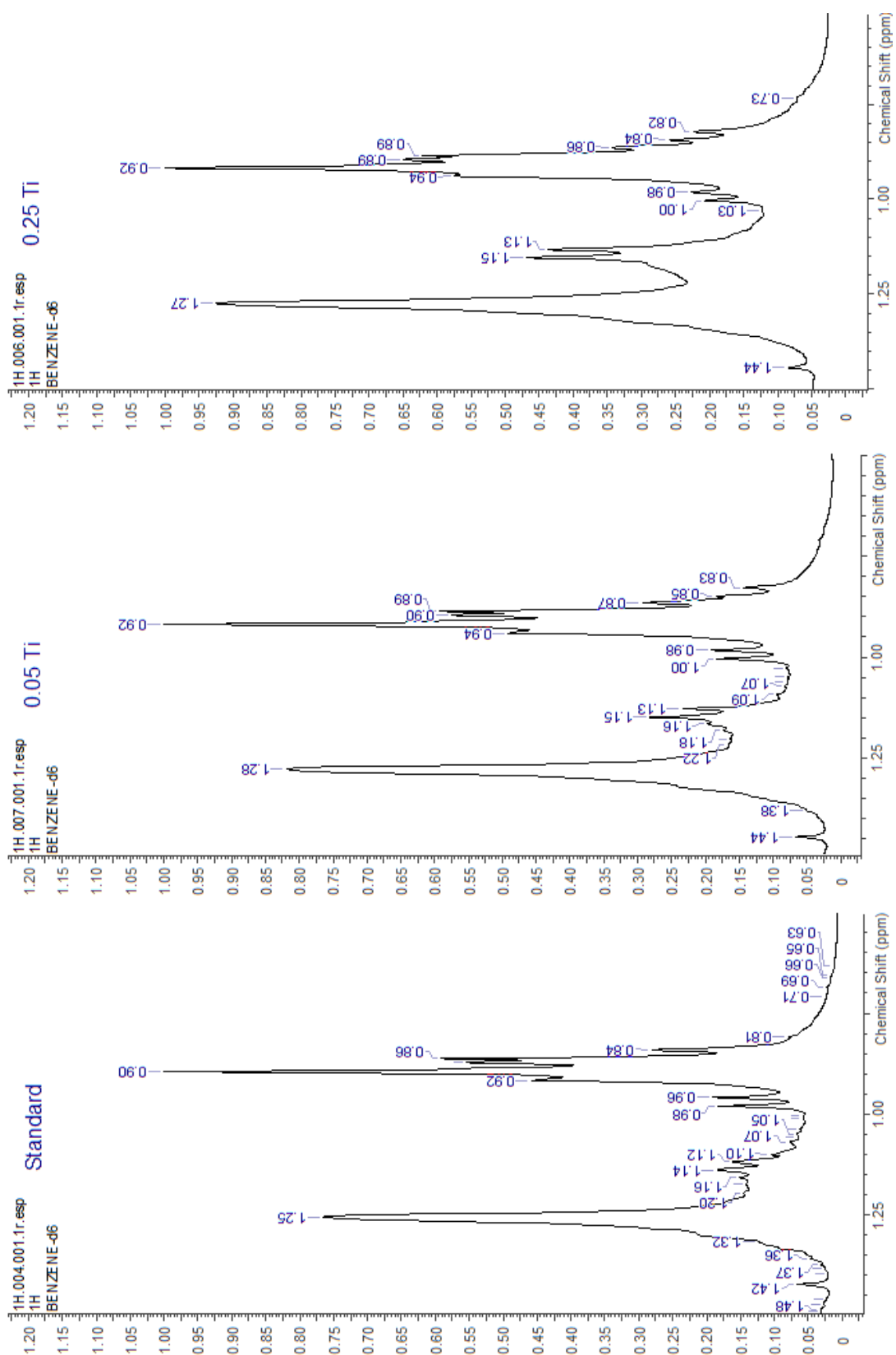


Figura 61 – Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) comparativo do catalisador padrão com os catalisadores de 5 e 25% de Ti no intervalo de 0,5 -1,5 ppm.

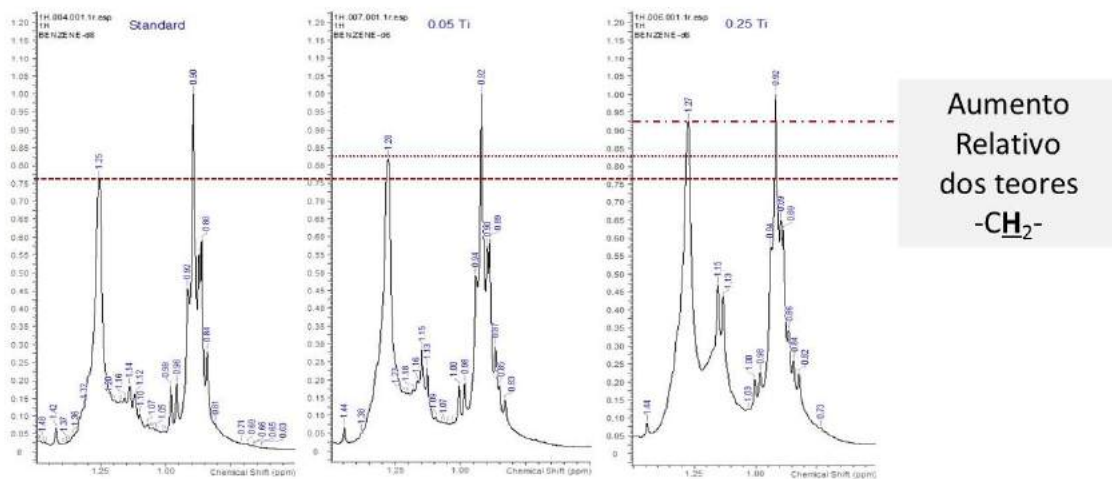


Figura 62 - Mudança da intensidade dos picos relativos aos grupos metilênicos.

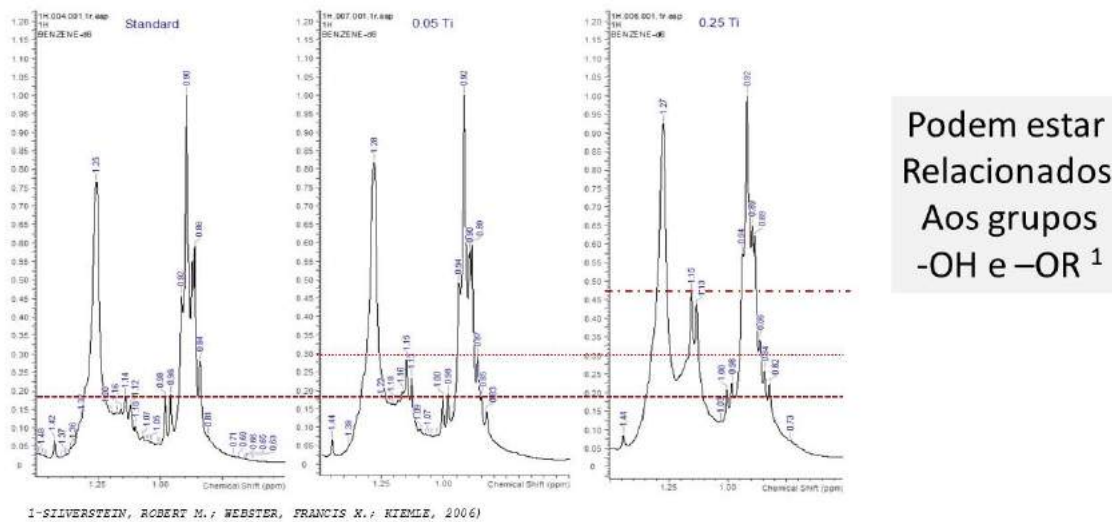


Figura 63 - Aumento da intensidade dos picos referentes aos assinalamentos $-OH$ e $-OR$.

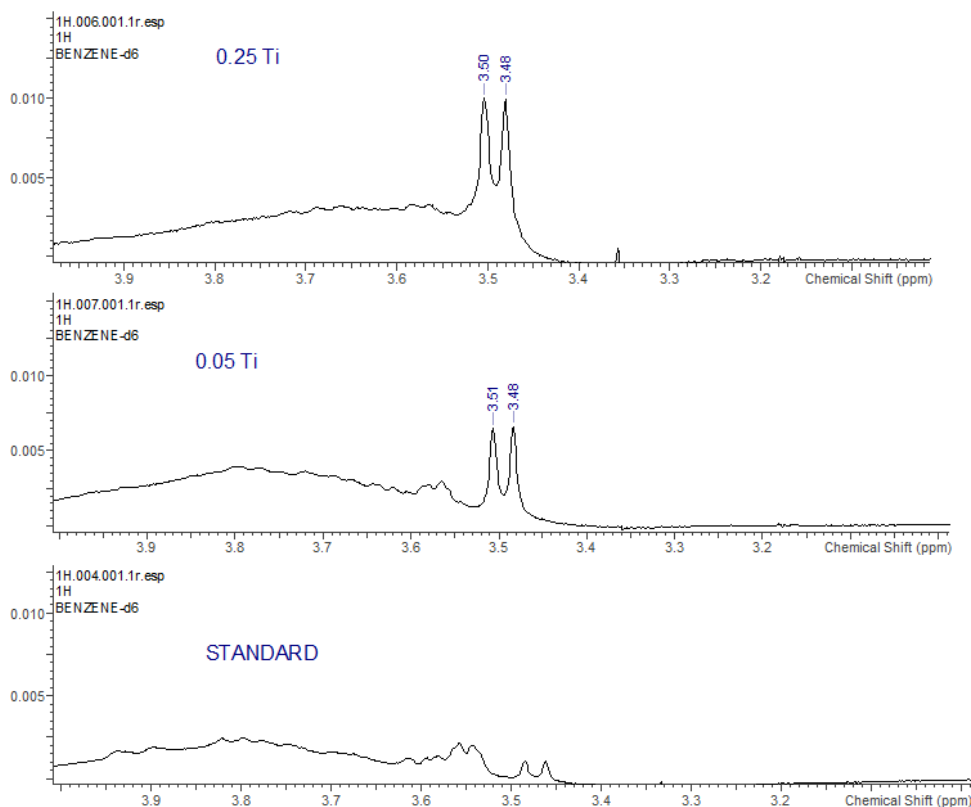
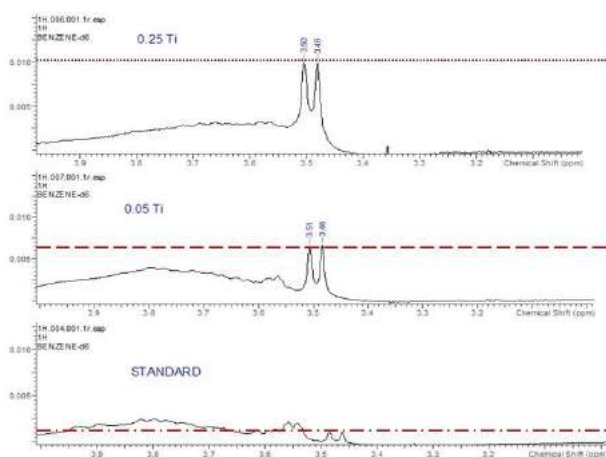


Figura 64 – Espectros de RMN de ^1H (500 MHz, C_6D_6) comparativo do catalisador padrão com os catalisadores de 5 e 25% de Ti no intervalo de 3,0 -4,0 ppm.



3.48 – 3.51 ppm
Formação de grupos
M-Cl (M=metileno)

Figura 65 - Comparativo das intensidades dos picos entre 3,48 - 3,51 referentes ao deslocamento de grupos M-Cl.

Conclui-se a partir o espectros de RMN de ^1H que a adição do TiCl_4 no composto sintetizado modificou a estrutura do catalisador e provavelmente modificou os centros ativos.

Com ajuda do software MestreNova® (Mestrelab, Santiago de Compostela, Espanha) e dados publicados SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, (2006) foi possível verificar os assinalamentos dos principais picos de deslocamento químico para os espectros de ^{13}C -RMN analisados. A tabela a seguir ilustra os assinalamentos encontrados nos espectros analisados.

Tabela 46- Assinalamentos propostos para os deslocamentos químicos nos observados espectros de RMN de ^{13}C (125 MHz, C_6D_6) analisados (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006).

| δ , ppm | Assinalamento Proposto |
|----------------|---|
| 11,61 | -C*H-CH ₂ - <u>C</u> H ₃ |
| 14,00 | -CH ₂ -CH ₂ - <u>C</u> H ₃ |
| ~23,00 | -CH ₂ - <u>C</u> H ₂ -CH ₃ |
| 25,65 | -C*H- <u>C</u> H ₂ -CH ₃ |
| ~32 | -C*H- <u>C</u> H ₂ -CH ₂ - |
| 34,94 | -C*H- <u>C</u> H ₂ -CH ₂ -CH ₂ ... |
| 41,75 | - <u>C</u> *H - |
| 127 | Benzeno Deuterado |
| 177 | -C- <u>C</u> OO |

Onde C* é carbono terciário.

As Figura 66, Figura 67 e Figura 68 apresentam os espectros do DIBAH, VNd e CTB respectivamente, utilizados no preparo do composto catalítico. O TiCl_4 não apresenta átomo de C para analisar.

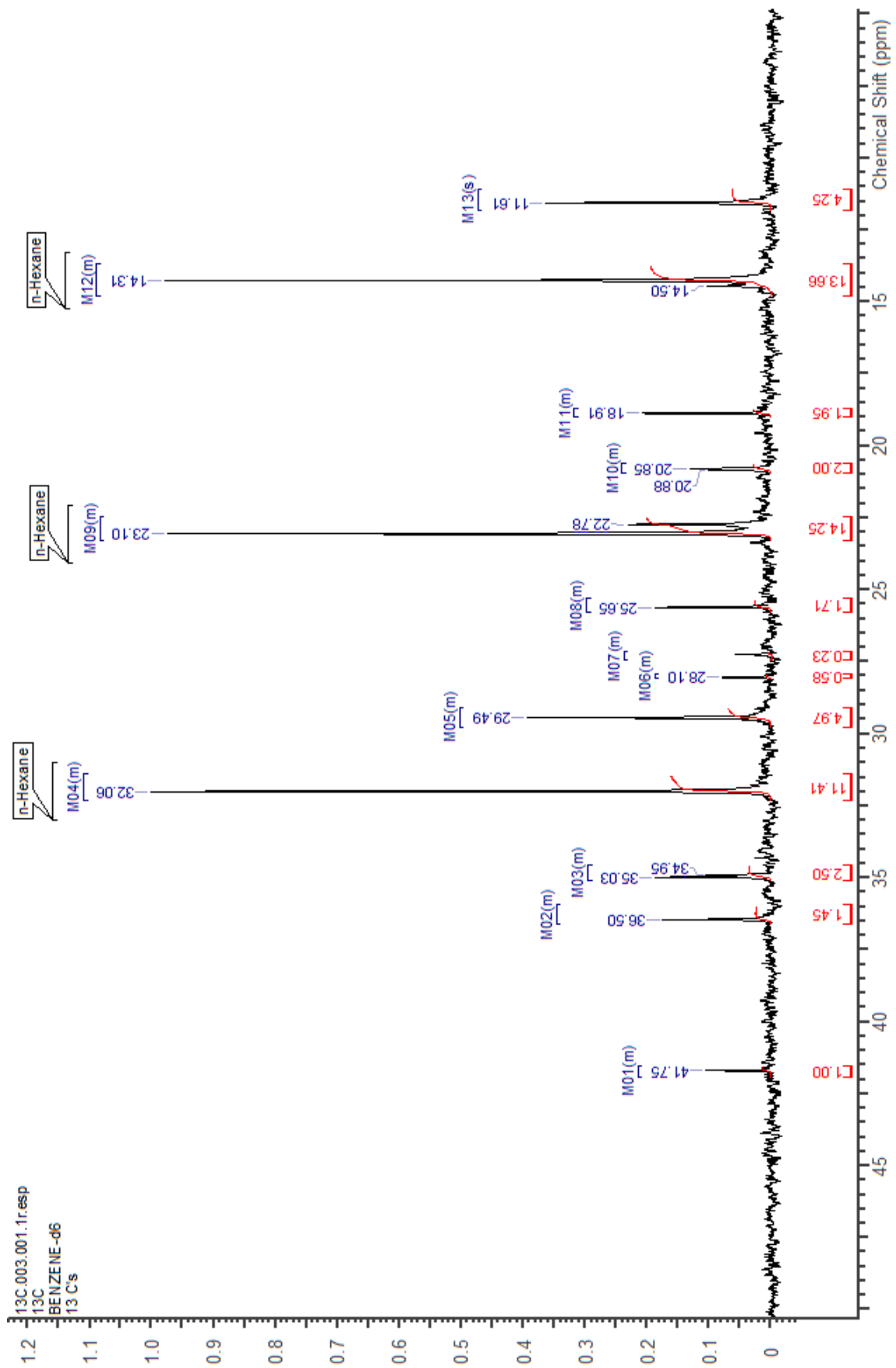


Figura 66 – Espectro de RMN de ¹³C (125 MHz, C₆D₆) do NdV em hexano.

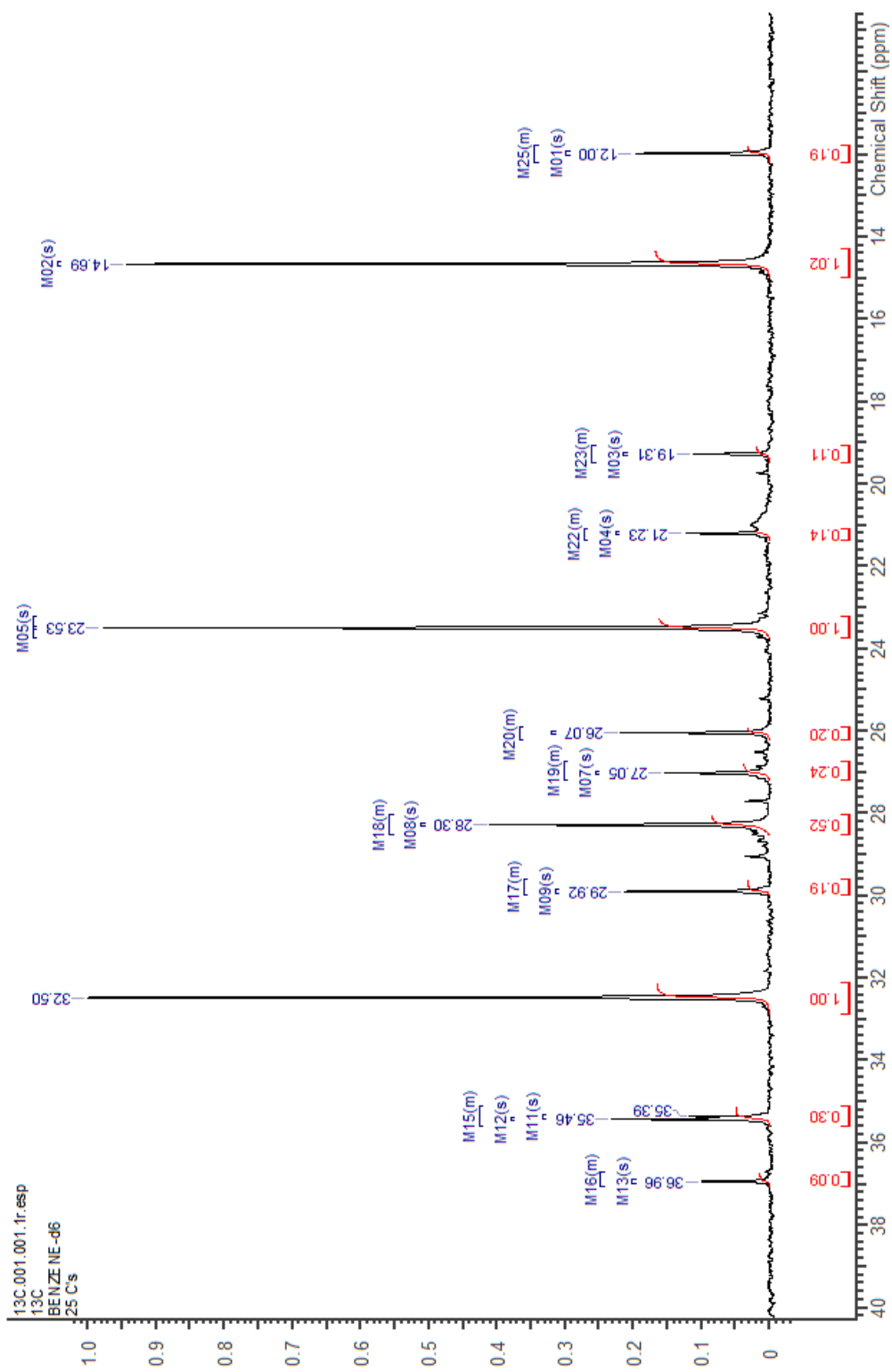


Figura 67 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, C_6D_6) do DIBAH em hexano.

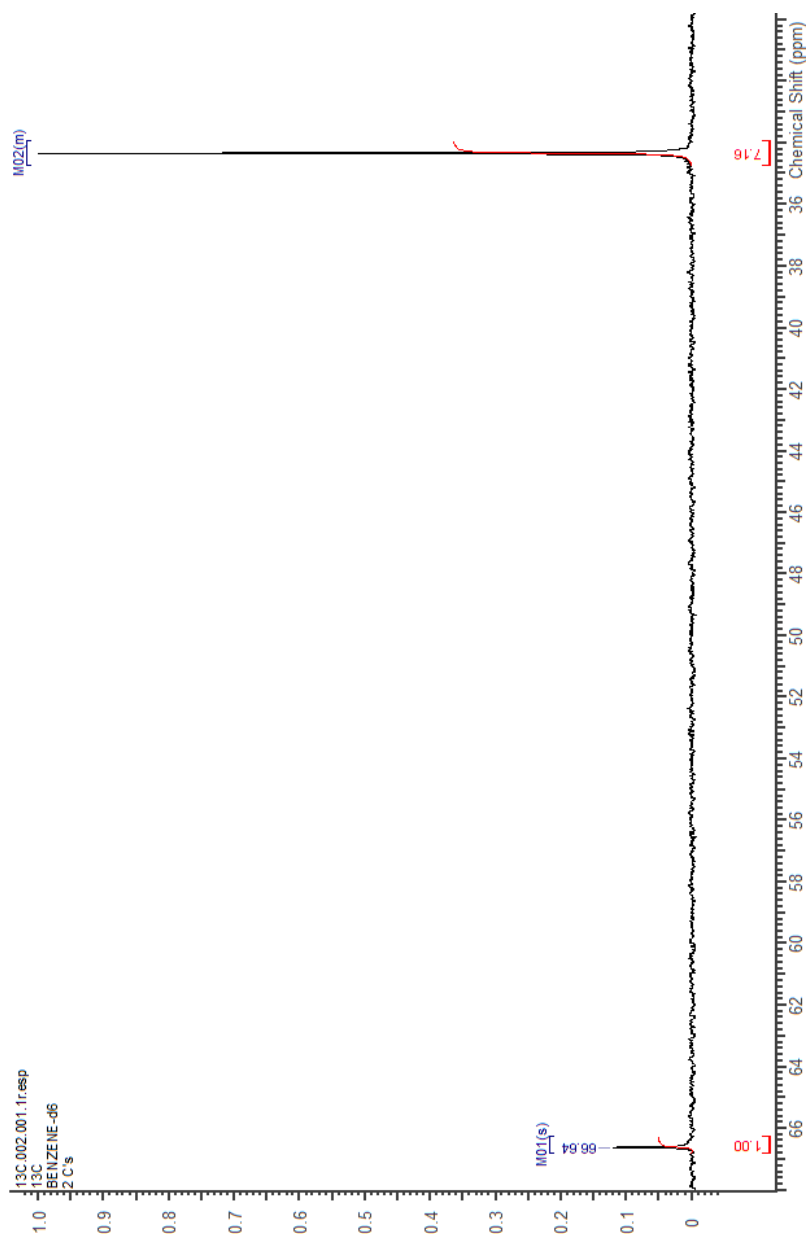


Figura 68 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, C_6D_6) do cloreto de terc-butila puro.

Quando se compara os espectros obtidos após a adição do composto de Ti, observa-se que o catalisador padrão não apresenta dois picos referentes aos deslocamentos em 19,73 e 26,53 ppm., que aumentam conforme o teor de Ti é aumentado (Figuras Figura 69Figura 70Figura 71). Isto pode ser decorrente dos deslocamentos associados a halogenetos formados no complexo (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, 2006), análise essa que corrobora com os resultados analisados nos espectros ^1H -RMN.

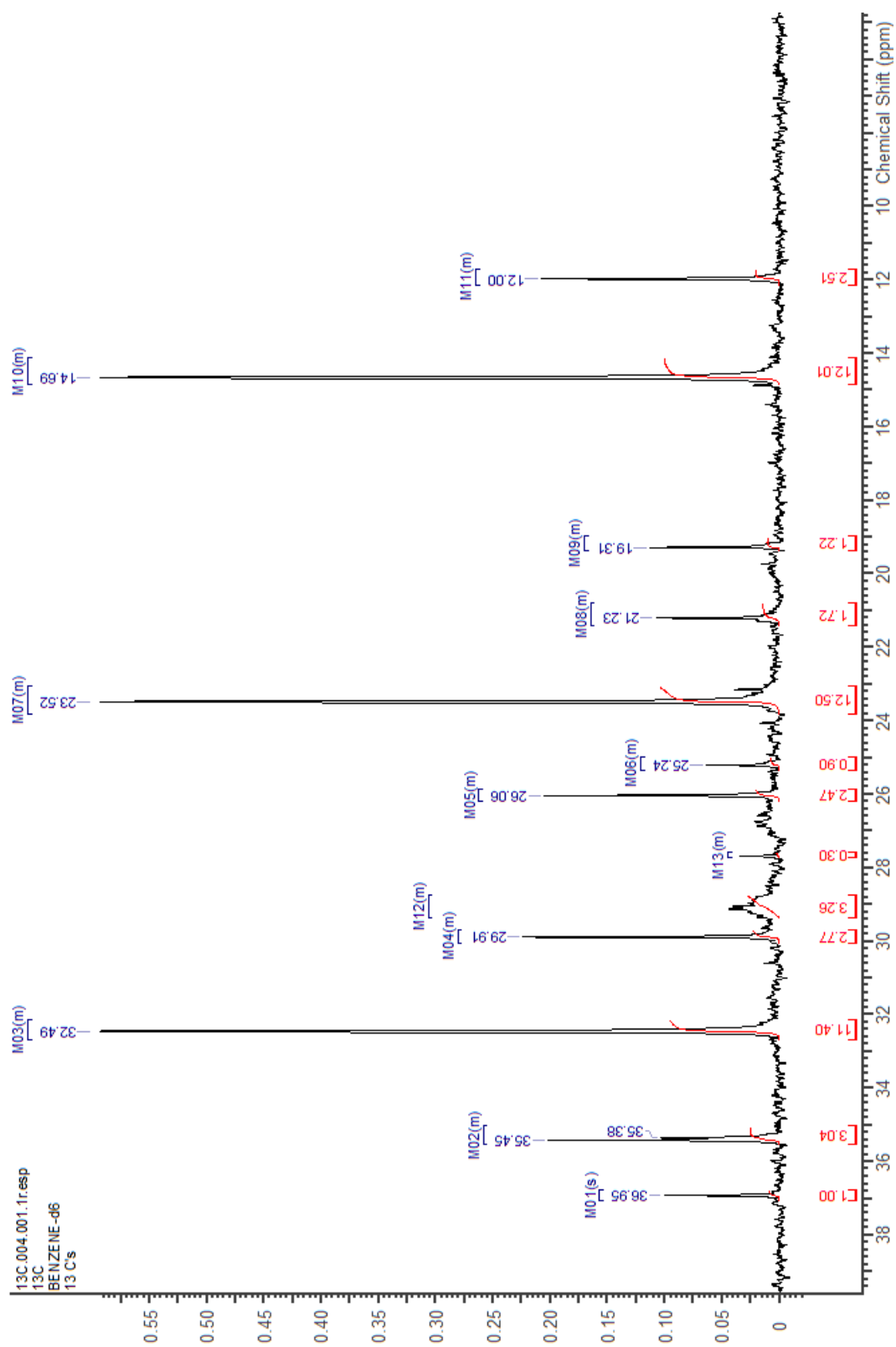


Figura 69 - Espectro de RMN de ¹³C (125 MHz, C₆D₆) do catalisador padrão em hexano.

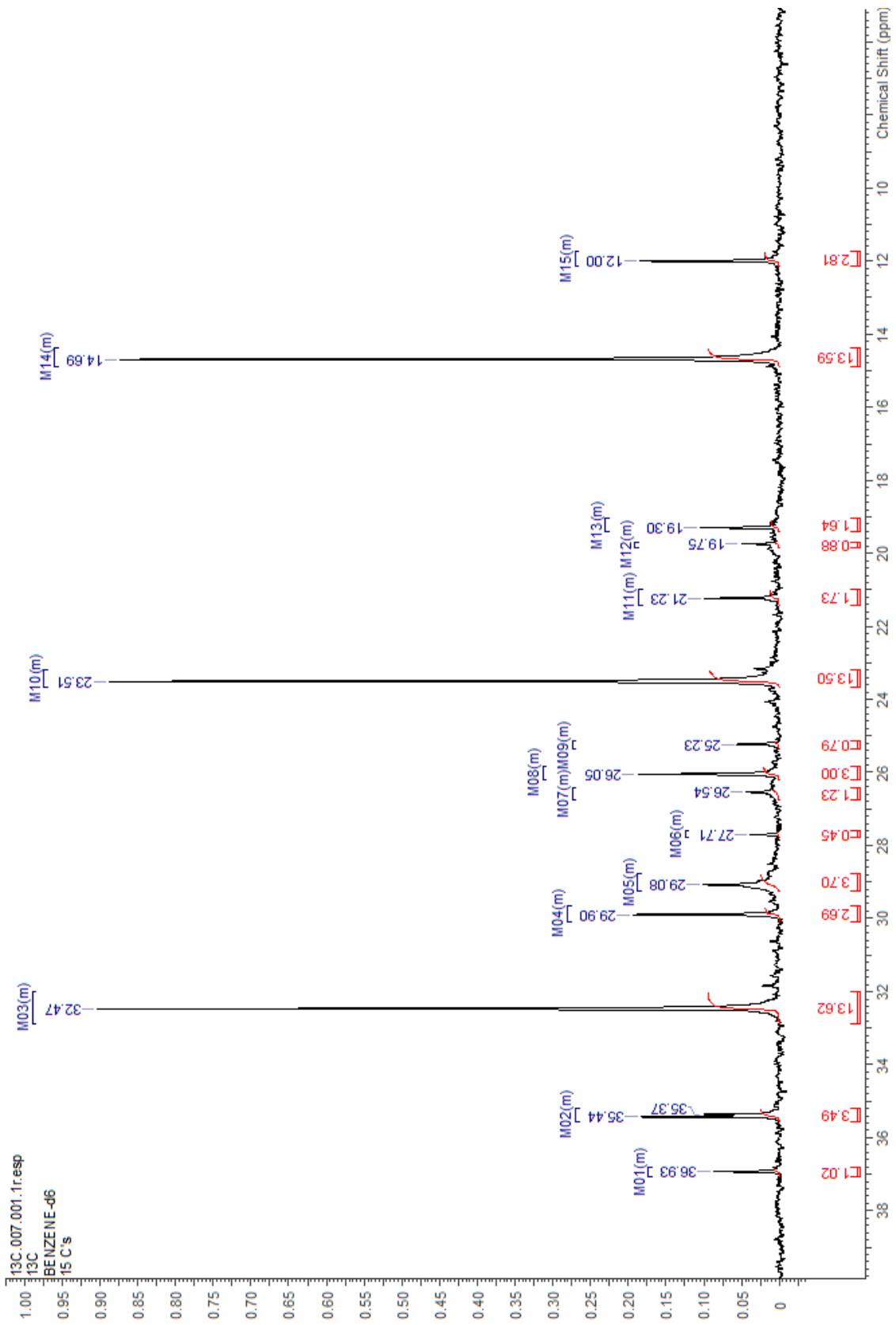


Figura 70 - Espectro de RMN de ¹³C (125 MHz, C₆D₆) do catalisador contendo 5% Ti em hexano.

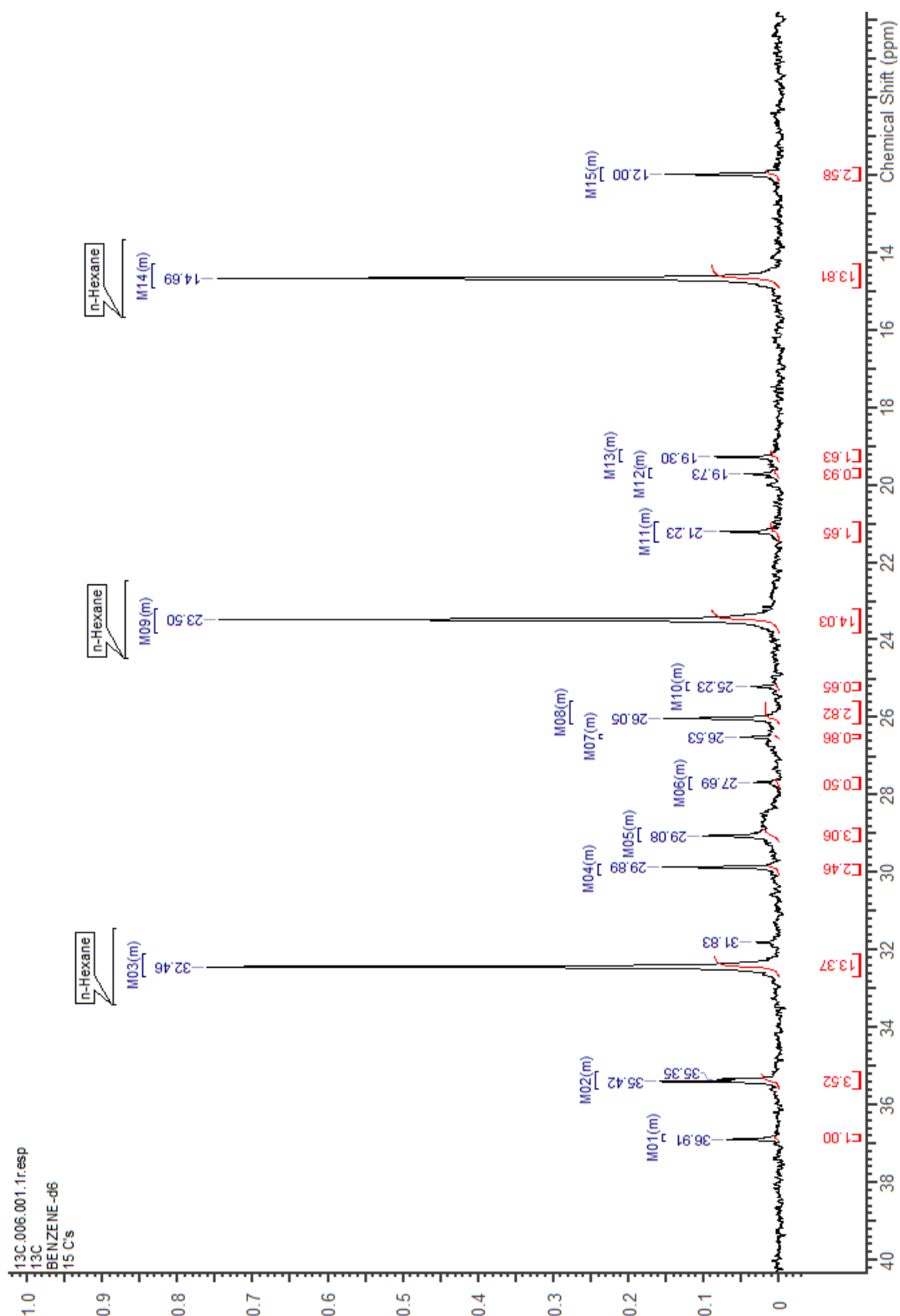


Figura 71 - Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, C_6D_6) do catalisador contendo 25% Ti em hexano.

De acordo com os espectros de RMN apresentados, foi averiguado que ocorrem mudanças estruturais no catalisador quando é utilizado o TiCl_4 como agente de cloração parcial no complexo de neodímio. Esses resultados sugerem fortemente que o TiCl_4 toma

parte das reações que dão origem ao complexo catalítico, e que pode mudar a atividade do catalisador e as propriedades do produto final, não podendo ser caracterizado apenas como um inerte que é adicionado ao meio.

4.5.2 UV-VIS

As longas cadeias de ácido carboxílico que constituem o carboxilato de Nd são denominados *Soaps*. Os *soaps* são solúveis em água; no entanto, quando ocorre a troca do íon alcalino por terras raras ou metais de transição, resultam em compostos insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos apolares. Quando estes metais reagem com este grupos carboxílicos são conhecidos como *metal-soaps* (BINNEMANS *et al.*, 2000).

BINNEMANS *et al.* (2000) estudaram via espectroscopia UV a estrutura dos carboxilatos de Nd em 1-pentanol. Um desses espectros é apresentado na Figura 72 e pode ser usado como referência para algumas análises.

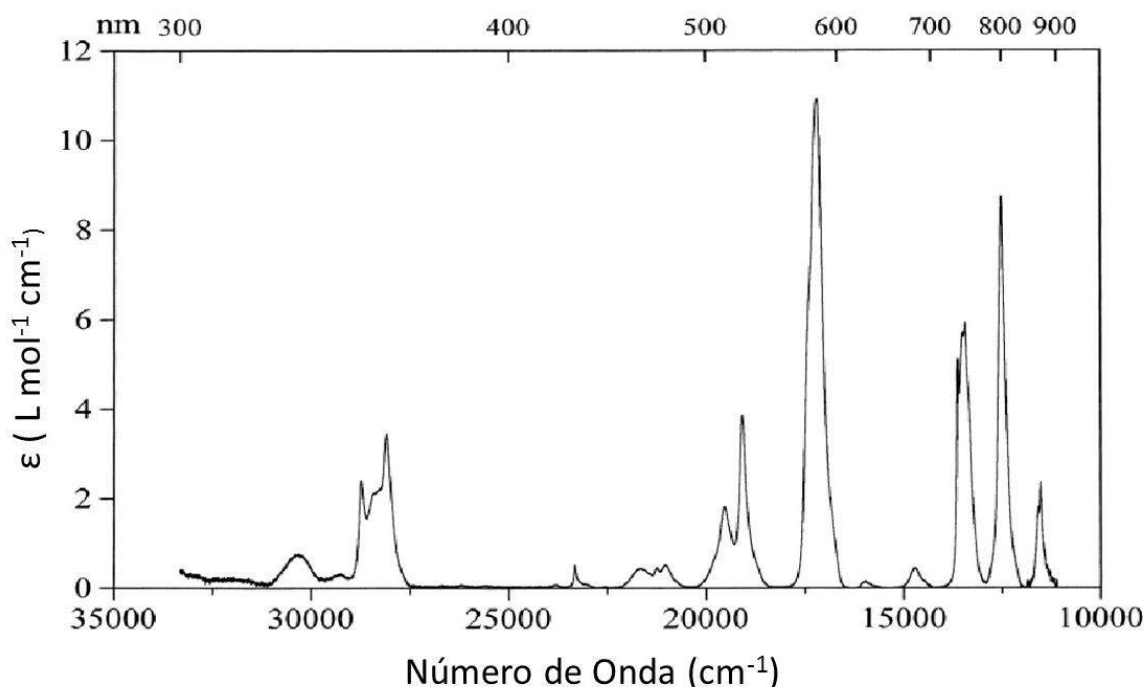


Figura 72- Espectro de absorção UV-Vis do hexanoato de Neodímio (III) em 1-pentanol realizado em temperatura ambiente, adaptado de BINNEMANS *et al.* (2000).

A cor do neodímio trivalente Nd^{3+} ($4f^3$) é associada a duas bandas intensas de absorção na parte visível do espectro: a transição ${}^4\text{G}_{5/2}, {}^4\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ em 17400 cm^{-1} (575 nm) e o duplete da transição ${}^4\text{G}_{7/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ em 19200 cm^{-1} (521 nm) e ${}^2\text{K}_{13/2}, {}^4\text{G}_{9/2} \leftarrow {}^4\text{I}_{9/2}$

em 19700 cm^{-1} (508 nm). A absorção em 575 nm na região do amarelo, nos dá a cor azul-arroxeadado do Nd^{+3} , enquanto a absorção em 521 nm, na região do verde, adiciona o componente roxo-avermelhado. A cor final observada depende da fonte luminosa, concentração e o meio em que os íons de Nd estão dissolvidos (GÖLLER-WALRAND & BINNEMANS, 1998).

KWAG; LEE; KIM (2001) observaram via análise XANES (X-ray Absorption Fine Structure) as estruturas formadas pelo neodecanoato de Nd (ND), NDA (ND + $\text{Al}(\text{iBu})_3$) e o NDAC (NDA + AlEt_2Cl) e verificaram que o Nd está na forma trivalente e tem forte caráter iônico. O Nd se manteve nas três situações analisadas com o mesmo estado de oxidação, devido a alta estabilidade do Nd (III), fato que não ocorre quando esta mesma análise é realizada com catalisadores Ziegler-Natta de metais de transição, como o Ni e Ti, que são reduzidos quando o compost de aquilalumínio é adicionado (JOLLY, P. W.; WILKE, 1974 *apud* KWAG; LEE; KIM, 2001).

O forte caráter iônico do Nd também foi observado por KWAG *et al.* (2001), quando realizaram a caracterização por UV-Vis e verificaram que o deslocamento espectral pode ser devido a um pequeno envolvimento da banda com o orbital ligante do átomo de Nd. O deslocamento das bandas de absorção quando foram adicionados o organoalumínio e o composto clorado pode ser decorrente do efeito nefelauxético² por combinação dos orbitais da banda Nd-C, formando parcialmente uma ligação covalente. Os pesquisadores analisaram também a propriedade de pseudo-vida dos catalisadores $\text{Nd}^3\text{-C}$ e verificaram que o ND não tem uma estrutura bem ordenada.

A absorção que ocorre em 584 nm é atribuída à transição $I_{9/2} \text{ } ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ sensíveis a mudanças na esfera de coordenação do metal (KWAG; LEE; KIM, 2001).

KWAG (2002) correlacionou a atividade catalítica com a estrutura do catalisador (*Figura 73*), utilizando MALDI TOF e XAS. Conforme discutido na literatura, o neodímio não se encontra em estado monomérico, devido à capacidade de coordenação e presença de umidade do ambiente (COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C.

² Indica, de forma indireta a existência de elétrons sendo compartilhados entre os orbitais metálicos e dos ligantes, pois experimentalmente verifica-se que a repulsão elétron-elétron em um complexo é menor quando comparada ao respectivo íon livre. O efeito nefelauxético nada mais é que a expansão da nuvem eletrônica, onde orbitais atômicos menores dão lugar à formação de orbitais moleculares maiores (XAVIER, 2014).

A.; BOCHMANN, 1999). Isto afeta a atividade do catalisador, porque modifica a natureza do centros ativos. A *Figura 74* (KWAG, 2002) ilustra um exemplo de MALDITOF de um dímero e tetrâmero dos compostos de neodímio. KWAG (2002) produziu moléculas com estrutura monomérica de Nd (*Figura 75*), na ausência de água, bases ou sal, e verificou melhora da atividade catalítica e produção de polibutadieno com maior teor de *cis*.

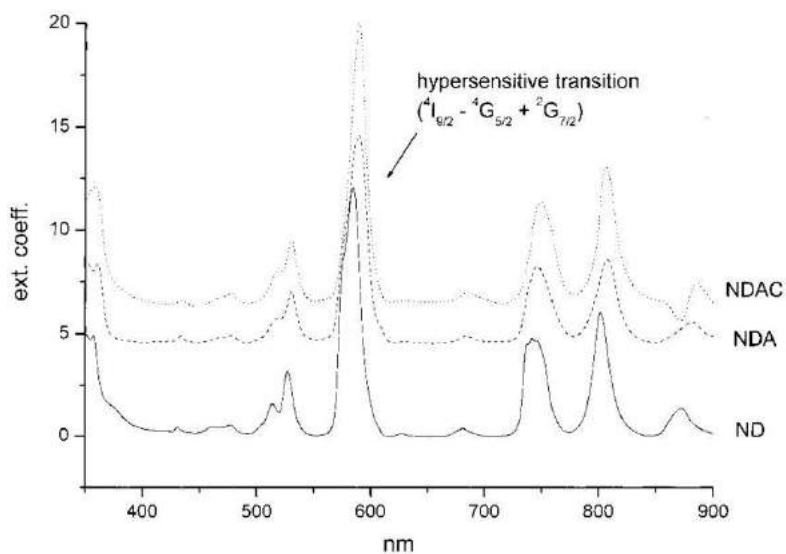


Figura 73-Absorção de UV-vis de ND, NDA e NDAC de (KWAG; LEE; KIM, 2001).

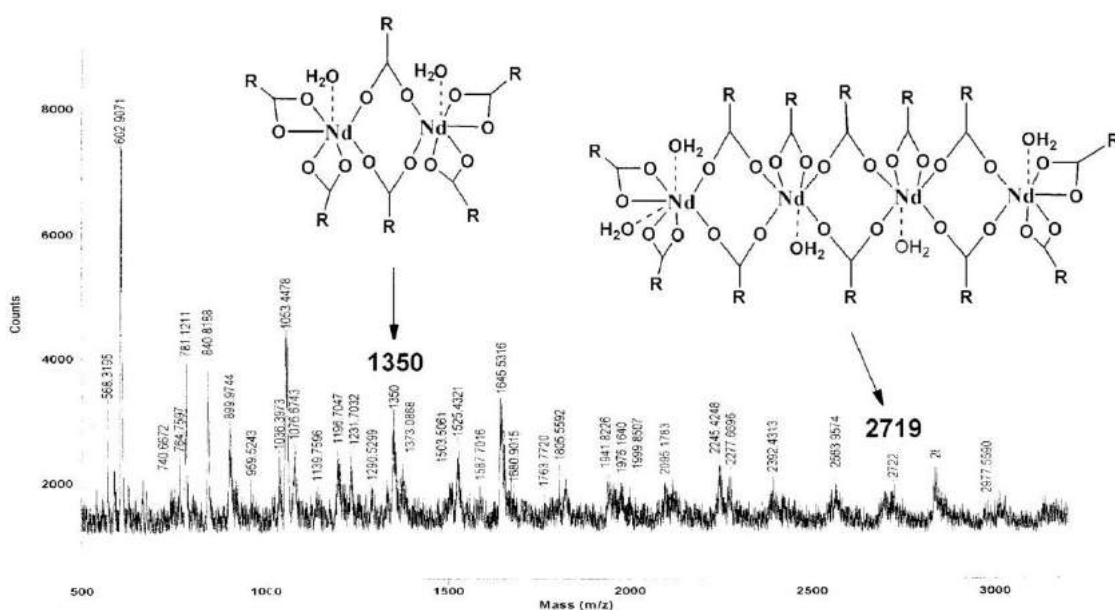


Figura 74- Espectro de MALDI TOF de duas estruturas que representam oligômeros de neodímio (KWAG, 2002).

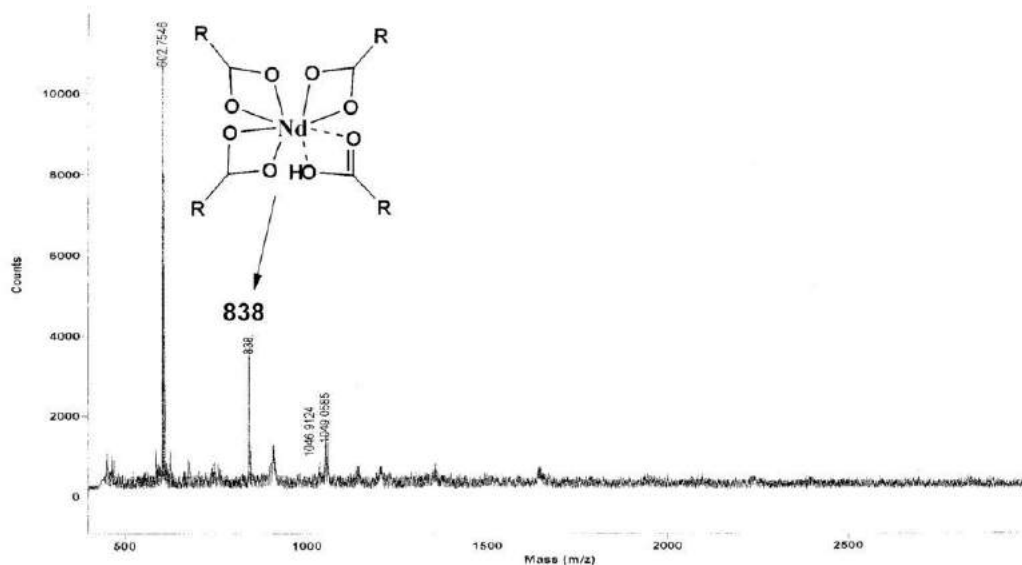


Figura 75 - MALDI TOF da estrutura monomérica de neodímio obtida por KWAG (2002).

KWAG *et al.*, 2005a observaram via absorção de UV-Vis (Figura 76) as diferenças existentes entre o NdV3 (mistura hidratada e oligomerizada) e o NdV4 que é um composto líquido e solúvel em ciclohexano. Os autores observaram que ambas as amostras apresentaram bandas típicas de compostos de Nd e verificaram que a banda que fica em 584 nm, que tem hiper sensibilidade, é mais estreita para o composto NdV4, significando que este composto é mais simétrico quando comparado ao NdV3.

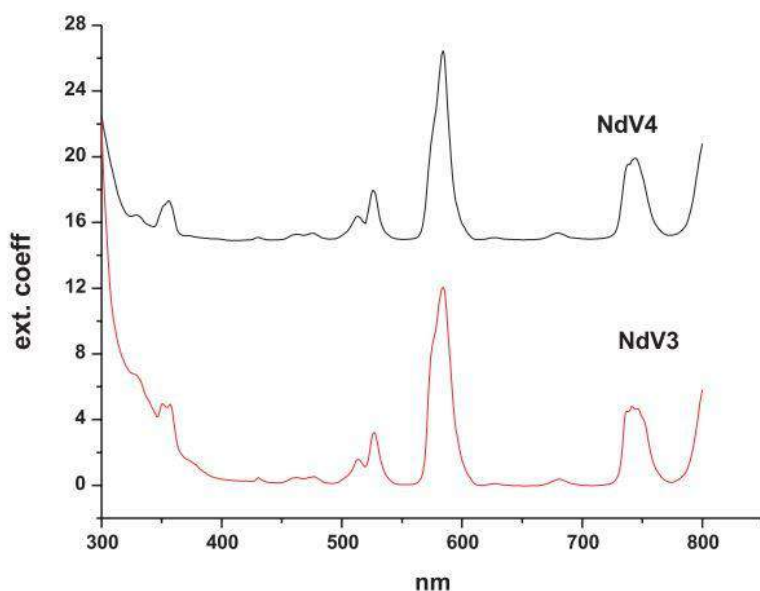


Figura 76 - Espectro de absorção de UV-Vis para o NdV3 e NdV4 (KWAG et al., 2005).

É verificado nas Figuras Figura 77 Figura 78 e Figura 79 que ocorreu deslocamento das bandas de transição ${}^4G_{5/2}$, ${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ em 583 nm, na banda complexada consiste na transição ${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ em 526 nm e ${}^2K_{13/2}$, ${}^4G_{9/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$ em 512.6 nm como base na absorbância do versatato de neodímio. A banda mais sensível ${}^4G_{5/2}$, ${}^4G_{7/2} \leftarrow {}^4I_{9/2}$, apresentou-se mais estreita quando o catalisador padrão foi preparado, corroborando observações de KWAG *et al.*, (2005), de que a adição do organoalumínio e do composto clorado deixa o composto mais simétrico. Os deslocamentos das bandas de absorção podem ser também decorrentes do efeito nefelauxético por combinação dos orbitais da banda Nd-C, formando parcialmente ligação covalente, como já foi analisado por KWAG *et al.* (2001).

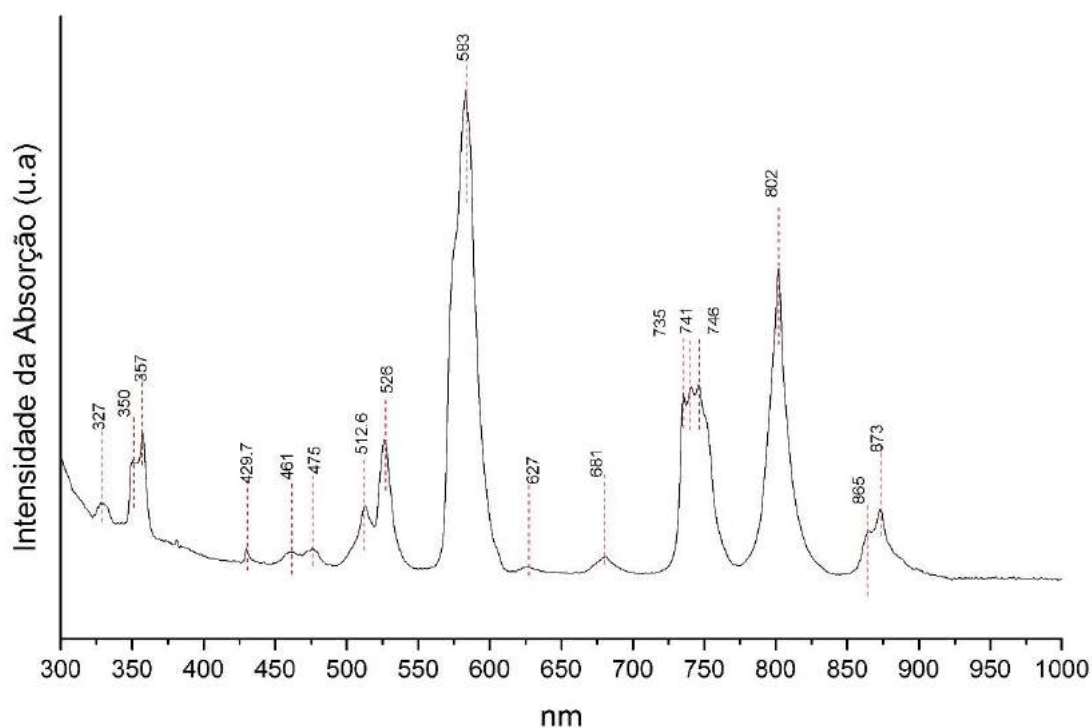


Figura 77 - Espectro de absorção de UV-Vis do versatato de Nd.

Para a amostra contendo 15% de Ti (Figura 79), ocorreu o espalhamento de luz, sugerindo a formação de sólidos em suspensão (OWEN, 1996), o que é acompanhado da mudança de cor do catalisador e da transformação da solução em relação à transparência. No entanto, as eventuais partículas formadas não são visualizadas a olho nu, nem podem ser separadas por sedimentação em centrífuga, existindo a possibilidade de que tenham sido formadas nanopartículas muito finas. A mudança de cor observada sugere a redução do estado de oxidação do titânio de Ti^{+4} para Ti^{+2} (Figura 42).

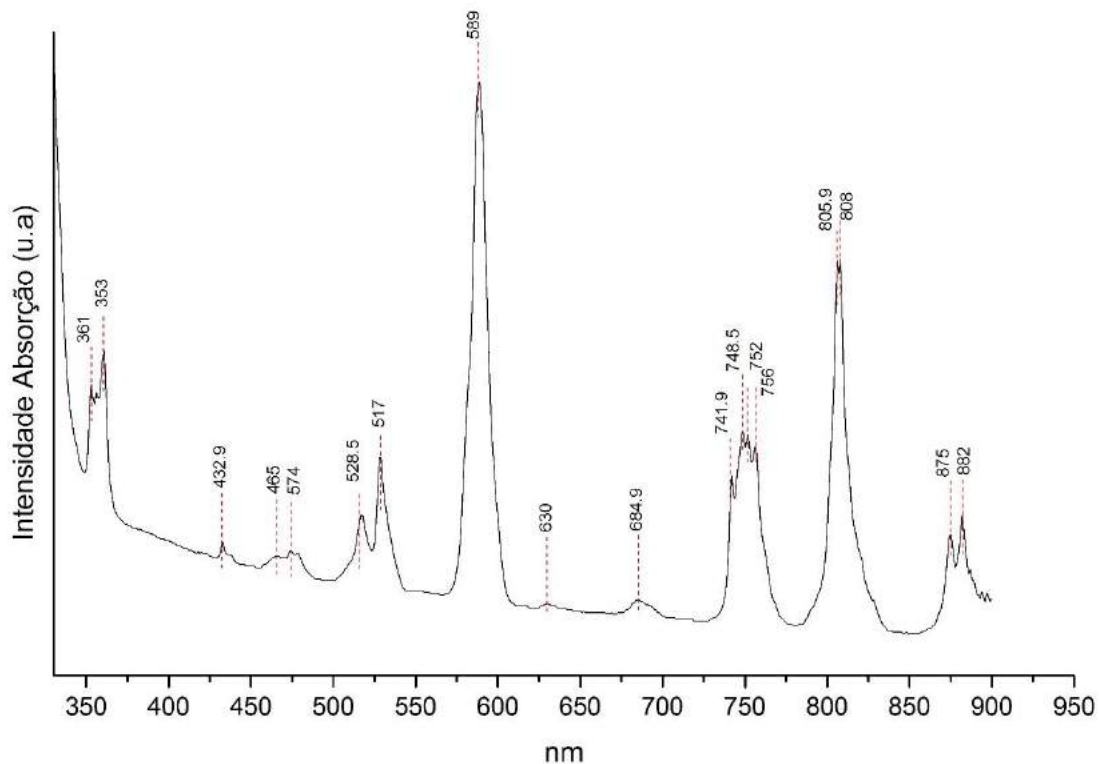


Figura 78 - Espectro UV do catalisador padrão ampliado e seus respectivos picos de absorção.

Em relação às bandas principais de UV-Vis, quando adicionado o Ti ocorreram deslocamentos positivos em 590 e 530 nm e negativo em 514 nm, como mostrado na Tabela 47, sugerindo a uma mudança na geometria de coordenação do átomo de neodímio (KWAG; LEE; KIM, 2001).

Tabela 47 - Valores referentes às absorções dos compostos de Nd.

| Amostras | Comprimento de onda (nm ⁻¹) dos espectros de absorção | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|------|------|-----|-----|-------|-----|-----|
| Hexoanoato de Nd III* | - | - | - | 575 | 521 | 508 | - | - |
| VNd | 873 | 801 | 746 | 583 | 526 | 512.5 | 357 | 329 |
| 100% Nd | 882 | 806 | 750 | 589 | 528 | 517 | 360 | 353 |
| Nd _{0.85} Ti _{0.15} | ~ 880 | ~807 | ~750 | 590 | 530 | 514.6 | - | - |

*valores referentes a literatura (BINNEMANS, 2013).

ANÁLISE EM TRIPLICATA DO CATALISADOR COM TEOR DE 15% DE Ti

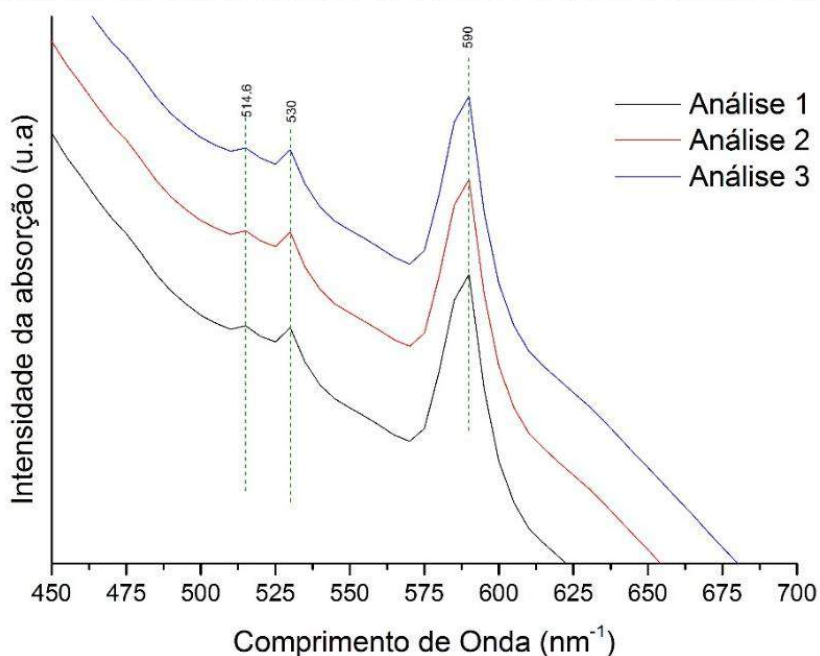


Figura 79 - Triplicata das absorções do catalisador com 15% de Ti, entre 450 e 700 nm..

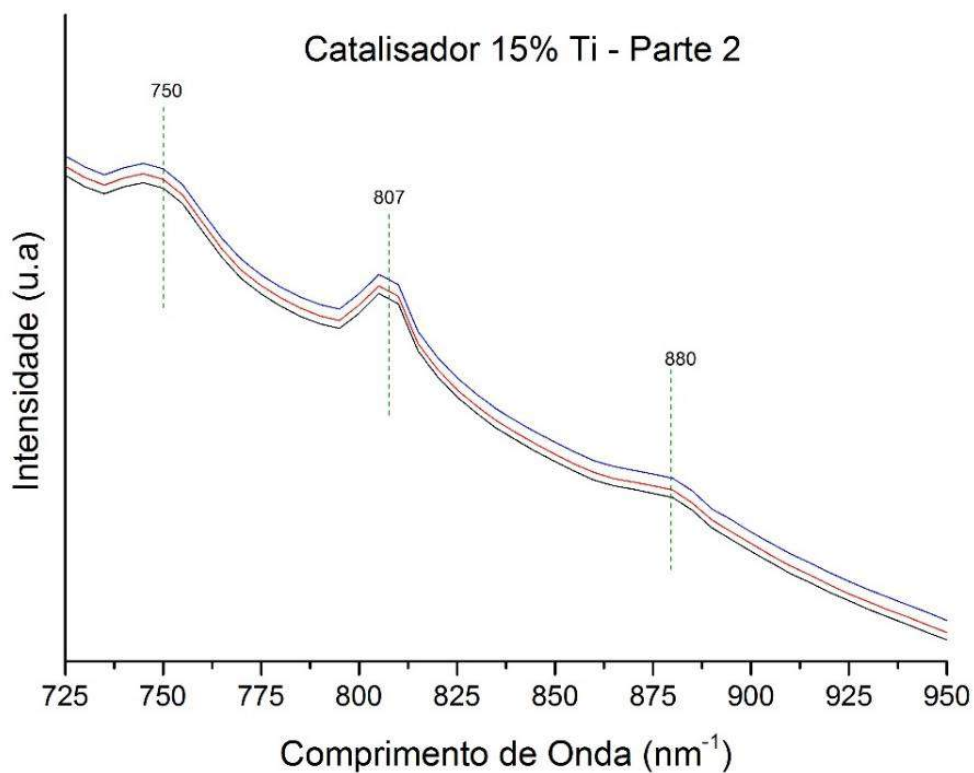


Figura 80 - Espectro de absorção do catalisador 15% de Ti, 725 e 950 nm..

4.6 Comentários

A partir das caracterizações dos catalisadores sintetizados nesta Tese, conclui-se que a adição do Ti provavelmente modifica a complexa estrutura do sistema catalítico. Os estudos de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e de absorção na região do UV-Vis mostraram várias mudanças relevantes nesses espectros, após a adição do Ti. Devido às modificações observadas em diversos picos, pode-se supor que foram formados novos centros ativos e isto deve ser comprovado por meio de reações de polimerização, verificando-se a ocorrência de mudanças estruturais na qualidade dos produtos formados.

5 O SISTEMA REACIONAL DE POLIMERIZAÇÃO E AS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

5.1 Objetivo Específico

O objetivo principal deste capítulo é apresentar a unidade reacional e as operações realizadas na unidade de polimerização do 1,3-butadieno, apresentando-se também os parâmetros operacionais que afetam o andamento da reação e qualidade do produto final.

5.2 Materias e Métodos

5.2.1 Materiais Utilizados nas Reações Analisadas

- *Fenilacetileno* – Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil), com pureza superior a 97% utilizado como contaminante no estudo de contaminação.
- *Hexano comercial*- Solvente reacional, purificado e fornecido pela Arlanxeo (Rio de Janeiro, Brasil).
- *Ciclohexano* – Solvente reacional, fornecido pela Arlanxeo.
- *Ciclopentano* – Solvente reacional fornecido pela Arlanxeo (Rio de Janeiro, Brasil).
- *Ciclopentano* – Solvente reacional fornecido pela Arlanxeo (Rio de Janeiro, Brasil).
- *Irganox 1520 (antioxidante)* – fornecido pela Arlanxeo (Rio de Janeiro, Brasil).
- *1,3-Butadieno* – purificado e fornecido pela Arlanxeo (Rio de Janeiro, Brasil).
- *Nitrogênio (AP)* – AIR PRODUCTS (Rio de Janeiro, Brasil) , com pureza superior a 99,999%.
- *Peneira Molecular* – PETROQUÍMICA UNIÃO (São Paulo, Brasil), fornecido como partículas com diâmetro de 1,5 mm, tratada a 200 °C *overnight* em estufa e resfriada com N₂ de alta pureza.

- *Etanol* – VETEC (Rio de Janeiro, RJ), com pureza superior a 99%.

5.2.2 Tratamento das Vidrarias e Materiais Utilizados

Todos os materiais utilizados na reação passam por um tratamento especial que requer limpeza, secagem e inertização como descrito na Seção 4.2.2.

5.2.3 Tratamento dos Reagentes

- *Tratamento dos Solvente* – os solventes foram secos em um recipiente de vidro com peneira molecular e mantido sob fluxo de N₂.
- *Tratamento do monômero* – O monômero não passou por qualquer processo de purificação, pois ele foi fornecido como grau analítico pela Arlanxeo.
- *Contaminante* - o fenilacetileno foi diluído em solvente seco; de forma que fosse possível aferir a quantidade exata de inserida no meio reacional.

5.2.4 Unidade Reacional

A Figura 81, a Figura 82 e a Figura 83 mostram o esquema da unidade reacional utilizada nos estudos de dienos, como polibutadieno (BR) e estireno-butadieno (SBR) do Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngPol) e LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos) do Programa de Engenharia Química da COPPE. O conjunto do reator é da marca Büchi Glass (Büchi Glass Brasil, Valinhos, São Paulo, Brasil), o reator de vidro original do conjunto foi substituído por um reator de aço usinado (Brawsitec Usinagem, Rio de Janeiro, Brazil) com volume de 1000 mL. O sistema da Büchi é composto por um controlador, que monitora as variáveis operacionais do reator, como agitação, temperatura e pressão. Acopladas ao reator, existem uma válvula de alívio de pressão e uma válvula para realização de ciclos de vácuo e injeção de N₂, imprescindível para manutenção da atmosfera inerte no interior do reator. O reator é encamizado e o aquecimento é realizado com um banho termostático (FT-2064, Fluxo Tecnologia, Rio de Janeiro, Brazil) mantido com solução de etilenoglicol e água.

Acoplada à unidade de reação existe uma unidade de secagem de solvente, que está conectada a um vaso de vidro que apresenta as medidas volumétricas e é ligado a uma das entradas de reagentes. O solvente é o primeiro componente a entrar no reator, adicionado sob pressão positiva de N₂. No caso de haver necessidade de controle de

massa molar, adiciona-se DIBAH de forma incremental, pois ele é um agente de transferência de cadeia.

Um dos cuidados cruciais ao realizar a alimentação de reagentes no reator é o controle do aumento de pressão, para que as reações iniciem sob condições operacionais similares e definidas. Para análise comparativa das reações é necessário também que a massa de monômero seja bem controlada e monitorada, já que a massa inicial de monômero afeta a cinética reacional de forma expressiva (PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004b)

O segundo componente adicionado no reator é o 1,3-butadieno. A massa do monômero é aferida mediante a medição da diferença de massa da bala alimentadora (cilindro de aço de 250 mL) conectada ao reator, com alimentação sob pressão do butadieno.

Antes da adição do catalisador, o reator é aquecido sob agitação até que a temperatura de reação desejada estabilize. Então, o catalisador é injetado sob pressão de N_2 , via cilindro de aço de 50 mL, que é previamente conectado ao reator. Assim que a pressão inicial é estabelecida, todas as válvulas são fechadas e inicia-se então a contagem do tempo da reação, fazendo-se a aquisição dos valores de pressão e temperatura no interior do reator com o tempo.

É necessário salientar que o teor de sólidos utilizados nas reações foi sempre igual a 9%. O valor é baixo devido à alta viscosidade do meio que forma um cimento. Faz-se assim necessária a manutenção e limpeza do reator em intervalos de tempo menos frequentes quando comparados com o tempo de limpeza necessário para teores de sólidos de 12%. O teor de 9% também garante melhor aferição de conversão com menos perda de polímero aderido às superfícies internas do reator.

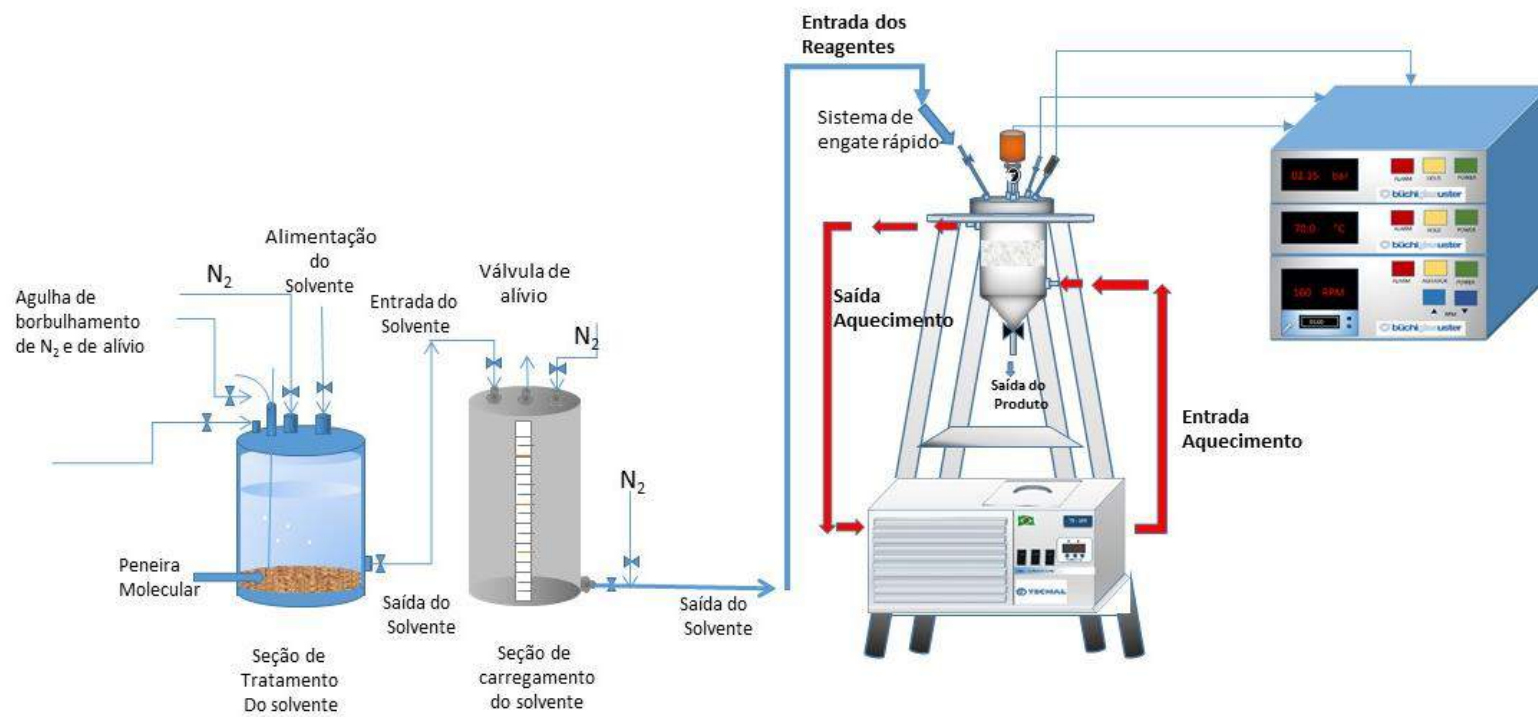


Figura 81 - Representação esquemática da unidade reacional.

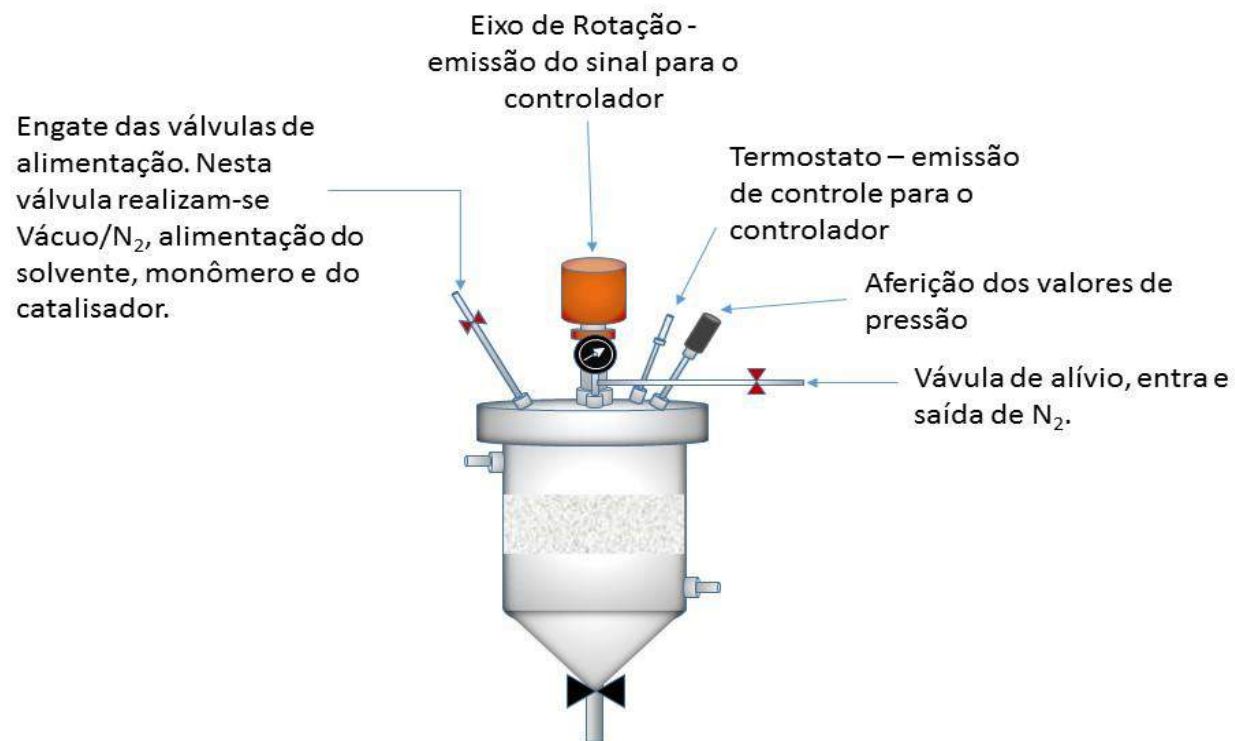


Figura 82- Representação do reator de 1 L utilizado na reação de polimerização do 1,3-butadieno.

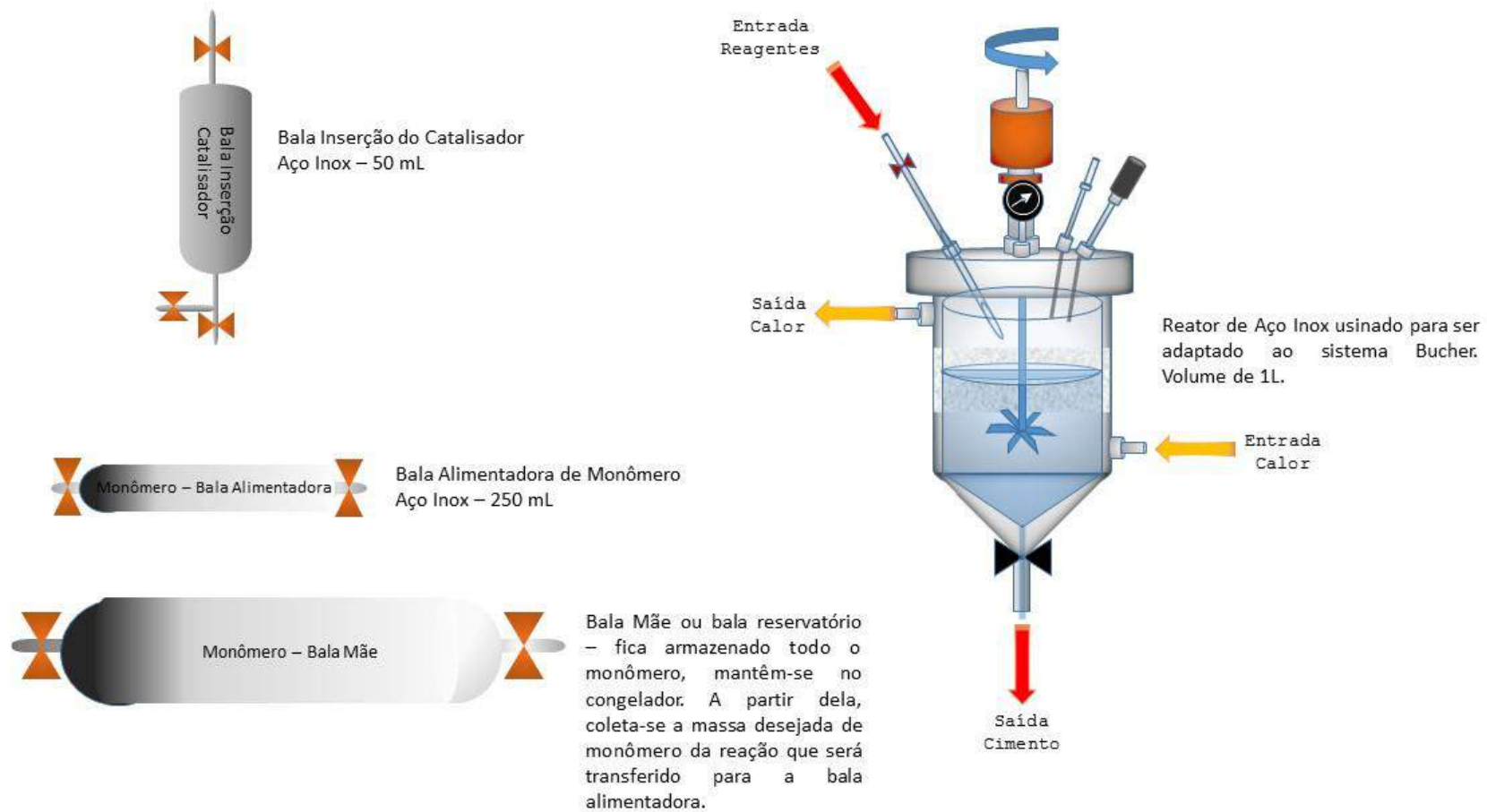


Figura 83 - Representação do interior do reator, assim como das balas de inserção dos reagentes.

5.2.5 Finalização da Reação

Após decorrido o tempo experimental, é adicionado álcool etílico para interromper a reação. Para conservar o polibutadieno, é incorporado ao cimento uma solução com o antioxidante Irganox 1520, com teor mássico de 0,2 – 0,25 % em relação à carga de 1,3-butadieno. Em seguida, é realizada a coagulação da borracha em um reator aberto e cheio de água desmineralizada, sob agitação contínua e a 90 °C, até que todo o solvente seja removido do polibutadieno produzido. Finalmente, a amostra é dividida em volumes menores e colocada numa estufa de recirculação de ar a 65 °C até que esteja seca.

5.2.6 Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica pode ser feita com auxílio do decaimento da pressão e evolução da temperatura no interior do reator durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno. De forma geral, o aumento da atividade resulta em aumento pronunciado da temperatura e redução mais expressiva de pressão.

O cálculo do rendimento foi feito com base na massa de monômero adicionada no reator e a massa de polibutadieno produzido, após a coagulação e a secagem, conforme mostra a equação Equação 1.

Equação 1

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{\text{Massa de Polibutadieno}}{\text{Massa de Monômero}} \right) \times 100$$

Vale considerar que dificilmente a massa analisada é a massa real convertida, visto que existem perdas inevitáveis de polibutadieno no reator e durante o processo de transferência e coagulação. Logo, a conversão real é sempre algo superior ao valor calculado.

5.2.7 Caracterização dos Polibutadienos Produzidos

Várias caracterizações foram realizadas para verificar a qualidade do polímero obtido. Os polibutadienos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), cromatografia de permeação em gel (GPC) e viscosidade Mooney.

5.2.7.1 *Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)*

A técnica de GPC foi usada para determinação das distribuições de massas molares e calculadas as massas molares médias em número (\bar{M}_n), em peso (\bar{M}_w) e do índice de polidispersão ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$). As análises foram realizadas no cromatógrafo de permeação em gel (GPC MAX, Viscotek, Malvern, Viscotek Products, São Paulo, Brasil), equipado com amostrador automático e detector refratométrico (Viscotek 3580, Viscotek Products, São Paulo, Brasil). O equipamento foi calibrado usando padrões de poliestireno com massa molar na faixa de 500 a 3×10^6 Da. Foram utilizadas 4 colunas (Phenomenex, Phenomenex, Allcrom, São Paulo, Brasil), com tamanhos de poros de 500, 10^4 , 10^5 e 10^6 Å. Todas as análises foram conduzidas a 40 °C utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvel, na vazão de 1 mL/min. As amostras foram solubilizadas em uma concentração de 1mg polímero por mL de THF.

As amostras também foram caracterizadas pelo GPC da Agilent 1200 series HPLC (Agilent Technologies, São Paulo, Brasil), equipado com coluna Phenomenex linear Phenogel, equipamento do Instituto de Macromoléculas (IMA) da UFRJ. A calibração foi realizada com padrão de poliestireno e, clorofórmio (HPLC, Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado como solvente sob fluxo de 1 mL/min. As amostras foram analisadas em temperatura ambiente.

5.2.7.2 *Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR)*

A técnica de FTIR consiste em observar os espectros de absorção na região do infravermelho, para determinar as microestruturas moleculares dos polibutadienos sintetizados. É importante ressaltar que as amostras não requerem tratamento prévio. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro FT-IR (Mid-IR), modelo Nicolet 6700,

(ThermoElectron Corporation, Massachusetts, USA). Para executar as varreduras de fundo, foram realizados 64 scans, enquanto as varreduras das amostras foram coletadas 128 vezes, sendo os espectros salvos como médias. Os espectros foram obtidos no intervalo compreendido entre 400 e 4000 cm^{-1} , usando as amostras sólidas em modo ATR (reflectância difusa).

Segundo SCHRÖDER, R.; MULLER, G.; ARNDT (1989), nos números de onda posicionados em 740 cm^{-1} , 910 cm^{-1} e 967 cm^{-1} ocorrem absorções características das unidades 1,4-*cis*, 1,2-*vinila* e 1,4-*trans*, respectivamente. Considerando que as somas das áreas totais de absorção das unidades isoméricas nesses comprimentos de onda correspondam ao total de absorções das ligações duplas, os teores relativos de cada uma das formas isoméricas podem ser calculados na forma:

Equação 2

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

Equação 3

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

Equação 4

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

onde,

Equação 5

$$K = \frac{A_1}{\varepsilon_1} + \frac{A_2}{\varepsilon_2} + \frac{A_3}{\varepsilon_3}$$

A_1 , A_2 e A_3 são as áreas das absorbâncias das bandas referentes a 1,4-*cis*, 1,4-*trans* e 1,2-*vinila*, respectivamente. As constantes ε_1 , ε_2 e ε_3 são as absorvidades das respectivas bandas, cujos valores são iguais a 0,175, 0,647 e 1,000 (SCHRÖDER, R.; MULLER, G.; ARNDT, 1989).

5.2.7.3 *Viscosidade Mooney*

A viscosidade Mooney, ML(1+4) foi caracterizada no laboratório da Arlanxeo, segundo o método ASTM D 1646 (ASTM INTERNATIONAL, 1999), a 100°C utilizando o equipamento o viscosímetro modelo MV2000 da Alpha Technology (Ohio, Estados Unidos). A medida da viscosidade de uma borracha no viscosímetro de cisalhamento a disco (viscosidade Mooney) é indicada pelo torque necessário para girar o rotor envolvido por uma amostra de borracha e fechado na cavidade de um molde, sob condições específicas. A amostra é condicionada à temperatura ambiente ($23 \pm 3^\circ\text{C}$) e posteriormente laminada para expelir o ar da amostra. Durante a análise a amostra é pré-aquecida a 100°C, durante 1 minuto e a medição foi realizada em aproximadamente 4 minutos.

5.2.7.4 *Análise de Processamento da Borracha (RPA)*

As amostras sintetizadas com catalisadores mistos de Nd/Ti, foram submetidas a análises reológicas em equipamento RPA modelo (RPA 2000, Alpha Technologies, Ohio, Estados Unidos). As análises foram realizadas segundo o protocolo ASTM D6204 (ASTM INTERNATIONAL, 2015), sob temperatura de 100 °C e frequências que variaram de 0,03 a 33 Hertz.

6 EFEITO DOS SOLVENTES NA REAÇÃO E NAS CARACTERÍSTICAS DA BORRACHA SINTETIZADA

Sabe-se que o aumento da massa molar e a inserção de ramificação afeta as propriedades físicas dos hidrocarbonetos, como, por exemplo, o ponto de ebulição. Quanto maior é a massa molar, maior é o ponto de ebulição; quando ocorrem ramificações, elas diminuem o ponto de ebulição, o que pode ser explicado em função das forças de dispersão. Com alcanos não ramificados, à medida que aumenta a massa molar, o tamanho da molécula também aumenta, aumentando também a área específica e consequentemente, aumentando as forças de dispersão, sendo necessário mais energia para as moléculas serem separadas uma das outras e entrarem em ebulição (SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, 2013). Já os cicloalcanos, apresentam pontos de fusão muito superiores aos dos alcanos. Em função do empacotamento mais eficiente e próximo das moléculas. A Tabela 48 mostra algumas propriedades de solventes hidrocarbonetos usados com frequência em reações de polimerização do 1,3-butadieno.

Tabela 48 - Características de hidrocarbonetos usados como solventes em reações de polimerização.

| Nº de C | Nome | P _{eb} (°C) 1 atm | P _f (°C) | M _{específica} (g/mL) | I _{refração} |
|---------|--------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 5 | Ciclopentano | 49* | -94* | 0,751* | 1,4064* |
| 6 | Hexano | 68,95** | -95** | 0,659** | 1,3758*** |
| 6 | Ciclohexano | 81* | 6.5* | 0,779* | 1,4266* |

Observação: *(SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, 2013); **(CHEMICAL BOOK, 2016); ***(KOZMA, I. Z.; KROK, O.; RIEDLE, 2005).

Os alcanos e cicloalcanos são praticamente insolúveis em água, devido à baixa polaridade e incapacidade de formar ligações de hidrogênio. Estes compostos são solúveis entre si, dissolvendo-se em solventes de baixa polaridade. O ciclopentano tem conformação ligeiramente curva na qual um ou dois átomos do anel estão fora do plano dos demais, como representados na Figura 84 e Figura 85, aliviando parte da tensão de torção. A molécula é flexível e muda rapidamente de uma conformação para outra, em

que os átomos vibram. O ciclohexano é o mais estável dos cicloalcanos e assume várias conformações, como mostrado nas Figura 86 e Figura 87. A conformação mais estável do ciclohexano é a cadeira, em que não há tensão de torção ou tensão angular, pois todos os ângulos de ligação C-C são iguais a $109,5^\circ$, como mostra a Figura 87. Quando ocorrem rotações em torno da ligação C-C do anel, a conformação de cadeira pode assumir a configuração em barco. Esta configuração não apresenta tensão angular, mas apresenta tensão de torção devido ao fato das ligações C-H estarem eclipsadas. Além disso, os átomos de hidrogênio ligados a C1 e C4 estão mais próximos um do outro, podendo causar repulsão de van der Waals. Este efeito, chamado de “mastro”, faz com que a configuração de barco armazene mais energia que a configuração de cadeira (SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, 2013).



Figura 84 – Representação frontal do ciclopentano.



Figura 85 – Representação lateral do ciclopentano, evidenciando sua estrutura típica de envelope.



Figura 86 - Representação frontal do ciclohexano visto.

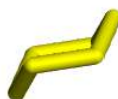


Figura 87 – Representação lateral do ciclohexano na forma conhecida de canoa.

Em relação à solubilidade, a Tabela 49 mostra alguns parâmetros de natureza termodinâmica.

Tabela 49 – Volume molar (v) e o parâmetro de solubilidade (δ) para os solventes analisados (BLANKS, R.; PRAUZNITZ, 1964).

| Solvente | v_1 (cm ³ /g mol) | δ (Cal/cm ³) ^{1/2} |
|---------------|--------------------------------|--|
| Hexano | 131,598 | 7,242 |
| Ciclopentano | 94,713 | 8,10 |
| Ciclohexano | 108,744 | 8,182 |
| 1,3-Butadieno | 87,96 | 7,1 |

Como já discutido anteriormente, o volume molar do hexano é maior devido ao fato das forças de dispersão serem maiores. Em relação ao parâmetro da solubilidade dos solventes, verifica-se que o 1,3-butadieno tem solubilidade mais próximo do parâmetro de solubilidade do hexano, o que indica melhor interação com esse solvente, embora os parâmetros de solubilidade sejam muito próximos.

Verificando os parâmetros de solubilidade do polibutadieno temos em meios apolares, observa-se que esse parâmetro é igual 8,32 (Cal/cm³)^{1/2} enquanto para meios polares é igual a zero (BLANKS, R.; PRAUZNITZ, 1964). Assim, observa-se que o parâmetro de solubilidade do elastômero produzido na reação de polimerização do butadieno é próxima ao parâmetro de solubilidade do ciclohexano. Quando se analisam os parâmetros de solubilidade de Hildebrand, chega-se a conclusão similar, conforme mostra a Tabela 50.

Tabela 50 - Parâmetros de solubilidade (δ) dos solventes e do polibutadienos.

| Solvente | δ (J/cm ³) ^{1/2} |
|---------------|--|
| Hexano | 14,8-14,9* |
| Ciclohexano | 16,7* |
| Ciclopentano | ** |
| Polibutadieno | 17,6* |

Observação: * (KREVELEN, 1990); ** não encontrado na literatura.

Logo, com base em aspectos meramente termodinâmicos, pode-se supor que as interações do polímero com o ciclohexano e do monômero com o hexano sejam favorecidas. No entanto, o ciclopentano tem menor ponto de ebulição, o que pode ser interessante para controle do processo e redução do consumo de energia envolvida na

etapa de recuperação. Sendo assim, há justificativa para estudar o efeito desses solventes na polimerização do 1,3-butadieno.

6.1 Objetivo Específico

O principal objetivo perseguido no presente capítulo é analisar a influência do meio solvente no andamento de reação de polimerização do 1,3-butadieno e nas propriedades dos produtos finais obtidos.

6.2 Resultados e Discussão

As análises, tanto de reação como de caracterização, foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa, foram analisados os produtos obtidos em experimentos conduzidos com ciclopentano, ciclohexano e hexano. Todos os experimentos, foram realizados nas mesmas condições, para fins comparativos. Na segunda etapa, procurou-se analisar de forma pouco mais detalhada de comportamento do sistema durante a reação, as distribuições de massas molares e as características dos polibutadienos produzidos utilizando os solventes cicloalcanos.

6.3 Primeira Etapa

Nesta etapa foram realizadas reações que ocorreram num sistema em que o teor de sólidos foi de 9%, a agitação foi de 170 RPM, a temperatura foi de 70 °C e o tempo de reação foi de 2 horas. Essas condições foram escolhidos por serem próximas de condições de produção comercial. Os materiais e métodos utilizados foram aqueles descritos na Seção 5.2.

6.3.1 Conversão

Verifica-se que a conversão de monômero não foi nas condições consideradas, afetada nas condições consideradas, mantendo-se acima de 97%, como apresentado na Tabela 51. Isto pode ser devido ao fato de que as constantes de solubilidade dos solventes são próximas das constantes do monômeros e do polímero, como mostrado nas serem aproximadas do polibutadieno conforme a Tabela 50 e Tabela 51. Portanto, não foram observados, aparentemente, efeitos importantes sobre a principal variável de produção do sistema, o que é importante do ponto de vista comercial.

Tabela 51 - Conversão de monômero para reações conduzidas com solventes distintos

| Amostra | Conversão (%) |
|---------------------------------|----------------------|
| Reação 01 -ciclopentano | 100 |
| Reação 02 - ciclopentano | 100 |
| Reação 01 - ciclohexano | 97,5 |
| Reação 02 -ciclohexano | 100 |
| Reação 03 - ciclohexano | 100 |
| Reação 01 - hexano | 97,4 |
| Reação 02 - hexano | 97,6 |
| Reação 03 - hexano | 98 |

6.3.2 Caracterização

6.3.2.1 *Cromatografia de permeação em Gel - GPC*

Em relação às distribuições de massas molares, nota-se a forte influência do solvente no andamento da, como mostrado na Tabela 52. O uso do ciclopentano resultou em massas molares medias menores, quando comparadas àquelas obtidas em ciclohexano e hexano. Já para o hexano e o ciclohexano, os resultados apresentados para as massas molares medias numéricas foram praticamente as mesmas. Porém, as massas molares ponderais médias, foram maiores para o hexano.

Os valores apresentados neste estudo não corroboram com resultados apresentados anteriormente por MELLO *et al.* (2004e), em que o sistema catalítico foi bem similar e que encontraram valores de massa molar em hexano de $M_n = 1,9 \times 10^5$, $M_w = 3,6 \times 10^5$ e IP de 3,7; e em o ciclohexano de $M_n = 4,4 \times 10^4$, $M_w = 2,2 \times 10^5$ e IP de 5,0. Como os valores aqui obtidos foram muito maiores, isso pode refletir a melhor qualidade dos solventes e reagentes utilizados. Importante observar, no entanto, que a tendência de obter maiores massas molares em hexano foi confirmada.

Já em outro estudo utilizando o sistema catalítico Al:Nd:Cl=264:1:3 para a polimerização conduzida por 30 min, foram verificados que em ciclopentano, hexano e

ciclohexano valores de M_w de $2,5 \times 10^5$, $2,2 \times 10^5$ e $1,8 \times 10^5$ e valores de polidispersão de 4,47, 4,84 e 3,26 respectivamente (WILSON, 1996) .

Tabela 52- valores de massa molar para diferentes solventes.

| Amostra | Mn | Mw | PI |
|--------------------------|--------|--------|-----|
| Reação 01 -ciclopentano | 71268 | 307766 | 4,3 |
| Reação 02 - ciclopentano | 73294 | 320137 | 4,4 |
| Reação 01 - ciclohexano | 130613 | 483513 | 3,7 |
| Reação 02 -ciclohexano | 125061 | 512977 | 4,1 |
| Reação 03 - ciclohexano | 101243 | 438174 | 4,3 |
| Reação 01 - hexano | 156397 | 767097 | 4,9 |
| Reação 02 - hexano | 128704 | 740736 | 5,8 |
| Reação 03 - hexano | 102335 | 605403 | 5,9 |

Observação: 1 mmol de Nd/100g de 1,3-butadieno, 70°C, 2 horas de reação e 9% teor de sólidos.

Observa-se portanto, que a qualidade do produto final pode ser afetada pelo solvente e que aparentemente o hexano permite a obtenção de produtos de mais alta massa molar, quando comparados a ciclopentano e ciclohexano, como também observados em outros trabalhos.

6.3.2.2 Infravermelho - FTIR

Quando se analisa a estereorregularidade, nota-se que este parâmetro praticamente não é afetado pelo solvente, como mostrado na Tabela 53. Apesar disso, o teor de *cis* parece é menor quando o produto é obtido em ciclopentano. Esse resultado parece indicar que o solvente afeta de forma mais significativa as etapas lentas da reação, como as etapas de transferência de cadeia, e não o equilíbrio estabelecido entre as etapas de propagação e isomerização.

Tabela 53 - Microestrutura dos produtos formados em meios reacionais contendo solventes distintos.

| Amostra | 1,4-Trans (%) | 1,2-vinila (%) | 1,4-cis (%) |
|--------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| Reação 01 -ciclopentano | 2,7 | 0,8 | 96,5 |
| Reação 02 - ciclopentano | 2,8 | 0,8 | 96,4 |
| Reação 01 - ciclohexano | 1,8 | 1,1 | 97,1 |
| Reação 02 -ciclohexano | 1,2 | 0,8 | 98,0 |
| Reação 03 - ciclohexano | 1,3 | 0,7 | 98,0 |
| Reação 01 - hexano | 1,3 | 0,7 | 98,0 |
| Reação 02 - hexano | 1,5 | 0,9 | 97,6 |
| Reação 03 - hexano | 1,4 | 0,7 | 97,9 |

6.3.2.3 Viscosidade Mooney

Os valores de viscosidade Mooney apresentados na Tabela 54, estão fortemente correlacionados com as massas molares médias encontradas.

Tabela 54 - Viscosidade Mooney dos polibutadienos produzidos em meios reacionais contendo diferentes solventes.

| Amostra | ML(1+4) | X30(%) | MSR* |
|--------------------------|----------------|---------------|-------------|
| Reação 01 -ciclopentano | 17,5 | 10,9 | -0,551 |
| Reação 02 - ciclopentano | 19,7 | 9,2 | -0,6 |
| Reação 01 - ciclohexano | 45,3 | 8,0 | -0,636 |
| Reação 02 -ciclohexano | 41 | | -0,605 |
| Reação 03 - ciclohexano | 55,8 | 8,8 | -0,616 |
| Reação 01 - hexano | - | - | - |
| Reação 02 - hexano | 46,8 | 20 | -0,357 |
| Reação 03 - hexano | - | - | - |

* MSR - Mooney Stress -Relaxation Rate

A viscosidade Mooney reflete a massa molar da borracha não vulcanizada, enquanto o valor de relaxamento ao estresse está relacionado à estrutura da borracha, como a distribuição de massas molares e os teores de gel.

Pelos resultados apresentados na Tabela 54 o polibutadieno produzido utilizando como solvente o ciclopentano apresentou valores de viscosidade Mooney inferiores aos produzidos com os outros dois solventes, corroborando os resultados de massas molares. Em relação ao módulo de relaxamento (MSR), observam-se valores aproximados para o ciclohexano e para o ciclopentano, enquanto para o hexano o valor foi diferente. Esse resultado, provavelmente, reflete o maior índice de polidispersão, produzido no solvente hexano e confirma uma vez mais as análises de GPC.

O valor de MSR é uma combinação de elasticidade e viscosidade, sendo que o relaxamento mais lento indica maior quantidade de componentes elásticos e relaxamento mais rápido indica a presença de componentes mais viscosos. Logo, verifica-se pelos resultados que o polibutadieno produzido em hexano apresenta mais componentes elásticos que o polibutadieno produzido em cicloalcanos. Portanto, a produção da borracha em hexano parece ser comercialmente vantajosa.

X30% é o tempo necessário para que o torque diminua em 30% e de uma certa forma mede a estabilidade da borracha produzida. O polibutadieno produzido em hexano também se mostrou mais estável que as amostras produzidas por outros solventes.

Baseado em tudo o que foi observado, o solvente hexano parece ser mais adequado para a produção de polibutadieno do que os solventes ciclopentano e ciclohexano, por permitir a produção de borrachas de massa molar mais altas, com maiores valores de viscosidade Mooney e com maior estabilidade reológica. Como a compatibilidade termodinâmica do 1,3-butadieno é maior com o hexano do que com os demais solventes, é possível que os efeitos de solvatação expliquem os resultados obtidos, com o enriquecimento relativo de 1,3-butadieno na região do sítio ativo em relação ao solvente.

6.4 Segunda Etapa

Nesta segunda etapa foi avaliado de forma mais detalhada o comportamento da reação, fazendo-se alterações dos teores de catalisador à base de Nd adicionados no meio.

6.4.1 Análise da Conversão Taxa e Tempo de Indução

A

Tabela 55 apresenta valores iniciais das velocidades aparentes de reação, da temperatura máxima de reação e o tempo em que a temperatura máxima é atingida. É verificado que a diminuição do teor de catalisador provoca aumento da velocidade aparente de reação, menor temperatura máxima, aumento do tempo necessário para atingir a máxima temperatura e redução na conversão.

Tabela 55 - Comportamento da reação de polimerização do 1,3-butadieno em ciclopentano para diversos teores de catalisador.

| mmol de Nd/100g BD | r_0^3 (bar/min) | Taxa Aparente (mol/min) | T_{max} (°C) | t_{max} (min) | Conversão (%) |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 1.0 | 0,125 | 0,0045 | 80,6 | 18 | >94,3 |
| 0.9 | 0,160 | 0,0057 | 78,7 | 20 | 94,5 |
| 0.8 | 0,280 | 0,0099 | 77,4 | 20 | 94,0 |
| 0.6 | 0,250 | 0,0088 | 75,2 | 25 | 93,9 |
| 0.5 | 0,360 | 0,0131 | 71,6 | 40 | 84,8 |

O aumento da taxa aparente de reação é bem ilustrado na Figura 88 . O fato é que o catalisador de neodímio sofre forte influência da variação de temperatura. Quando disponibilizamos larga carga catalítica no meio reacional, a temperatura tende a subir abruptamente e de forma rápida, ou seja, o que causa aumento da pressão e alguma desativação de sítios catalíticos, que trabalham de forma mais estável em temperaturas mais próximas a 70 °C. Contudo, esse efeito é controlado pelo efeito da temperatura na pressão, como confirmam as mais altas temperaturas e maiores conversões obtidas com o aumento do teor do catalisador.

³ A taxa aparente da reação foi calculada com base na equação de gás ideal e variáveis operacionais constantes e iguais à condição inicial.

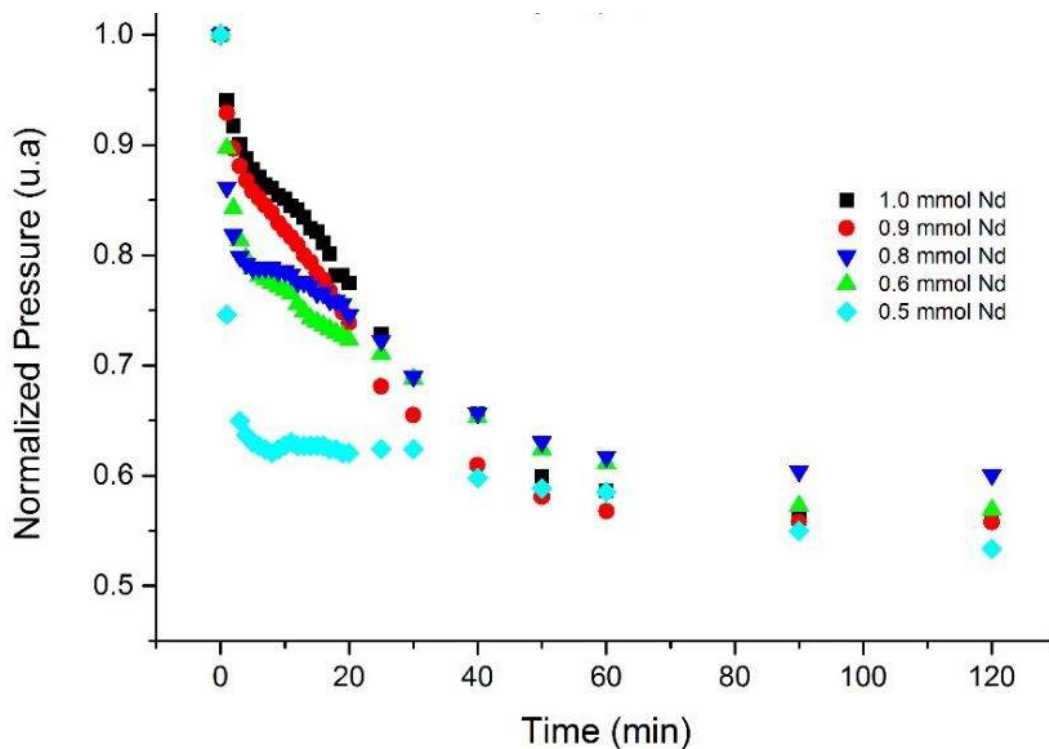


Figura 88- Queda da pressão normalizada em relação ao tempo de reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclopentano como solvente em diversos teores de catalisador.

A tendência do decaimento das pressões normalizadas ao decorrer da reação de polimerização, na presença de diversos teores de catalisador, apresentam pressões finais próximas porque as temperaturas finais são similares e porque as conversões são elevadas, refletindo na pressão de vapor do solvente na presença do polibutadieno na temperatura de reação.

A Figura 89 apresenta o comportamento da temperatura ao longo da reação. Com a diminuição da concentração de sítios catalíticos no Sistema, a reação se porta de forma mais equilibrada, permitindo um melhor controle térmico da unidade.

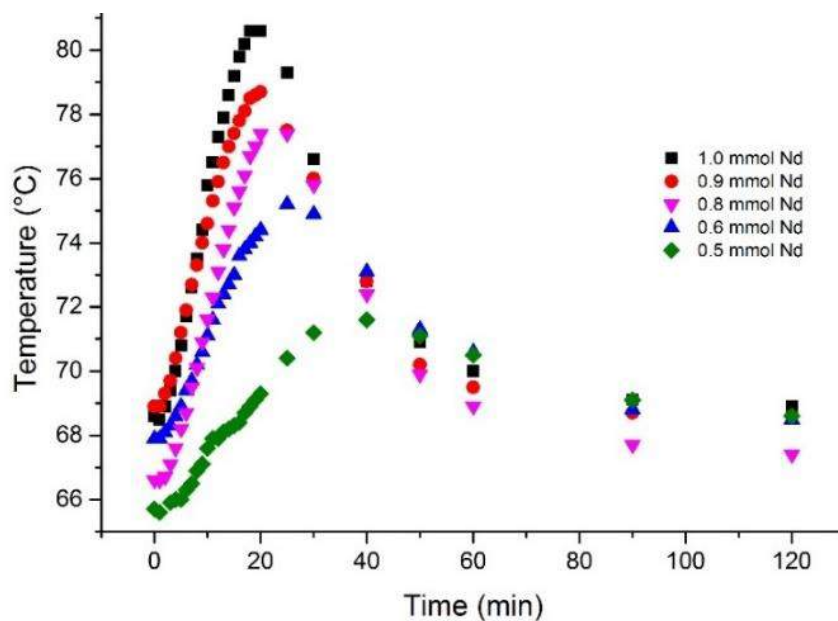


Figura 89-Comportamento da temperatura no reator durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclopentano como solvente com diferentes teores de catalisador.

O comportamento qualitativo obtido com o solvente foi semelhante ao ciclopentano como mostrado na Tabela 56.

Tabela 56 -Análise do comportamento da reação de polimerização do 1,3-butadieno em ciclohexano para diversos teores de catalisador. Análise do tempo de indução, taxa e conversão

| mmol de Nd/100g BD | r_0 (bar/min) | Taxa | T_{max} (°C) | t_{max} (min) | Conversão (%) |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| | | Aparente (mol/min) | | | |
| 1.0 | | | 87.2 | 17 | 100 |
| 0.9 | 0.08 | 0.00286 | 83.9 | 20 | 100 |
| 0.8 | 0.07 | 0.00249 | 84.5 | 20 | >94 |
| 0.7 | 0.06 | 0.00213 | 85.6 | 20 | >93.5 |
| 0.6 | 0.185 | 0.00658 | 78.3 | 25 | 85.2 |
| 0.5 | 0.236 | 0.00849 | 72.9 | 40 | 70.0 |

Assim como no caso do ciclopentano, o uso do ciclohexano apresentou elevada taxa aparente de reação quando o meio reacional foi submetido a baixos teores de catalisador por conta do aumento pronunciado de temperatura com o aumento do catalisador.

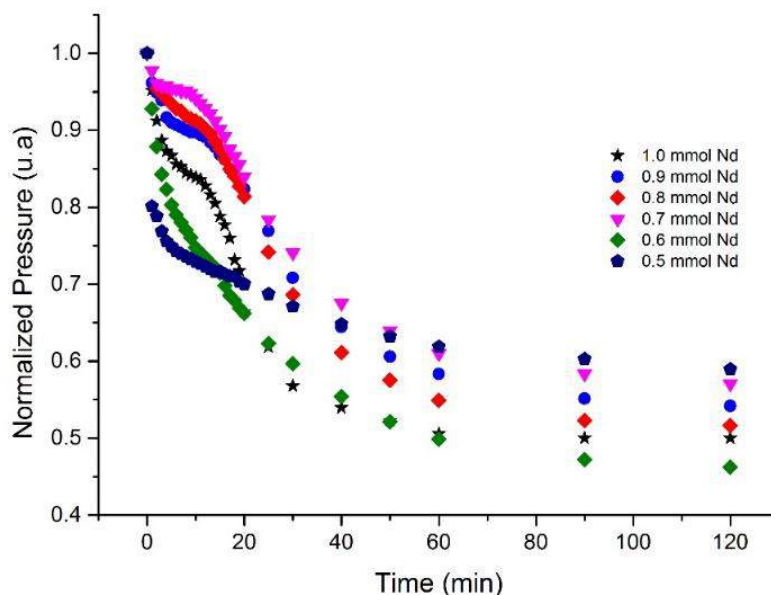


Figura 90- Queda da pressão normalizada em relação ao tempo de reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclohexano como solvente e diversos teores de catalisador

É importante observar que o uso do ciclohexano provoca o aumento da atividade catalítica em relação ao uso do ciclopentano, medido em termos de elevação da temperatura do meio explicar as velocidades. O aumento pronunciado da temperatura de reação indica aumento também pronunciado da velocidade de propagação e pode explicar os resultados da seção anterior, como as maiores viscosidades Mooney e os maiores teores de *cis* obtidos em ciclohexano, em relação ao ciclopentano. Como as propriedades termodinâmicas não são suficientes para explicar esse resultado, é possível que o tamanho da molécula ajude a justificar os resultados obtidos. Como o ciclopentano é bem menor que o ciclohexano, o acesso facilitado do ciclopentano ao ambiente eletrônico do sítio pode explicar as velocidades mais baixas de reação, por conta do impedimento estérico e competição pela interação eletrônica com o sítio.

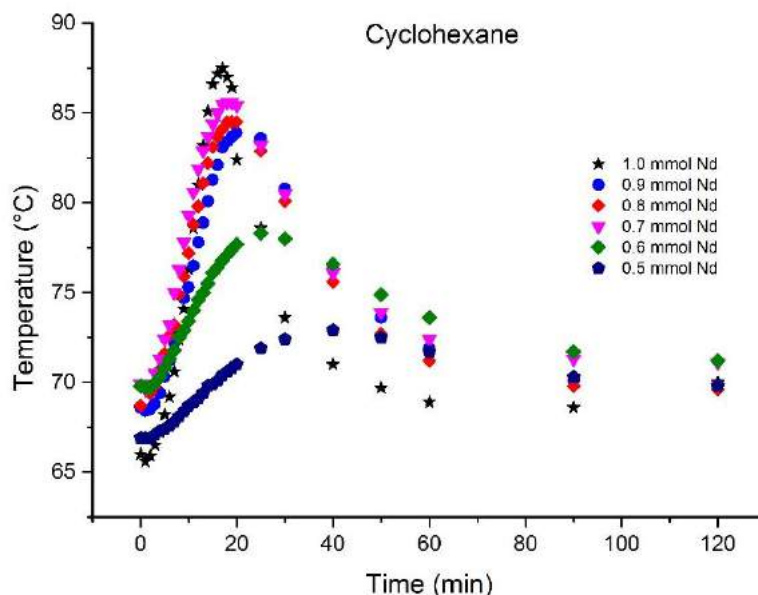


Figura 91- Comportamento da temperatura de reação durante a polimerização do 1,3-butadieno utilizando ciclohexano como solvente e diferentes teores de catalisador.

Como o hexano foi o solvente que apresentou melhor desempenho na etapa anterior, ele foi escolhido como solvente apropriado para o restante do trabalho conduzido nesta tese. Os resultados apresentados nos capítulos seguintes, quando cabível, serão comparados aos resultados obtidos no presente capítulo.

6.5 Comentários

Com base nos casos analisados, pode-se concluir que o solvente afeta de forma significativa a reação do 1,3-butadieno, produzindo elastômeros de propriedades variadas. Os resultados obtidos permitem afirmar que o uso do solvente hexano é mais vantajoso que o uso do solvente ciclohexano, que por sua vez é mais vantajoso que o uso do solvente ciclopentano, por resultar em taxas de reação mais altas, polímeros de mais altas massas molares, com maior viscosidade Mooney e maior estabilidade reológica. Estes resultados parecem estar associados à maior afinidade termodinâmica do hexano pelo 1,3-butadieno, mas também as questões estereoquímicas, dado que as pequenas moléculas de solvente são mais propensas a interagir com o ambiente eletrônico do centro ativo, resultando em competição que desfavorece a inserção de 1,3-butadieno na cadeia em crescimento. Baseado nesses resultados, o hexano foi o solvente escolhido como solvente mais apropriado para o restante do trabalho.

7 ESTUDO DE CONTAMINAÇÃO DA REAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO COM FENILACETILENO UTILIZANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA DE NEODÍMIO

7.1 Objetivo Específico

O principal objetivo perseguido neste capítulo foi avaliar o efeito do fenilacetileno na reação de polimerização do 1,3-butadieno, verificando a influência do contaminante no andamento da reação e nas propriedades da borracha produzida. E foi também observado o comportamento da reação quando o sistema foi submetido a diversos teores do contaminante analisado, utilizando hexano como solvente.

Este estudo teve como motivação, buscar compreender o quanto as flutuabilidades dos teores de compostos acetilênicos nas cargas do 1,3-butadieno, fornecidos para a indústria, afetam a produção e a qualidade do elastômero. Devido às dificuldades na obtenção, no manuseio e na medição de contaminantes; como o metilacetileno e etilacetileno, foi necessário realizar o estudo com o Fenilacetileno, que em temperatura ambiente, está em estado líquido, facilitando a realização de soluções e a injeção no meio reacional.

7.2 Materiais e Métodos

Os materiais e métodos são os mesmos abordados na Seção 5.2. A diferença que existe é referente à alimentação do reator, já que foi necessário inserir o contaminante no meio reacional. Por isso, uma solução de 0.04 mol/L de fenilacetileno em hexano foi utilizada para contaminar o sistema. O cálculo do volume de solução contaminante adicionada baseou-se na massa de 1,3-butadieno que foi alimentada no sistema. A contaminação foi realizada após a adição de solvente no reator, sendo este o segundo componente a ser adicionado ao sistema. Somente então, o butadieno foi adicionado, misturado ao solvente sob agitação e aquecido até a temperatura de reação de 70 °C. Finalmente, somente então o catalisador foi adicionado e a reação inicializada.

7.3 Resultados e Discussão

7.3.1 Conversão

A partir dos dados experimentais, é possível verificar que o fenilacetileno afetou o comportamento cinético da reação, conforme mostram a Figura 92 e a Figura 93. Nota-se na Figura 93 a redução continuada da inclinação das curvas de variação de pressão com o aumento do teor de contaminante. Como consequência da adição de fenilacetileno, observa-se também queda pronunciada de conversão de 1,3- butadieno, como mostrado na Tabela 57.

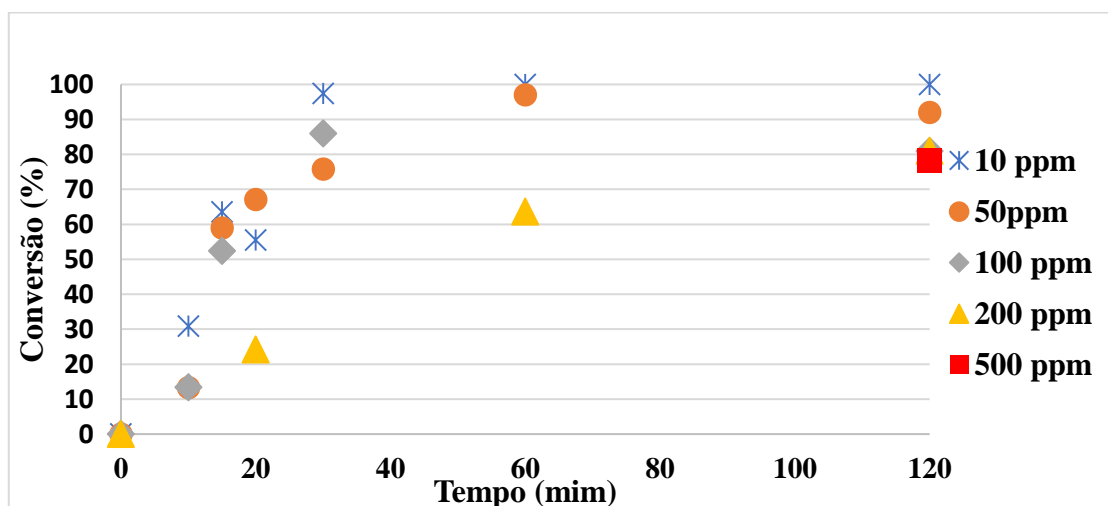


Figura 92- Conversão de 1,3-butadieno para diversos teores de fenilacetileno.

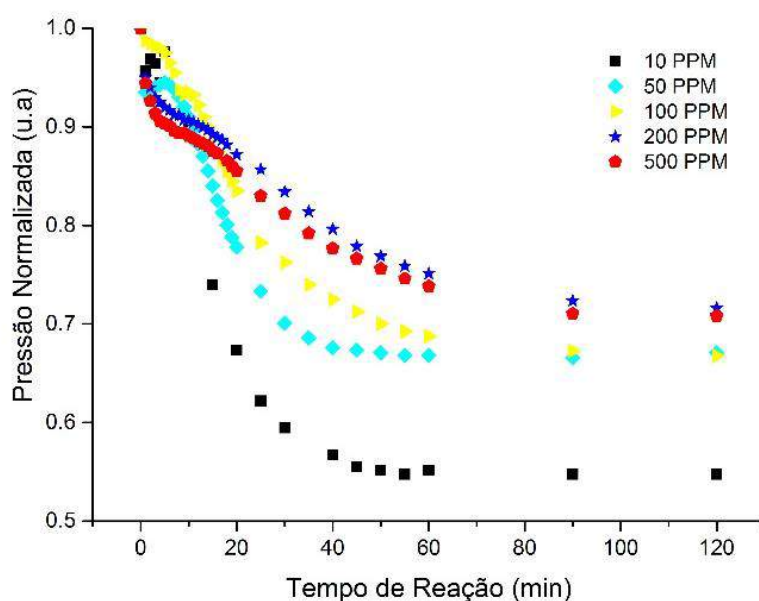


Figura 93 - Queda da pressão normalizada no decorrer da polimerização do 1,3-butadieno na presença do contaminante fenilacetileno em diversos teores.

A Tabela 57 apresenta os valores de conversão para cada teor de contaminação, verificando queda na conversão até o teor de 200 ppm de contaminante. Essa aparente estabilização do efeito contaminante também é observada na Figura 93. A queda da conversão pode ser devido à inibição dos centros ativos. Contudo, o contaminante parece agir como uma impureza de baixa velocidade de inibição, ocorrendo aparentemente saturação desse efeito, já que a adição de 500 ppm de contaminante não inviabiliza a reação e leva a comportamento similar ao observado com 200 ppm.

Tabela 57 - Conversão da polimerização de 1,3-butadieno para diferentes teores de contaminação de fenilacetileno.

| Contaminação (PPM) | Conversão (%) |
|-----------------------|---------------|
| 10 | >97 |
| 50 | 90,4 |
| 100 | 90 |
| 200 | 81,7 |
| 500 | 78,3 |

O gráfico apresentado na Figura 94 mostra o comportamento da temperatura de reação no decorrer da polimerização do 1,3-butadieno. O comportamento da temperatura apresentado corrobora os valores de conversão analisados. Verifica-se que, com o aumento do teor de fenilacetileno adicionado, ocorreu a redução na liberação de calor dentro do reator, mantendo-se a temperatura de reação mais controlada. Isto se deve ao fato de possivelmente haver menos sítios ativos disponíveis para a reação, devido ao impedimento causado pelo contaminante, levando à redução da taxa de reação. Sabe-se que o fenilacetileno por ter cadeia aromática, pode competir pelo sítio catalítico durante a reação, como foi já analisado em estudos anteriores por (WILSON, 1996) que analisou o comportamento de solventes aromáticos no meio reacional do 1,3-butadieno utilizando catalisadores Ziegler-Natta. Outra possibilidade é a ocorrência de coordenação do metal pelo contaminante, modificando a natureza do sítio formado.

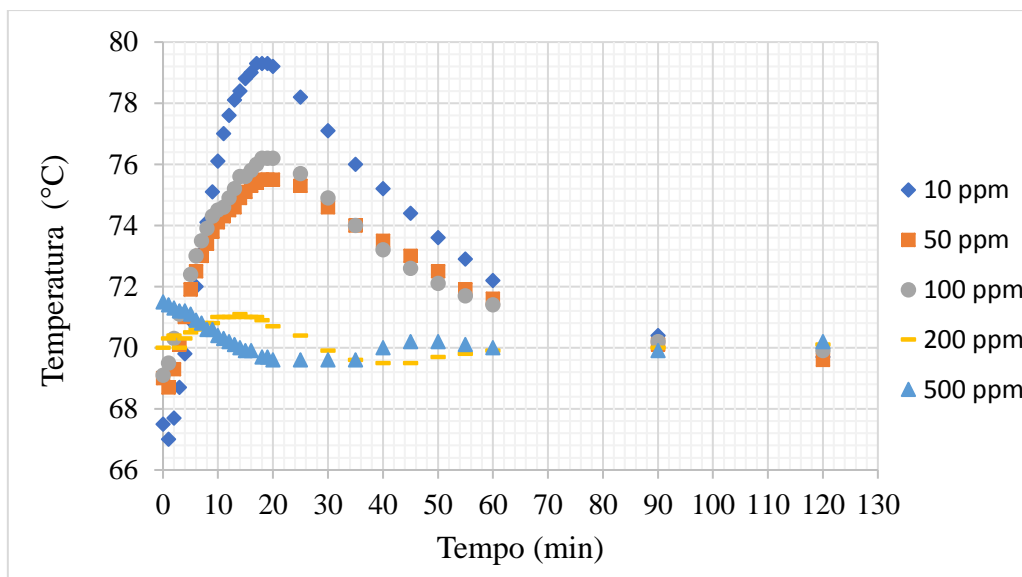


Figura 94 - Evolução da temperatura da reação durante o decorrer da polimerização do 1,3-butadieno na presença de diversos teores de fenilacetileno.

É importante perceber que o comportamento observado sugere que ocorre uma relação de equilíbrio entre o fenilacetileno e os sítios ativos presentes na reação. Considerando a adição de 1 mmol de Nd/ 100 g de butadieno, cada ppm de fenilacetileno representa 0.001 mole, portanto, a diminuição de 0,1% do catalisador original. No entanto, parece óbvio que esta relação linear não é mantida, com aparente saturação do efeito inibitório após a adição de cerca de 200 ppm de fenilacetileno (ou 20% de Nd equivalente). Por isso é possível propor uma expressão da forma:

Equação 6

$$Inib = \frac{k_1 \times F_A}{k_2 + F_A}$$

em que $Inib$ é a fração aparente de neodímio inibida pelo Fenilacetileno e F_A é a razão de alimentação de fenilacetileno em relação ao neodímio. O resultado desta análise resulta nos parâmetros k_1 igual 0,288355 e k_2 igual a 0,14453 e foi estimado pelo modelo é apresentado na Figura 95 que tem coeficiente de correlação de 99%. Os valores referentes à alimentação, inibição e conversão estão na Tabela 58.

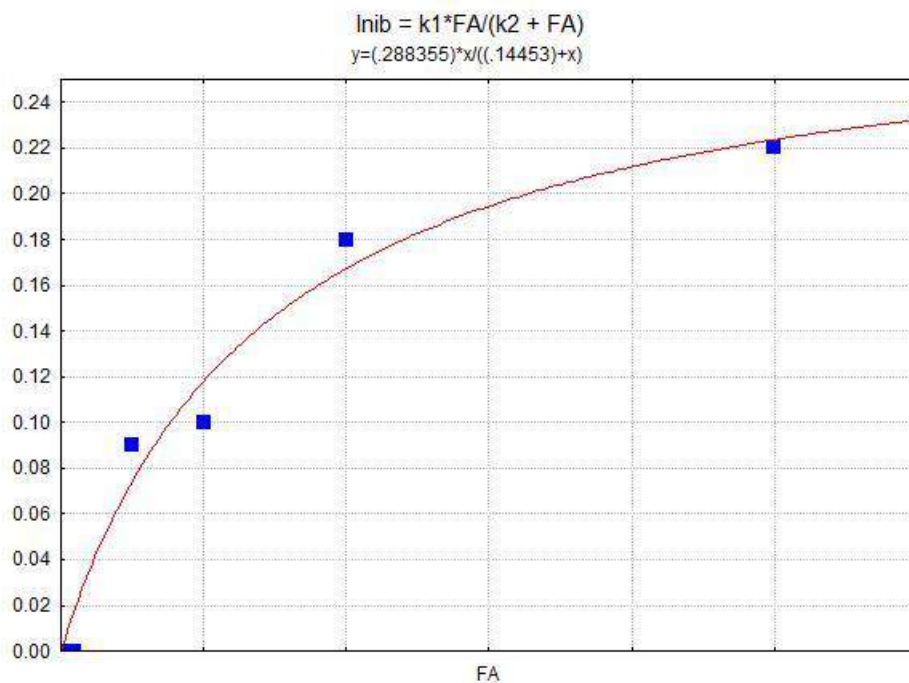


Figura 95 - Relação entre razão de alimentação do contaminante e a inibição.

Tabela 58 - Valores da razão de alimentação, conversão e inibição.

| F_A/N_d | Conversão (%) | Inibição |
|-----------|---------------|----------|
| 0 | 100 | 0 |
| 0,01 | 100 | 0 |
| 0,05 | 91 | 0,09 |
| 0,1 | 90 | 0,1 |
| 0,2 | 82 | 0,18 |
| 0,5 | 78 | 0,22 |

7.4 Caracterizações

7.4.1 GPC

A Tabela 59 mostra os valores de massa molar média do polibutadieno produzido, sendo possível notar a redução e posterior estabilização dos valores de massa molar com o aumento do teor da contaminação. Como se verifica na Figura 94, as taxas de reação diminuiriam também em razão da adição do contaminante. A possibilidade do contaminante coordenar o metal pode explicar a redução da massa molar, favorecendo as

reações espontâneas de transferência de cadeia. A inibição pura e simples do sítio catalítico (envenenamento) não pode explicar esse resultado, porque esse fenômeno resultaria em aumento de massa molar do polímero ao reduzir o número de sítios catalíticos ativos. Portanto, outra possibilidade é que o contaminante promova reações de transferência de cadeia, explicando a redução das massas molares produzidas, dado que o contaminante é insaturado e pode interagir com a cadeia em crescimento.

Segundo DUCK *et al.* (1971), em sistemas catalíticos à base de BuLi o metilacetileno não afetou de forma significativa a conversão de 1,3-butadieno; no entanto, causou um aumento significativo no tempo e no período de indução da reação. Ele verificou que a viscosidade Mooney sofreu redução na presença do metilacetileno. Logo, mesmo que o sistema catalítico seja distinto, os acetilenos podem de fato interferir no andamento da reação e nas propriedades finais do polímero produzido.

Tabela 59 - Massas molares medias e índices de polidispersão do polibutadineo produzido na presença de diferentes teores de fenilacetileno.

| Teor Fenilacetileno (PPM) | Mn (Da) | Mw (Da) | IP |
|------------------------------|------------|------------|-----|
| 10 | 348566 | 1722993 | 4,9 |
| 50 | 253743 | 921294 | 3,6 |
| 100 | 191807 | 870877 | 4,5 |
| 200 | 183388 | 805261 | 4,4 |

Considerando que a molécula de fenilacetileno é espacialmente mais volumosa e não a mesma facilidade e mobilidade do metilacetileno, o impacto que esse contaminante causou pode ser considerado como apreciável, podendo-se afirmar que os acetilenos de menor massa molar sejam muito mais nocivos para reação, quando presente numa reação que utiliza o catalisador Ziegler-Natta à base de neodímio.

7.4.2 FTIR

Em relação à microestrutura da borracha, ela se manteve praticamente constante, apresentando alto *cis*. Somente com a contaminação de 500 ppm ocorreu uma leve redução na isomeria, como apresentado na Tabela 60. A formação de *cis* deve-se ao fato

da velocidade de inserção do monômero ser maior que a velocidade de isomerização; caso contrário, ocorre a produção de isomeria 1,4-trans (FERREIRA JUNIOR, 2009; FRIEBE; NUYKEN; OBRECHT, 2006b). Logo, a presença do fenilacetileno não afetou a velocidade relativa de inserção do monômero no sítio catalítico.

Tabela 60 - Microestrutura do polibutadieno produzido na presença de diferentes teores de fenilacetileno.

| Teor Fenilacetileno (PPM) | 1,4- <i>cis</i> | 1,4- <i>trans</i> | 1,2- vinila |
|---------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| 10 | 98,00 | 1,30 | 0,70 |
| 50 | 98,32 | 0,95 | 0,73 |
| 100 | 98,30 | 1,00 | 0,70 |
| 200 | 98,27 | 1,00 | 0,73 |
| 500 | 97,47 | 1,32 | 1,21 |

A Tabela 60 apresenta a microestrutura dos polibutadienos produzidos. Segundo MELLO *et al.*, (2007), os valores percentuais para *cis* devem estar na faixa de 98%; para *trans* devem estar na faixa de 0,9 a 1,4%; enquanto para o *vinila* devem estar em 0,7%, para que a resina seja útil comercialmente. Esses valores são similares aos encontrados neste trabalho. Logo, o fenilacetileno, apesar de ter afetado a massa molar e a taxa de reação, não afetou a estereorregularidade do polímero produzido, mantendo-se elevados teores de *cis*.

Os resultados observados permitem especular que o Fenilacetileno não envenena o catalisador, mas eventualmente é inserido no sítio catalítico, promovendo o retardamento da reação (o que explica a redução da atividade); reação de transferência de cadeia (o que explica a redução da massa molar) de forma reversível (o que explica a saturação do efeito observado), preservando a estrutura do polibutadieno formado nos sítios de neodímio não complexados pelo Fenilacetileno (o que explica a microestrutura constante).

7.5 Comentários

Foi possível concluir que o fenilacetileno interfere de forma significativa no desempenho do catalisador. A queda da conversão pode estar ligada à complexação

reversível dos centros ativos no decorrer da reação, caracterizando o Fenilacetileno como um inibidor de baixa velocidade de inibição (retardante). O contaminante pode coordenar com o metal do catalisador, reduzindo a conversão e agir como agente de transferência de cadeia, provocando a redução das massas molares. A microestrutura do polibutadieno produzido se manteve alto *cis*, porque o Fenilacetileno parece se coordenar reversivelmente ao metal, de forma não linear, como numa isoterma de Langmuir.

Apesar da molécula de fenilacetileno ser espacialmente maior que as de metil, etil e propilacetilenos, ela afeta significativamente a reação e o produto final, sugerindo que as moléculas menores podem afetar de forma ainda mais significativa o sistema reacional da polimerização do 1,3-butadieno, quando utilizados catalisadores Ziegler-Natta à base de neodímio. Já foi reportado na literatura que o metilacetileno pode afetar sistemas de reação de 1,3-butadieno baseados em catalisadores de BuLi.

8 ESTUDO DOS PARÂMETROS: TEMPERATURA, ENVELHECIMENTO DO CATALISADOR E TEMPO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO 1,3 BUTADIENO UTILIZANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA DE NEODÍMIO.

Como já explorado pela literatura, diversos parâmetros operacionais afetam as propriedades do polibutadieno (ENRÍQUEZ-MEDRANO, F. J.; LÓPEZ, L. A. V.; SANTIAGO-RODRÍGUEZ, Y. A. DE.; CORRAL, F. S.; CABALLERO, H. S.; QUINTANILLA, M. L. L.; LEÓN-GÓMEZ, 2015; FRIEBE et al., 2004b; FRIEBE; NUYKEN; OBRECHT, 2006b; MELLO et al., 2006; MELLO; COUTINHO, 2008a). Logo, a avaliação de parâmetros é essencial para controle e conhecimento das características de micro e macroestrutura do polímero que são afetadas pelas condições de reação.

8.1 Objetivo Específico

O objetivo específico deste capítulo é avaliar os efeitos dos parâmetros envelhecimento do catalisador, temperatura e tempo de reação de polimerização sobre o andamento da reação e as propriedades do produto final.

8.2 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados e a metodologia de preparo do reator, alimentação e descarga, tratamento e caracterização do cimento são descritos na seção 5.2.

Para realização deste estudo, foi realizado um planejamento estatístico para tentar explicar o comportamento dos parâmetros analisados. O planejamento estatístico utilizado foi do tipo ortogonal clássico, com réplicas no ponto central, sendo utilizado para avaliação dos efeitos das variáveis analisadas (SCHWAAB, M.; PINTO, 2011). É usual, neste caso, admitir que a variância das réplicas do ponto central é constante em toda a região experimental analisada.

Os parâmetros analisados foram: (i) envelhecimento do catalisador (X1), com variações entre $X1_{\min} = 0$ dia e $X1_{\max} = 60$ dias; (ii) tempo de reação, com variações entre $X2_{\min} = 40$ min e $X2_{\max} = 120$ min; (iii) temperatura de reação, com valores variando entre $X3_{\min} = 60$ °C e $X3_{\max} = 80$ °C. Os valores de mínimos e máximos foram selecionados de acordo com valores reais praticados pela indústria e usualmente reportados na literatura. Particularmente, as conversões de monômeros alcançadas na grade experimental proposta foram sempre elevadas, como mostrado nas seções a seguir, permitindo a análise da reticulação da cadeia. A normalização das variáveis foi aplicada remoção de unidades e normalização dos efeitos das variáveis na forma:

Equação 7

$$Z_n = \frac{X_n - \left(\frac{X_{n_{\max}} - X_{n_{\min}}}{2}\right)}{\left(\frac{X_{n_{\max}} - X_{n_{\min}}}{2}\right)}$$

onde $n=1, 2$ e 3 ; Z_1 é o tempo de envelhecimento normalizado; Z_2 é o tempo de reação normalizado e Z_3 é a temperatura de reação normalizada. A proposta do planejamento experimental é apresentado na Tabela 61.

Tabela 61 - Planejamento experimental usado para análise dos efeitos parâmetros reacionais sobre o andamento da reação e propriedades do produto final.

| Z_1 (°C) | Z_2 (min) | Z_3 (dias) | NR |
|------------|-------------|--------------|----|
| 1 | -1 | -1 | 1 |
| 1 | -1 | 1 | 1 |
| -1 | -1 | -1 | 1 |
| -1 | -1 | 1 | 1 |
| 1 | 1 | -1 | 1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| -1 | 1 | -1 | 1 |
| -1 | 1 | 1 | 1 |
| 0 | 0 | 0 | 3 |

As condições operacionais utilizadas foram: massa média de 1,3-butadieno de 30 g; teor de sólidos de 9%; [Nd] de 1 mmol por 100 gramas de BD; e agitação de 160 rpm.

Utilizou-se etanol para terminação e irganox 1520 como antioxidante com teor de 0.15% em massa de BD. O banho de coagulação foi mantido com temperatura de 90 °C sob agitação, com secagem a 65 °C em estufa de recirculação de ar. Nestas condições reacionais, o monômero atinge conversão próxima de 100% depois de 30 min de reação, como apresentado na Figura 96.

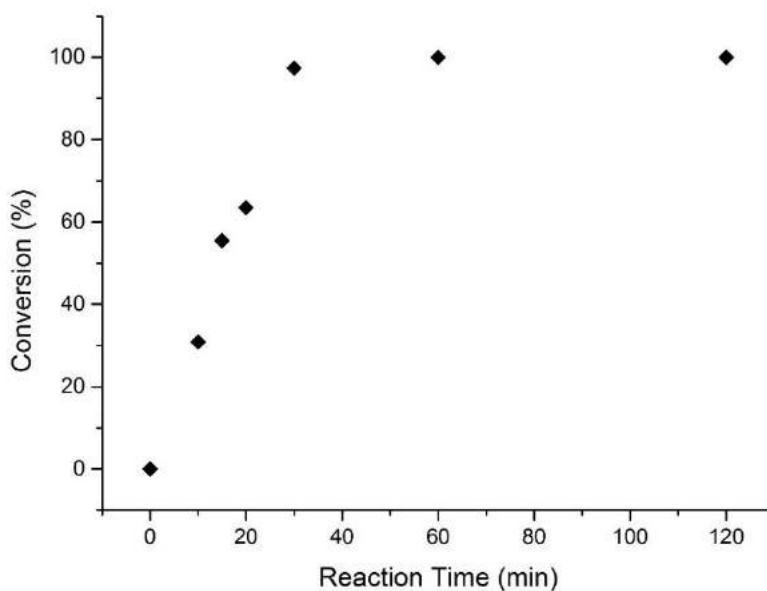


Figura 96 - Conversão do monômero a 70 °C, com teor de sólidos de 9% e concentração de catalisador de 1 mmol Nd/100 g de 1,3-Butadieno.

8.3 Resultados e Discussão

8.3.1 Análises preliminares

Importantes parâmetros reacionais são apresentados na Tabela 62, incluindo os picos de temperatura ($T_{\text{máx}}$), tempo em que o pico foi analisado (t_{max}) e os valores de conversões. Como a reação é exotérmica e rápida, a temperatura sofre um aumento brusco, sendo que este fenômeno ocorre também nas plantas industriais, sendo por isso mantido no sistema estudado. Como consequência, este aumento de temperatura ($T_{\text{max}} - T_{\text{reação}}$) é uma medida indireta da taxa reacional.

Como é visto na Tabela 62, o envelhecimento afeta significativamente a conversão do monômero na temperatura de 60 °C, conduzindo a um aumento de conversão. Estudos anteriores realizados com temperatura reacional de 70 °C mostraram que o envelhecimento pode afetar positivamente a conversão (MELLO; COUTINHO, 2008a;

MELLO et al., 2007; OEHME et al., 1996) , reforçando os resultados obtidos. Na condição de 80 °C, o efeito do envelhecimento na conversão é insignificante, pois a conversão nesta condição é muito elevada. No entanto, ambos os parâmetros T_{max} e t_{max} são afetados de forma significativa pelo envelhecimento do catalisador na reação a 80 °C, indicando a modificação da atividade catalítica depois do envelhecimento, como apresentado na Figura 97. Acredita-se que o catalisador de NdV apresenta múltiplos sítios ativos e que parte destes sítios é modificada pelo envelhecimento (MELLO et al., 2006; MELLO; COUTINHO, 2008a; OEHME et al., 1996; PIRES, 2004), afetando a evolução da conversão do monômero.

Tabela 62 – Rendimento da reação, valor de máxima temperatura e o tempo em que as máximas temperaturas ocorrem na reação de polimerização.

| T _{reação} (°C) | t _{reação} (min) | t _{idade} (dias) | T _{max} (°C) | t _{max} (min) | Rendimento (%) |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|
| 80 | 40 | 0 | 88,8 | 12 | 93 |
| 80 | 40 | 60 | 84,8 | 10 | 93 |
| 60 | 40 | 0 | 65,9 | 25 | 80 |
| 60 | 40 | 60 | 66,4 | 25 | 82 |
| 80 | 120 | 0 | 87,6 | 14 | 92 |
| 80 | 120 | 60 | 85,6 | 12 | 94 |
| 60 | 120 | 0 | 67,3 | 25 | 86 |
| 60 | 120 | 60 | 67,9 | 25 | 97 |
| 70 | 80 | 30 | 80,8 | 19 | 99 |

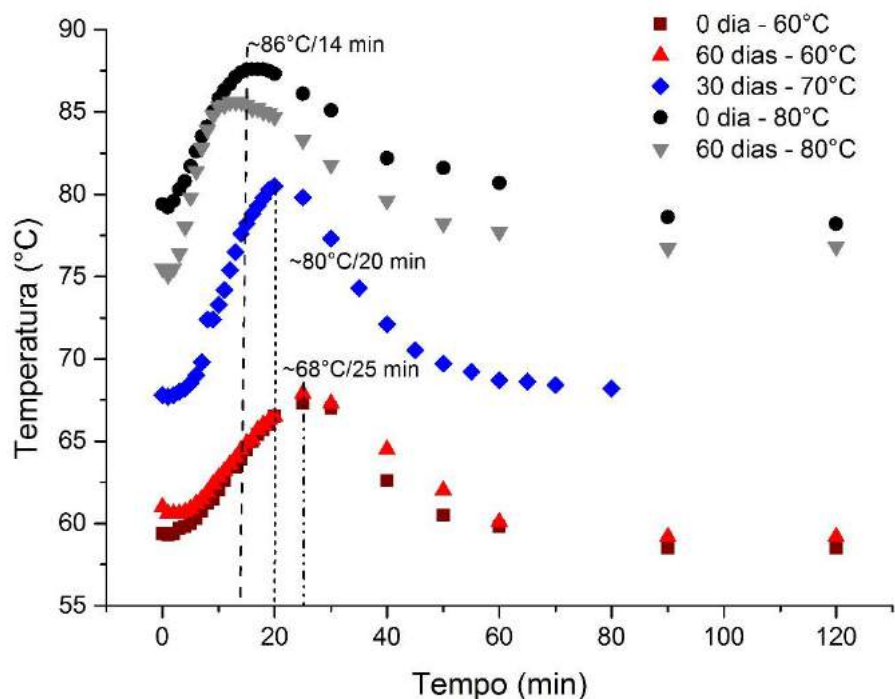


Figura 97 - Comportamento da temperatura durante a reação de polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisadores com idades de 0, 30 e 60 dias de envelhecimento, para diferentes temperaturas

Quando a queda de temperatura é observada, como apresentado na Figura 98, torna-se possível correlacionar a inclinação da trajetória da pressão com as taxas de reação. De fato, as taxas mais altas das trajetórias de pressão foram observadas a 80 ° C e 70 ° C, para reações realizadas com o catalisador envelhecido. Além disso, os rendimentos de polímero mais altos foram obtidos a 70 ° C, seguidos de reações realizadas a 80 ° C e posteriormente por reações realizadas a 60 ° C. Com base nesses resultados, a condição de reação a 70 ° C pode ser designada como a melhor temperatura de operação para o sistema analisado. Resultados semelhantes foram relatados para outros sistemas catalíticos baseados em Nd (MELLO; COUTINHO, 2008a), reforçando os resultados descritos no presente trabalho. No entanto, é preciso considerar que as causas desta resposta de reação não-linear não são claras neste ponto e podem estar relacionadas ao envelhecimento do catalisador ou à desativação do catalisador a altas temperaturas, entre outras causas plausíveis.

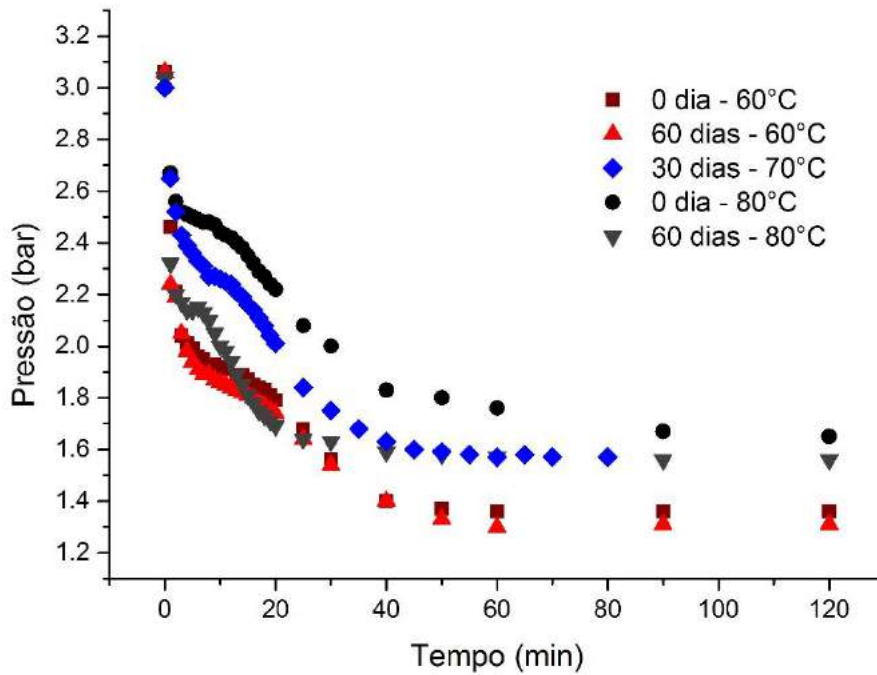


Figura 98 - Decaimento da pressão durante a polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisadores com idades de 0, 30 e 60 dias de envelhecimento, para diferentes temperaturas.

8.3.2 Análise da Conversão

Como normalmente é realizado na literatura, as análises estatísticas foram realizadas com a ajuda de modelos de correlação empírica na forma (SCHWAAB, M.; PINTO, 2007):

Equação 8

$$Y = a_0 + a_1 \times Z_1 + a_2 \times Z_2 + a_3 \times Z_3 + b_{12} \times Z_1 \times Z_2 + b_{13} \times Z_1 \times Z_3 + b_{23} \times Z_2 \times Z_3 + c \times Z^2$$

em que Y é a resposta analisada e a_0 , a_1 , a_2 , a_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} e c são parâmetros estimáveis. Na Equação 8, a_0 é o viés de resposta; a_1 , a_2 e a_3 são os efeitos principais das variáveis; b_{12} , b_{13} e b_{23} são os parâmetros de interação não linear entre as variáveis; e c é um efeito quadrático não-linear. Os parâmetros foram estimados com a ajuda do software Statistica®, usando o procedimento padrão de mínimos quadrados (MILLIKEM, GEORGE A.; JOHNSON, 1992; SCHWAAB, M.; PINTO, 2007). As estimativas de parâmetros foram realizadas interativamente para obter parâmetros significativos do

modelo (com nível de confiança de pelo menos 90%) e coeficientes de correlação aceitáveis (acima de 0,80). Deve-se enfatizar que os modelos empíricos foram utilizados somente para análises de efeitos das variáveis.

Quando foram consideradas conversões de monômeros finais (ou rendimentos de polímero), obteve-se o seguinte modelo com correlação $R = 0,95$:

Equação 9

$$X (\%) = a_0 + a_1 \times Z_1 + a_2 \times Z_2 + a_3 \times Z_3 + b_{23} \times Z_2 \times Z_3 + c \times Z^2$$

A Tabela 63 apresenta os valores dos parâmetros obtidos pelo modelo e seus respectivos erros e níveis de confiança.

Tabela 63 - Parâmetros estimados pelo modelo para a conversão do monômero.

| N=11 | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | b_{23} | c |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Estimativa | 96,8 | 1,96 | 2,46 | 3,41 | -2,69 | -7,10 |
| Erro padrão | 1,6 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 1,89 |
| p-level (%) | 100 | 90,5 | 94,5 | 98,2 | 95,8 | 98,7 |

De acordo com o modelo proposto, o parâmetro mais influente na conversão de monômeros é a temperatura de reação, embora todas as variáveis de reação analisadas tenham efeitos significativos nos rendimentos de polímeros obtidos. Como se pode ver, o envelhecimento do catalisador é marginalmente significativo, explicando os fracos efeitos positivos sobre os rendimentos de polímeros descritos na seção anterior. Como esperado, quando a temperatura de reação e o tempo de reação aumentam, a conversão do monômero também aumenta. No entanto, o termo quadrático é negativo e indica a existência de um ponto de conversão máxima, refletindo a ocorrência de efeitos não lineares significativos. Dado o efeito marginal do envelhecimento e o forte efeito da temperatura sobre o desempenho do sistema, parece razoável admitir que o efeito quadrático está relacionado às variações da temperatura da reação, que podem afetar a atividade do catalisador, alterando a distribuição dos centros ativos do catalisador, como conjecturado na literatura (MELLO et al., 2006; MELLO; COUTINHO, 2008a; OEHME et al., 1996; PIRES, 2004). A Figura 99 exhibe os valores experimentais e os valores calculados com o modelo, mostrando que o modelo é capaz de descrever os fenômenos observados dentro da precisão experimental.

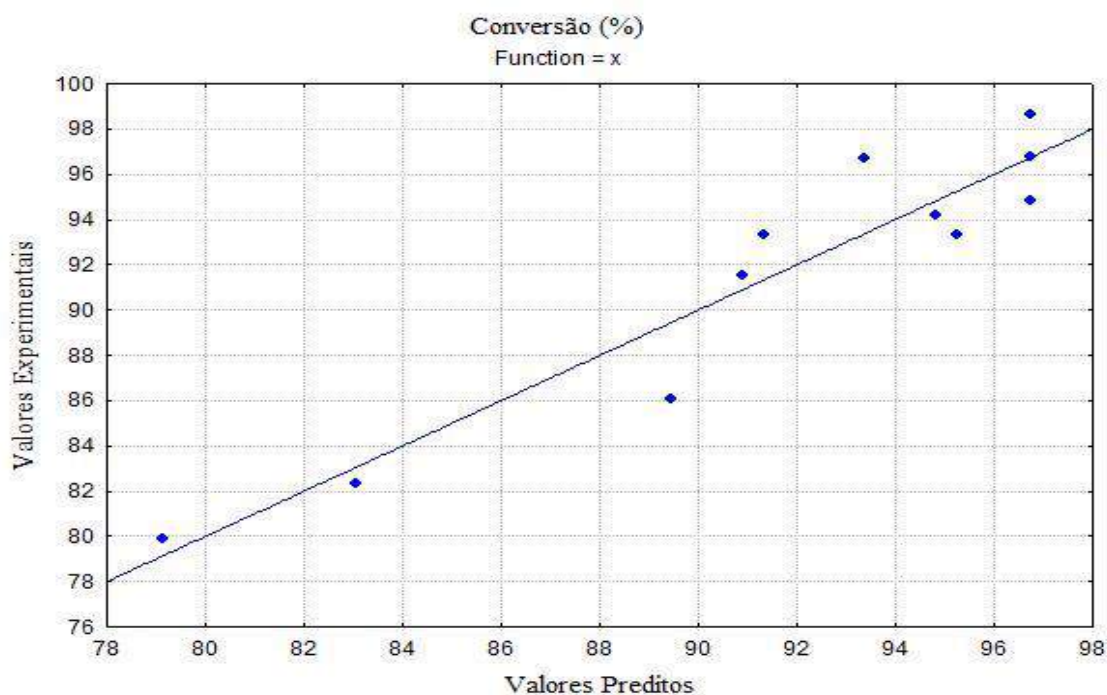


Figura 99 - Valores obtidos experimentalmente versus valores preditos pelo modelo para a conversão.

8.3.3 Análise da Microestrutura

A Tabela 64 mostra as características microestruturais dos polibutadienos produzidos. Como pode ser visto, os teores de *cis* do polibutadieno produzido não mudaram significativamente, como normalmente é relatado na literatura. Isto significa que as taxas das reações de isomerização são aproximadamente proporcionais às taxas de propagação da cadeia, de modo que os teores de *cis* do polímero são aproximadamente constantes para os catalisadores NdV analisados. Apesar disso, os dados obtidos mostram pela primeira vez que tanto os efeitos de temperatura como de envelhecimento podem exercer efeitos estatisticamente significativos nos teores de *cis* na matriz polimérica, conforme mostrado na Equação 10 e na Tabela 64. Particularmente, quando os catalisadores foram envelhecidos, os teores de *cis* do polibutadieno pareceram mudar e ser mais sensíveis às condições de reação (como descrito pelo parâmetro b_{13} na Equação 10 e na Tabela 64). Isto pode ser atribuído à modificação dos centros ativos dos catalisadores e à formação de centros instáveis, como abordado na literatura (FRIEBE et al., 2004a; FRIEBE; NUYKEN; OBRECHT, 2006b; KWAG, 2002; PIRES et al., 2014c; ROCHA; COUTINHO; SOARES, 2009). Entre muitas outras possíveis causas, o

envelhecimento pode levar à alquilação adicional de sítios Nd e à formação de ligações Nd-C extra, que são mais sensíveis às variações de temperatura, explicando por que o envelhecimento pode tornar o desempenho do catalisador mais sensível à variação da operação condições (KWAG, 2002; OEHME et al., 1996; PIRES et al., 2014c). Estudos anteriores relataram *cis* de 98% na temperatura de reação de 70 °C para vários tempos de envelhecimento (MELLO; COUTINHO, 2008a) corroborando a estereorregularidade dos polibutadienos produzidos no presente estudo sob condição similar.

Tabela 64 - Estereorregularidade dos polibutadienos produzidos sob diferentes condições.

| T_{envelhecimento} (dias) | t_{Reação} (min) | T_{reação} (°C) | 1,4-<i>cis</i> (%) | 1,4-<i>trans</i> (%) | Vinil (%) |
|--|---|--|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| 0 | 40 | 60 | 97,1 | 2,8 | 0,1 |
| 0 | 120 | 60 | 97,1 | 2,4 | 0,1 |
| 0 | 40 | 80 | 97,1 | 2,8 | 0,1 |
| 0 | 120 | 80 | 97,2 | 2,7 | 0,1 |
| 30 | 80 | 70 | 98,57 ± 0,05 | 1,6 ± 0,02 | 0,3 ± 0,05 |
| 60 | 40 | 60 | 98,39 | 1,43 | 0,18 |
| 60 | 120 | 60 | 98,40 | 1,43 | 0,17 |
| 60 | 40 | 80 | 97,45 | 2,24 | 0,31 |
| 60 | 120 | 80 | 97,51 | 2,28 | 0,21 |

Considerando os valores de *cis* dos polímeros, obteve-se o seguinte modelo com correlação R = 0.99:

Equação 10

$$(\%) \text{ cis} = a_0 + a_3 \times Z_3 + b_{13} \times Z_1 \times Z_3 + c \times Z^2$$

A Tabela 65 apresenta os parametros obtidos pelo modelo, os erros padrão e o nível de confiança.

Tabela 65- Valores dos parâmetros estimados para o modelo empírico de teores de cis.

| N=11 | a_0 | a_3 | b_{13} | c |
|---------------------------|-------|-------|----------|-------|
| Parametro Estimado | 98,60 | -0,21 | -0,24 | -1,03 |
| Erro Padrão | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,03 |
| p-level (%) | 100 | 100 | 100 | 100 |

Como pode ser visto na tabela acima, o aumento da temperatura de reação leva à diminuição de cis da resina (a_3), indicando que os defeitos microestruturais são mais prováveis a altas temperaturas, como é usual na maioria dos sistemas de polimerização. Além disso, o envelhecimento afeta o efeito de temperatura (b_{13}), tornando o catalisador mais sensível à temperatura de reação após o envelhecimento. Finalmente, pode-se esperar a ocorrência de um teor máximo de cis alcançável (c) de 98,6% em torno do valor de temperatura central de 70 °C. A Figura 5 ilustra o desempenho do modelo empírico proposto, reforçando o significado da análise proposta.

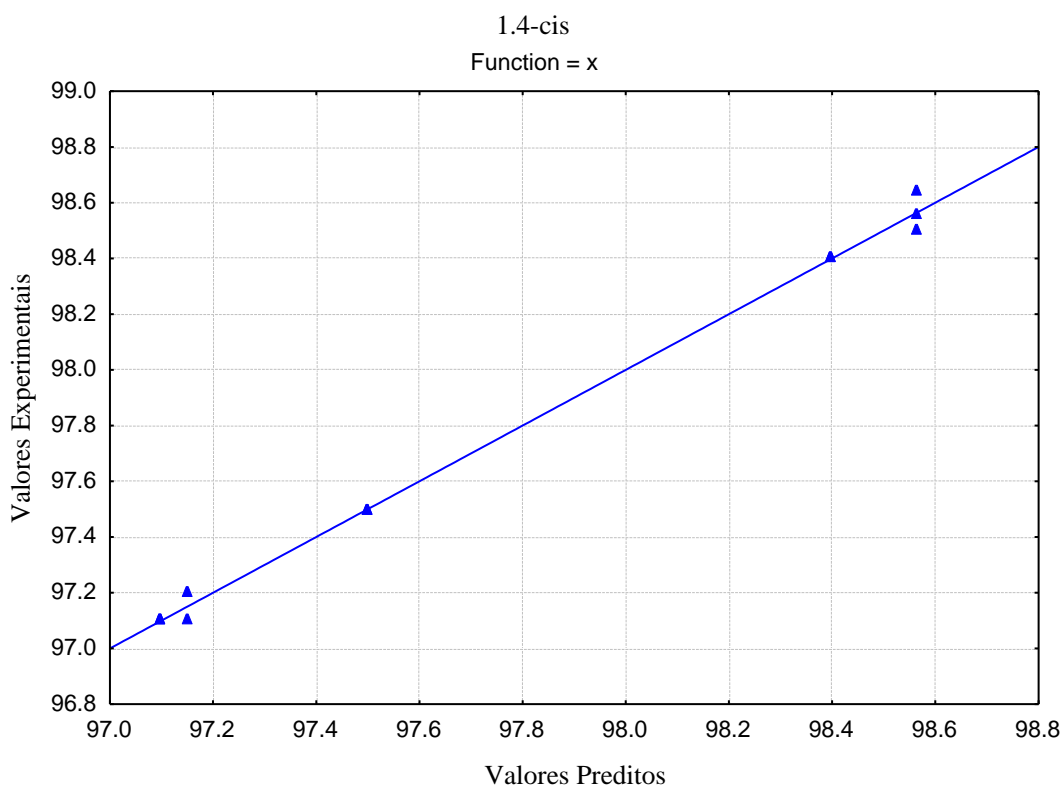


Figura 100- Valores experimentais versus valores preditos para os teores de cis. Análise da Distribuição de Massas Molares

A Tabela 66 apresenta os valores das massas molares médias dos polibutadienos obtidos, indicando que todos os parâmetros do processo analisados afetam as distribuições da

massa molar dos polibutadienos resultantes. Além disso, os dados obtidos mostram pela primeira vez a existência de importantes efeitos sinérgicos tanto da temperatura de reação quanto do envelhecimento do catalisador nas distribuições de peso massa molar final das resinas poliméricas. Por exemplo, os valores de M_n tendem a aumentar com o envelhecimento do catalisador, embora os valores de M_w apresentem um comportamento muito mais complexo, dependendo da temperatura de reação, do tempo de reação e do envelhecimento do catalisador. Deve ser dada especial atenção aos valores de índice de polidispersão obtidos, que eram próximos de dois (e até inferiores a 2), apesar das mudanças de temperatura observadas durante o curso da reação, o que geralmente leva ao alargamento das distribuições de peso molecular das polimerizações de adição controladas por mecanismos de transferência de cadeia (ENRÍQUEZ-MEDRANO, F. J.; LÓPEZ, L. A. V.; SANTIAGO-RODRÍGUEZ, Y. A. DE.; CORRAL, F. S.; CABALLERO, H. S.; QUINTANILLA, M. L. L.; LEÓN-GÓMEZ, 2015; FRIEBE et al., 2002a; KWAG, 2010; OEHME et al., 1996; PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004b; SINGH et al., 2012; TRACHT; KLOPPENBURG, 2007). Isto sugere que ocorre uma reação de caráter vivo parcial (pseudo-living) da polimerização analisada, como abordado na literatura (BONNET *et al.*, 2005; ; KWAG; LEE; KIM, 2001; TRACHT; KLOPPENBURG, 2007; WILSON; JENKINS, 1992).

Como já discutido na literatura (MELLO et al., 2006, 2007; MELLO; COUTINHO, 2008a; OEHME et al., 1996) o envelhecimento do catalisador pode causar a redução do número de sítios ativos, favorecendo a formação de polibutadienos com massas molares médias maiores, como observado para os valores de M_n na Tabela 66. No entanto, a análise quantitativa dos dados M_w disponíveis, mostra que o parâmetro de reação mais significativo é o tempo de reação, como mostrado na Equação 11 e na Tabela 67. É importante observar que a Equação 11 leva a um coeficiente de correlação relativamente baixo ($R = 0,82$), conforme mostrado na Figura 101. Como a Tabela 66 mostra claramente, isto não se deveu ao ruído experimental, uma vez que a reprodutibilidade experimental pode ser considerada como muito boa, conforme ilustrado pelos intervalos de confiança dos dados obtidos no ponto central. De fato, o baixo coeficiente de correlação do modelo proposto foi devido ao pequeno número de parâmetros analisados e aos efeitos não-lineares complexos introduzidos pelas variáveis do processo analisadas.

Tabela 66 - Massas molares médias dos polibutadienos produzidos sob diferentes condições.

| T_{envelhecimento} (dias) | t_{Reação} (min) | T_{reação} (°C) | M_n (10³ g/gmol) | M_w (10³ g/gmol) | IP |
|--|---|--|--|--|-----------|
| 0 | 40 | 60 | 31 | 78 | 2,5 |
| 0 | 120 | 60 | 159 | 558 | 3,5 |
| 0 | 40 | 80 | 60 | 183 | 3,0 |
| 0 | 120 | 80 | 165 | 363 | 2,2 |
| 30 | 80 | 70 | 178 ± 4 | 324 ± 10 | 1,8 ± 0,1 |
| 60 | 40 | 60 | 81 | 149 | 1,8 |
| 60 | 120 | 60 | 205 | 341 | 1,7 |
| 60 | 40 | 80 | 49 | 113 | 2,3 |
| 60 | 120 | 80 | 334 | 814 | 2,4 |

O aumento do número de parâmetros do modelo pode levar a maiores valores de correlação, mas a modelos de parâmetros que não foram estatisticamente significativos, tornando inadequada a interpretação quantitativa dos parâmetros do modelo obtidos.

Equação 11

$$M_w = a_0 + a_2 \times Z_2$$

Tabela 67 - Valores dos parâmetros estimados pelo modelo epírico para Mw.

| N=11 | a_0 | a_2 |
|---------------------------|-------|-------|
| Parametro estimado | 318 | 202 |
| Erro padrão | 44 | 50 |
| p-level (%) | 100 | 100 |

Quando se avalia a Figura 96 e a Tabela 62, torna-se possível observar que as conversões dos monômeros foram muito altas em todas as experiências, já que os tempos de reação foram sempre superiores a 40 min. Apesar disso, as massas molares médias das borrachas produzidas continuaram a aumentar significativamente ao longo do tempo, como mostrado na Tabela 66 para os experimentos realizados a temperaturas de reação semelhantes e tempos de envelhecimento do catalisador, o que não pode ser explicado apenas em termos do caráter vivo do catalisador, tendo em conta as baixas quantidades de monômero disponível e os índices de polidispersão relativamente grandes. Esse raciocínio permite concluir que a reincorporação da cadeia (e reticulação) provavelmente ocorre durante o curso da reação. Este importante efeito do tempo de reação na distribuição de massas molares de polibutadienos produzidos com catalisadores de VNd não foi discutido antes com a ajuda de planejamentos experimentais estatísticos.

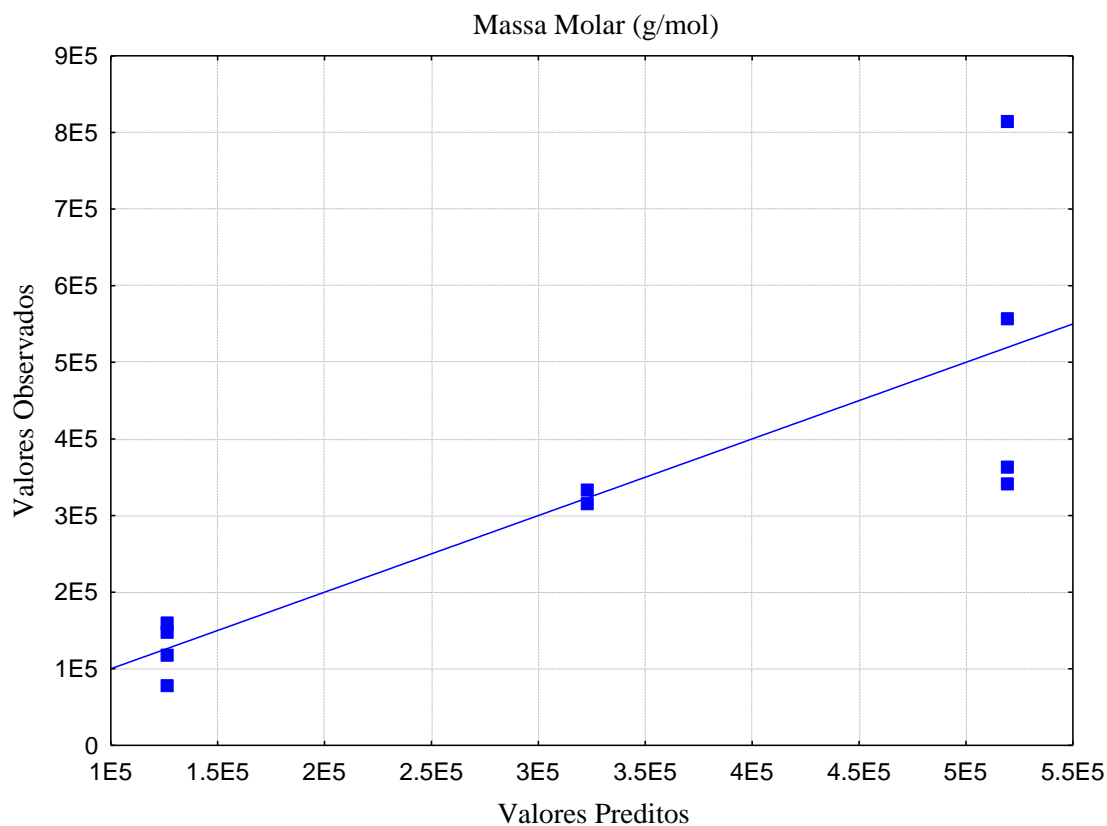


Figura 101- Valores de massas molar (Mw) experimental versus preditas.

A Figura 102 mostra as massas molares e os índices de polidispersão obtidos em diferentes temperaturas de reação e tempos de envelhecimento do catalisador durante tempos de reação de 40 min. Como pode ser visto, as tendências foram diferentes para os catalisadores jovens e envelhecidos, indicando a modificação dos centros ativos após o envelhecimento (MELLO et al., 2006; MELLO; COUTINHO, 2008a; OEHME et al., 1996). Ainda mais interessante, quando são considerados massas molares e índices de polidispersão obtidos a diferentes temperaturas de reação e tempos de envelhecimento do catalisador para tempos de reação de 120 min, como mostrado na Figura 103, o comportamento inverso pode ser observado para os valores de M_w . Isso pode indicar que cadeias mais curtas podem sofrer reações de reincorporação de cadeia com mais facilidade (como também é mostrado em outros sistemas de polimerização (BRANDÃO et al., 2017a, 2017b)) ou que as modificações no local do catalisador que favorecem a ocorrência de reações de reincorporação da cadeia também favorecem a ocorrência de reações de transferência de cadeia e a formação de cadeias lineares mais curtas (o que aparentemente não foi discutido na literatura). Apesar disso, deve ficar claro que tanto os catalisadores jovens quanto os envelhecidos podem promover a reincorporação da cadeia, levando a um aumento significativo das massas molares médias após o consumo quase completo de monômeros. Com base no raciocínio proposto, a propagação de monômeros e as reações de transferência de cadeia controlam a evolução das distribuições de peso molecular quando as conversões de monômeros são baixas, enquanto as reações de reincorporação da cadeia controlam a evolução das distribuições de pesos moleculares quando as conversões dos monômeros são suficientemente altas.

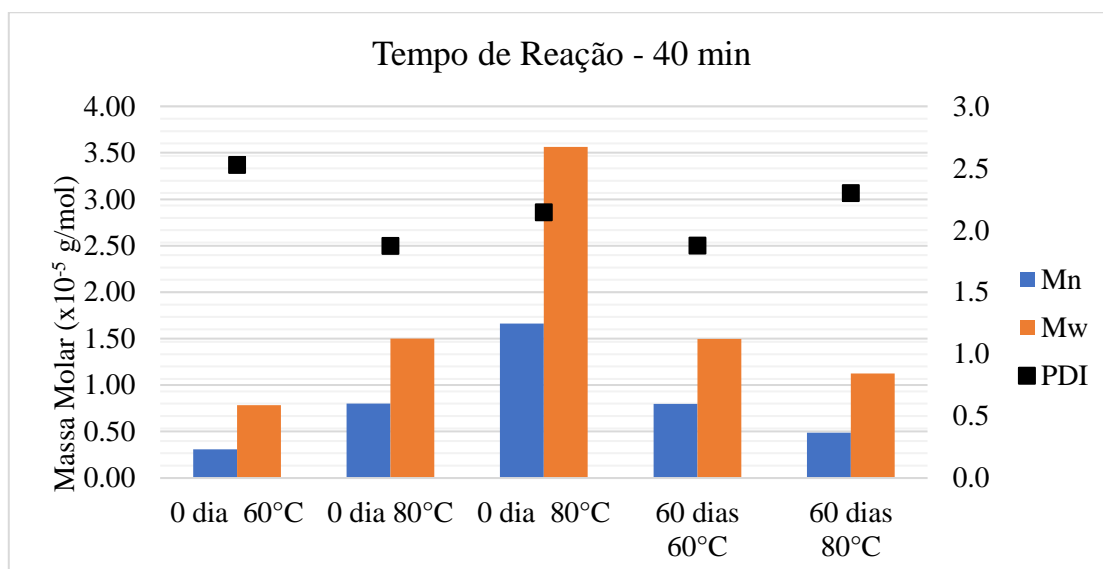


Figura 102- Efeitos do envelhecimento catalítico e da temperatura nas massas molares médias para o tempo reacional de 40 min.

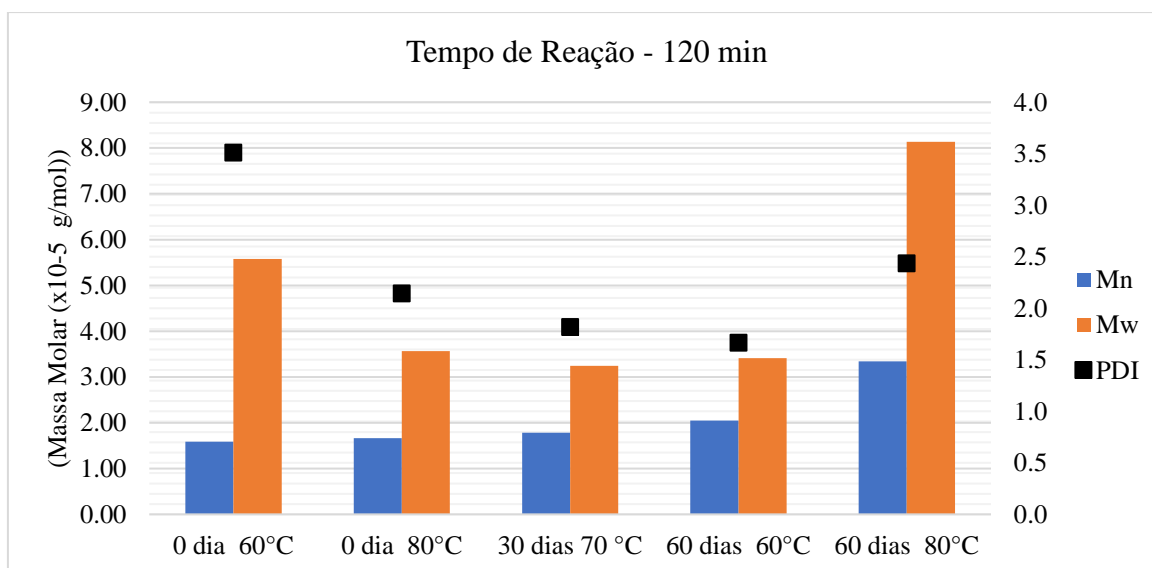


Figura 103 - Efeitos do envelhecimento catalítico e da temperatura nas massas molares medias para o tempo reacional de 120 min.

A Figura 104 e a Figura 105 mostram as distribuições de massa molares das resinas de polibutadieno obtidas. É possível observar que os catalisadores jovens tendem a produzir distribuições de massa molar mais amplas e modos múltiplos, confirmando indiretamente a existência de múltiplos centros ativos no catalisadores e a modificação destes centros ativos após o envelhecimento do catalisador, especialmente na faixa de

pesos moleculares baixos. Estas figuras também confirmam o deslocamento das distribuições de pesos moleculares para pesos moleculares maiores durante o curso da polimerização, com consumo significativo das moléculas de massas molares mais baixas após a conclusão do consumo de monômeros, confirmando indiretamente a reincorporação da cadeia preferencial da moléculas mais curtas em altas conversões de monômeros. A reincorporação preferencial de cadeias mais curtas pode eventualmente remover o caráter multimodal característico da massa molar do material polimérico produzido na fase inicial da polimerização. É muito importante observar que os trabalhos anteriores realizados na faixa de temperatura de 50 a 70 ° C também relataram a produção de polibutadieno com distribuições de massa molar bimodal e redução do caráter bimodal com o aumento da temperatura de reação (PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004b).

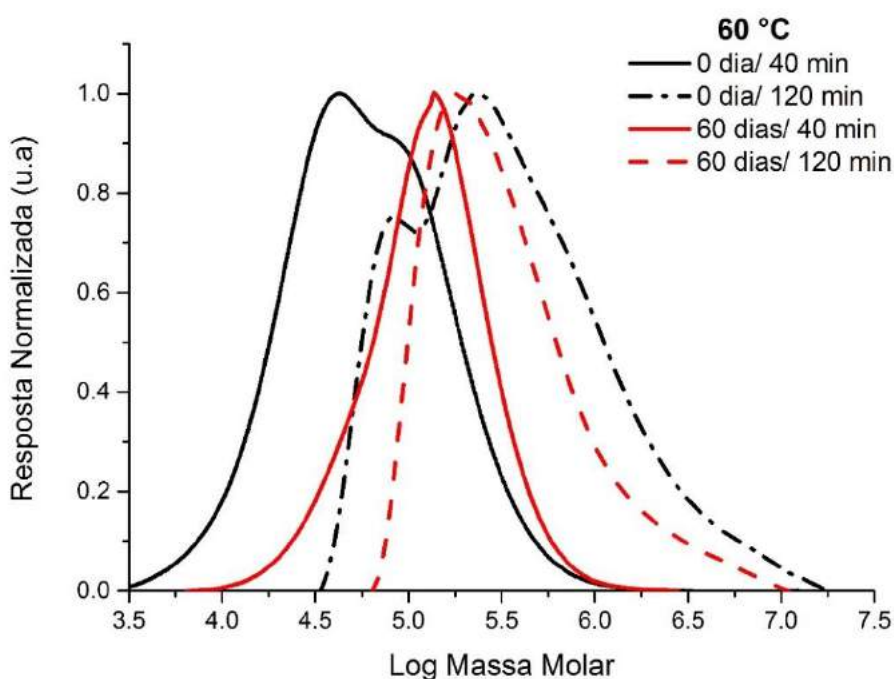


Figura 104 - Distribuição de massas molares dos polibutadienos produzidos a 60°C.

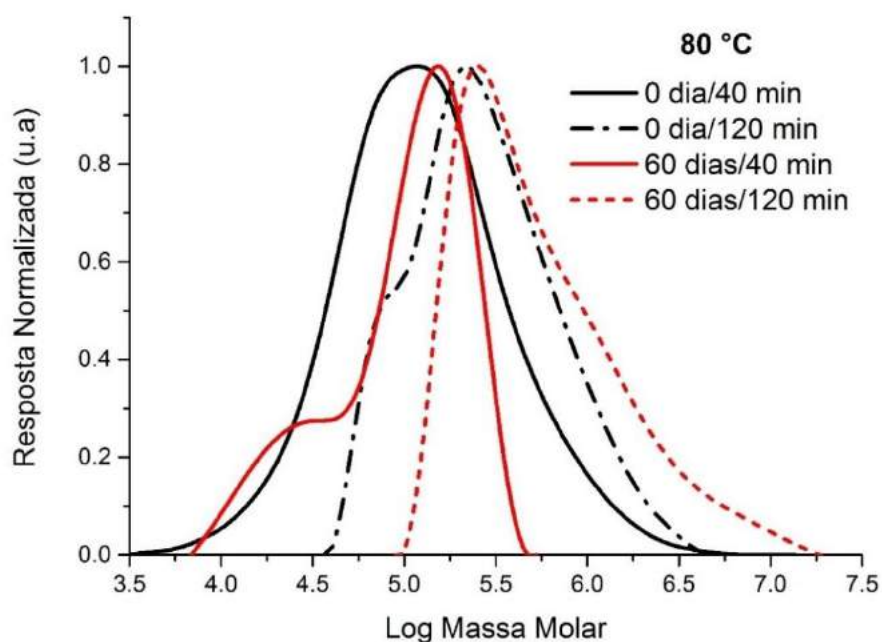


Figura 105 - Distribuição das massas molares dos polibutadienos produzidos à 80°C.

A Figura 106 mostra as distribuições das massas molares dos polímeros produzidos após 80 minutos de reação, quando as reações de reincorporação da corrente controlam as massas molares. Como pode ser visto, os catalisadores envelhecidos tendem a produzir polibutadienos com distribuições de massa molar monomodal monomodais e mais estreitas, reforçando o efeito do envelhecimento na distribuição dos sítios ativos nos catalisadores à base de VNd. Além disso, o aumento da temperatura desloca o pico da distribuição para a direita, mostrando que a temperatura de reação exerce um efeito positivo nas taxas de reações de reincorporação da cadeia.

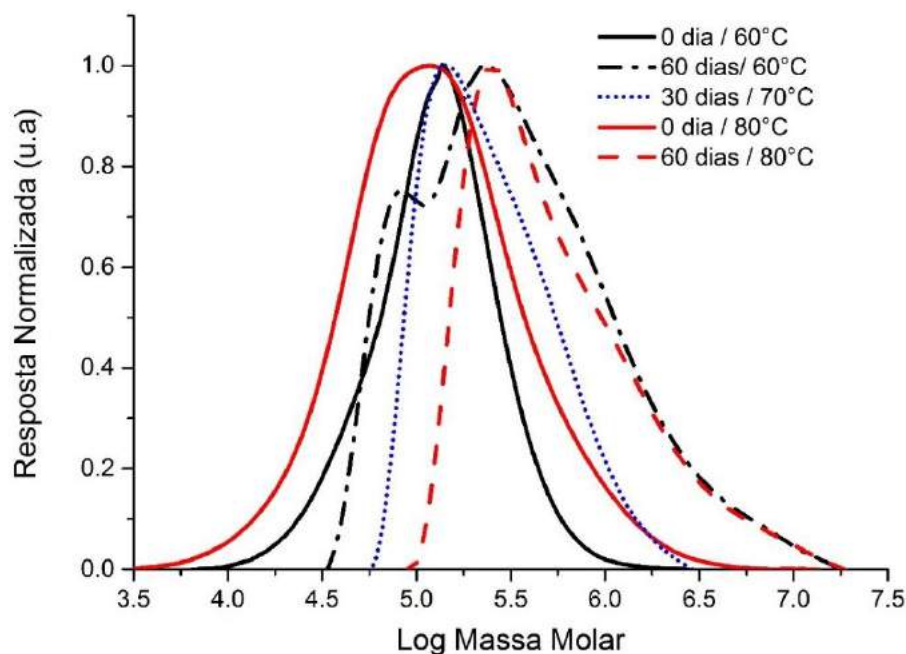


Figura 106 - Distribuição da massa molar do polibutadieno produzido com tempos de reação superiores a 80 min.

8.4 Comentários

O Sistema catalítico VNd/DIBAH/CTB foi utilizado para realizar polimerizações em solução de 1,3-butadieno. Os catalisadores foram sintetizados e envelhecidos a 5 ° C durante intervalos de tempo que variaram entre 0 a 60 dias, enquanto as reações foram realizadas no intervalo de temperatura de 60 a 80 ° C durante 40 a 120 min. Demonstrou-se que o teor de isômeros do produto final é sensível ao envelhecimento e à modificação da temperatura de reação na faixa analisada, com efeitos sinérgicos que tornam os catalisadores envelhecidos mais sensíveis às variações de temperatura do que os catalisadores jovens. Além disso, os catalisadores envelhecidos permitiram a produção de polibutadienos com altas massas molares e rendimentos mais elevados. Particularmente, mostrou-se que as reações de reincorporação da cadeia ocorrem quando a reação alcança conversões de monômeros e que as cadeias curtas provavelmente sofrem reincorporação. Como consequência, as distribuições de massas molares multimodais características de polibutadienos produzidos com catalisadores de neodímio tendem a se tornar monomodais ao longo das polimerizações. Finalmente, mostrou-se que o aumento

de temperatura exerce um efeito positivo nas taxas de reincorporação da cadeia quando as conversões de monômeros são suficientemente elevadas.

9 ESTUDO DO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA MISTO DE Nd/Ti NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO

9.1 Objetivo Específico

O objetivo principal do presente capítulo é analisar e compreender os fenômenos associados ao catalisador misto de Nd/Ti na reação de polimerização do 1,3-butadieno, analisando a conversão, massa molar, isomeria e comportamento reológico do polibutadieno produzido.

9.2 Metodologia Reacional

Os materiais e métodos utilizados no presente capítulo foram os mesmos descritos na seção 5.2.

Para analisar o desempenho dos catalisadores mistos, foi realizado um planejamento experimental a três níveis com repetição no ponto central para duas variáveis: % Ti = X_1 e para Temperatura = X_2 . Os valores de Z_1 e Z_2 foram calculados com a Equação 12 para normalização das variáveis.

Os valores máximos e mínimos utilizados e usados para o cálculo de Z_n (em que $n = 1$ e 2) foram:

- X_1 – temperatura de reação, em que $X_{1\min} = 60$ °C e $X_{1\max} = 80$ °C.
- X_2 – teor de Ti, em que $X_{2\min} = 5\%$ Ti e $X_{2\max} = 25\%$ Ti.

Equação 12

$$Zn = \frac{(Xn - 5) - \left(\frac{Xn_{m\acute{a}x} - 5}{2} - \frac{Xn_{m\acute{i}n} - 5}{2} \right)}{\left(\frac{Xn_{m\acute{a}x} - 5}{2} - \frac{Xn_{m\acute{i}n} - 5}{2} \right)}$$

Tabela 68- Planejamento Experimental para catalisadores mistos de Nd-Ti

| Z ₁ (T) | Z ₂ (% Ti) | N ^o experimentos |
|--------------------|-----------------------|-----------------------------|
| +1 | -1 | 1 |
| +1 | 0 | 1 |
| +1 | +1 | 1 |
| 0 | -1 | 1 |
| 0 | 0 | 3 |
| 0 | +1 | 1 |
| -1 | -1 | 1 |
| -1 | 0 | 1 |
| -1 | +1 | 1 |

9.3 Resultados e Discussão

Nesta seção são comparados os comportamentos reacionais e de propriedades de polibutadienos produzidos com os catalisadores padrão (0% de Ti) e envelhecimento de 1 dia. É essencial salientar que a reação com catalisador padrão ocorreu com adição de DIBAH incremental para controle de massa molar, algo que não foi feito nas reações com catalisadores mistos, visto que nas primeiras polimerizações foram obtidos polibutadienos de baixíssima massa molar, de difícil coagulação e manipulação, já que o material era pegajoso, impossibilitando até mesmo a averiguação do rendimento.

9.3.1 Análise de Conversão, Taxas e Máximos

Para as reações apresentadas a seguir, foram utilizados catalisadores com tempo de envelhecimento de 1 dia. Na Tabela 69 são apresentados os valores de temperaturas

reacionais, os valores de máxima de reação, tempo em que os valores de máximas temperaturas ocorrem e os valores de conversão, de acordo com o catalisador utilizado.

Tabela 69 - Conversão, taxas e máximos de temperatura de reação e tempo de ocorrência dos máximos nas polimerizações do 1,3-butadieno na presença de diferentes teores de Ti no catalisador misto de Nd/Ti.

| % Ti (molar) | % Nd (molar) | Temperatura (°C) | Temperatura | | |
|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------|------------------------|--------------|
| | | | T _{máx} (°C) | t _{máx} (min) | Conversão(%) |
| 25 | 75 | 60 | 67,6 | 40 | 86,1 |
| 25 | 75 | 70 | 74,2 | 30 | 91,3 |
| 25 | 75 | 80 | 86,1 | 20 | 92,6 |
| 15 | 85 | 60 | 66,6 | 40 | 92,3 |
| 15 | 85 | 70 | 78,3 | 25 | 96,8 |
| 15 | 85 | 80 | 89,7 | 16 | 96,4 |
| 5 | 95 | 60 | 69,4 | 30 | 91,3 |
| 5 | 95 | 70 | 75,9 | 30 | 83,8 |
| 5 | 95 | 80 | 93,2 | 15 | 53,9 |
| 0 | 100 | 60 | 67,3 | 25 | 86,1 |
| 0 | 100 | 70 | 80,8 | 19 | >97 |
| 0 | 100 | 80 | 87,6 | 15 | 91,4 |

Observação: na reação, a quantidade de catalisador adicionado foi de forma a manter a quantidade de metal (Nd + Ti) igual a 1mmol/100g de BD.

É possível verificar que, em relação ao rendimento, os catalisadores mistos com teores de 15 e 25 % de Ti apresentaram rendimentos similares aos do catalisador padrão, um sistema mais estável e com rendimentos melhores, quando a reação é submetida à temperatura de 80 °C. Isso parece indicar que não houve prejuízo significativo com o uso do TiCl₄ como doador de cloro, sugerindo a participação ativa do composto no complexo Sistema de reações que leva à formação do catalisador. O catalisador contendo 5% de Ti obteve o melhor rendimento na condição de menor temperatura (60 °C), sofrendo uma queda drástica com a elevação da mesma.

A melhor forma para avaliar a conversão é por meio da avaliação dos parâmetros reacionais levando em consideração o planejamento experimental proposto. A partir dos

resultados obtidos experimentalmente, foi possível a obtenção de um modelo empírico. (MILLIKEM, GEORGE A.; JOHNSON, 1992; SCHWAAB, M.; PINTO, 2007, 2011) A Equação 13 é o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, com nível de confiança de 95% e um coeficiente de correlação (R) de 0.87. Na Tabela 70, são apresentados os valores dos parâmetros estudados.

Equação 13

$$X = a_0 + a_1 \times Z_1 + b_{12} \times Z_1 \times Z_2 + c_1 \times Z_1^2$$

Tabela 70 - Parâmetros estimados à partir do modelo para a conversão do monômero.

| | a_0 | a_1 | b_{12} | c_1 |
|---------------------------|---------|---------|----------|--------|
| Parâmetro estimado | 94,1 | 13,7 | -43,9 | -43,9 |
| Erro Padrão | 3,1 | 5,8 | 14,1 | 17,1 |
| p-level | 0,00000 | 0,04918 | 0,0169 | 0,0369 |

Onde a_1 mostra a influência positiva que a temperatura tem sobre a conversão. O valor de b_{12} mostra a interação não linear entre os parâmetros temperatura e teor de Ti, indicando que o efeito de Ti muda com o aumento da temperatura. Finalmente a variável c_1 indica a existência de um comportamento quadrático da temperatura indicando a presença de um ponto máximo.

De acordo com o modelo proposto, o parâmetro de maior influência na conversão do monômero é a temperatura de reação, verificando sua influência no parâmetro principal, na variável de interação e no termo quadrático. Isto se deve ao fato que a temperatura afeta fortemente as taxas de reação e na distribuição dos sítios ativos do catalisador como já foi reportado pela literatura (OEHME *et al.*, 1996; PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004a).

A Figura 107 exhibe os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo, mostrando que o modelo não é capaz de descrever o fenômeno observado com a precisão experimental, havendo outros efeitos não completamente capturados pelo modelo do processo. Apesar disso, a análise estatística é significativa. O modelo empírico proposto atesta efeito relevante do Ti na reação. Caso o $TiCl_4$ não interagisse

com o meio reacional, seria esperada a redução de conversão por conta da cloração menos eficiente do Nd, o que parece não ocorrer.

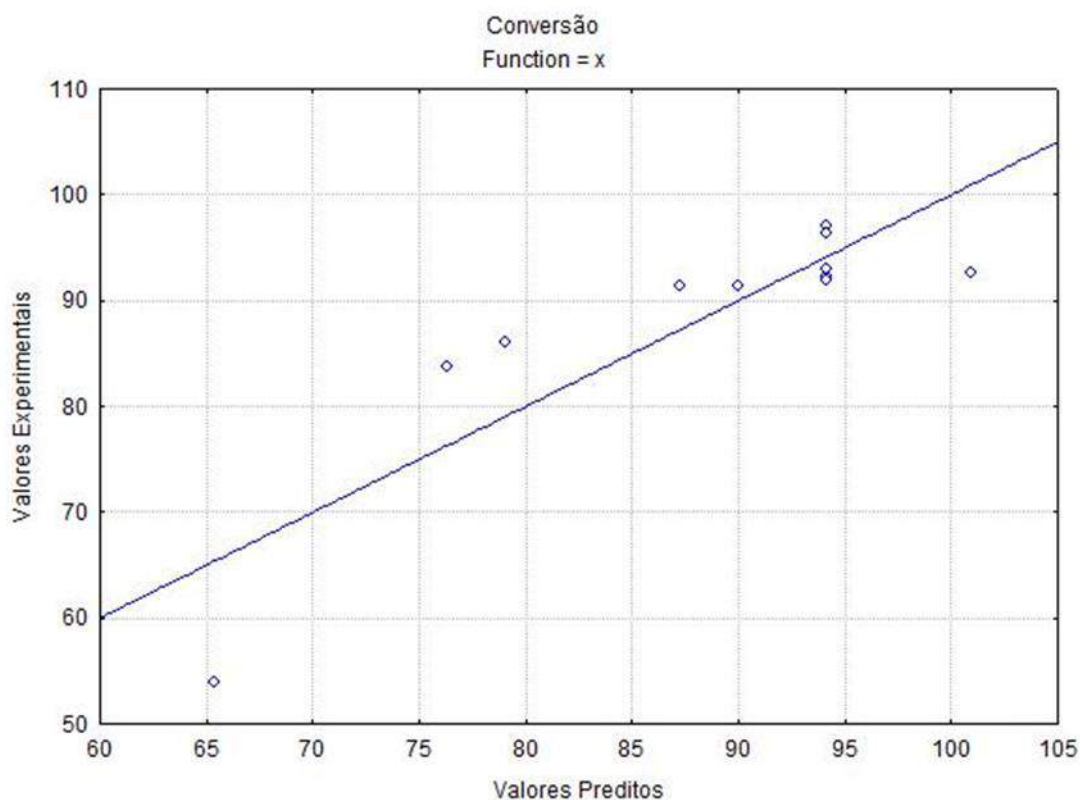


Figura 107- Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo empírico de conversão.

Nas reações em que o catalisador com teor de 5% de Ti foi utilizado, verificou-se pela inclinação da queda de pressão (Figura 108) que a taxa para 60 e 70 °C foram similares e menores, quando comparada à condição de 80 °C. Esse resultado corrobora o perfil de temperaturas exposto na Figura 109, já que na condição de 80 °C ocorreu maior elevação de temperatura em relação ao valor inicial da reação. O valor máximo de temperatura ocorreu no tempo de 15 min de reação metade do valor encontrado nas reações conduzidas a 60 e 70 °C.

Analisando o catalisador misto com 15% de Ti, o decaimento da pressão mostrado na Figura 110 indica que as reações que ocorreram a 70 e 80 °C apresentaram perfis similares e mostram-se mais ativos que na reação conduzida a 60 °C. Nota-se que o aumento do teor de Ti aproximou os perfis das condições de 70 e 80 °C, com valores de máximas temperaturas foram menores e os tempos de máximo de 15 min a 80°C, de 25 min a 70 °C e de 40 min a 60 °C, conforme mostra Figura 111.

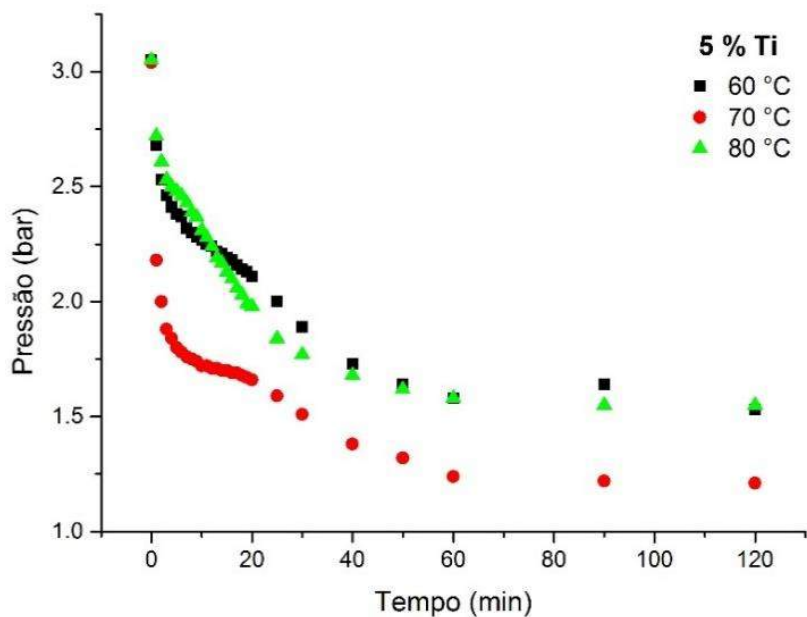


Figura 108 - Queda da pressão nas reações conduzidas com o catalisador misto com 5% Ti a diferentes temperaturas.

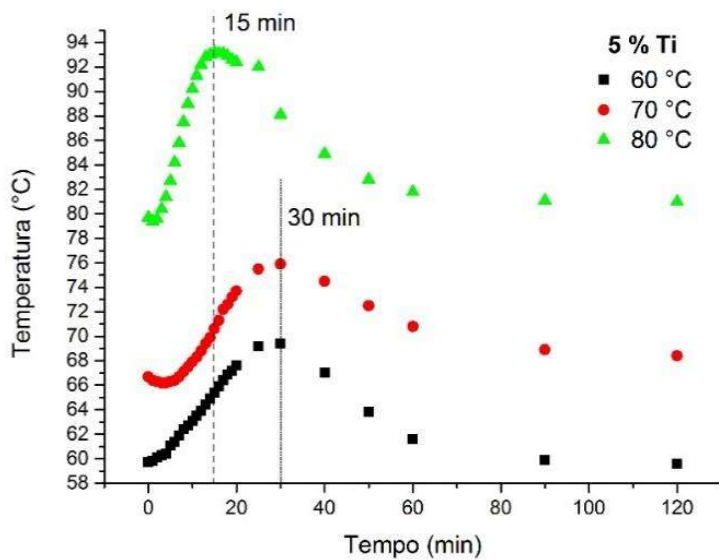


Figura 109 - Comportamento da temperatura de reação quando utilizado catalisador misto com 5% Ti a diferentes temperaturas iniciais.

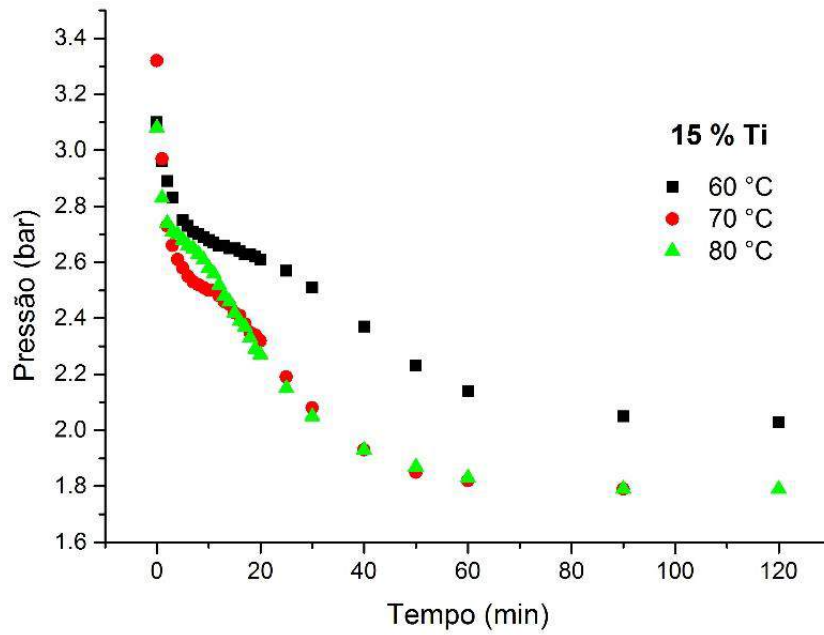


Figura 110 - Queda da pressão nas reações conduzidas com o catalisador misto com 15% Ti para diferentes temperaturas.

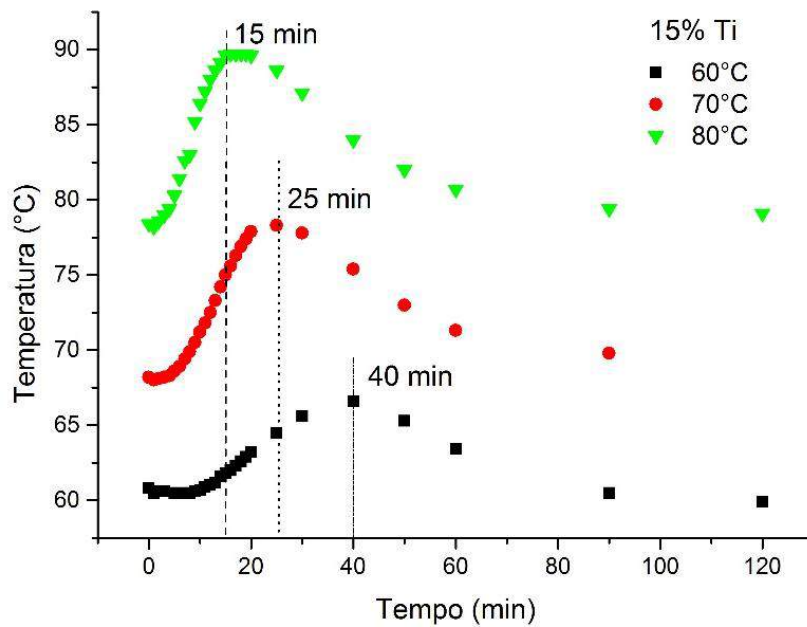


Figura 111 - Comportamento da temperatura da reação quando utilizado catalisador misto com 15% Ti a diferentes temperaturas iniciais.

Para as reações conduzidas com o catalisador misto com teor de 25% de Ti, os perfis para todas as temperaturas se assemelham, como mostrado na Figura 112. Um fato

interessante é que os valores de máxima temperatura decaíram e o tempo das máximas aumentaram, como apresentado na Figura 113. As Figura 112 e Figura 113 indicam que o aumento do teor de Ti provoca um deslocamento das curvas de pressão e temperatura no sentido de reações com taxas mais uniformes e constantes ao longo do tempo, havendo clara influência do Ti na evolução do sistema reacional. De acordo com a Tabela 70 anterior, os rendimentos e os valores de máxima temperatura, estão mais próximos aos valores do catalisador padrão, mas os tempos de máximas temperatura apresentaram valores maiores, indicando distribuição mais homogêniado calor de reação. Por isso é provável que as mudanças relacionadas às taxas e aos perfis de temperatura estejam relacionados com a modificação na coordenação do átomo de Nd e formação de novos sítios catalíticos. Esse efeito do Ti sobre o sistema catalítico ainda não foi reportado na literatura.

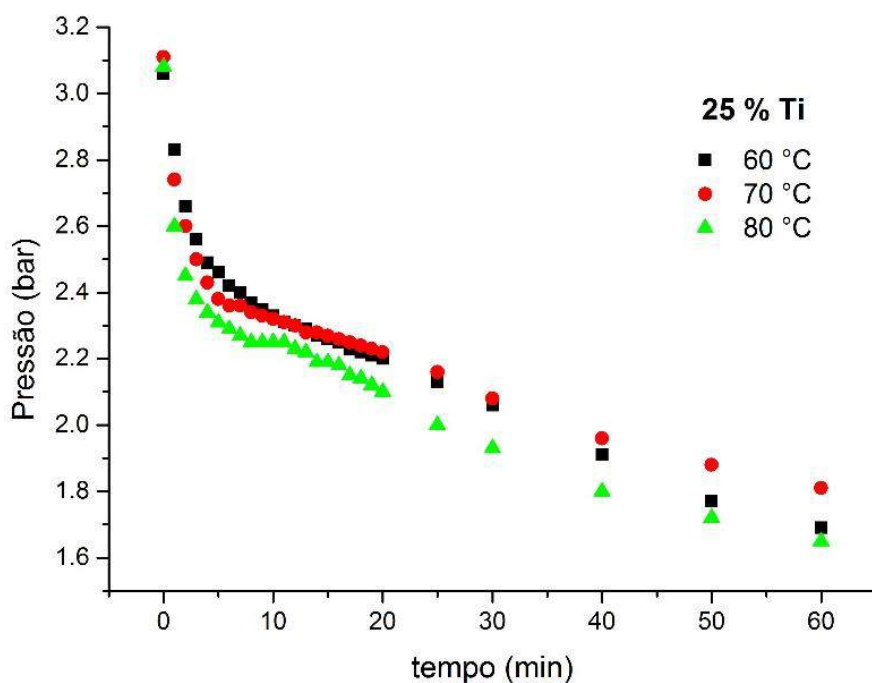


Figura 112 – Queda da pressão nas reações conduzidas como catalisador misto com 25% Ti a diferentes temperaturas.

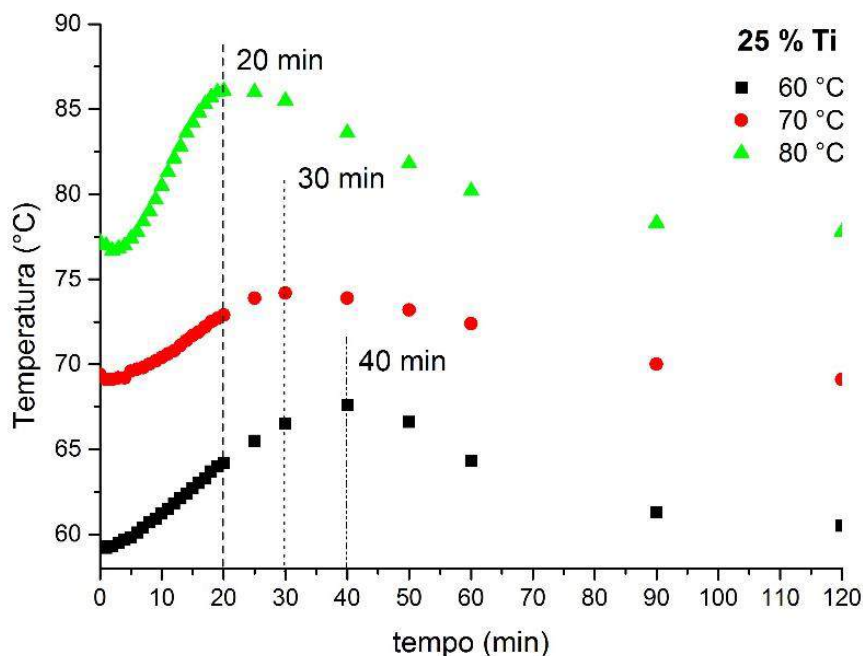


Figura 113 - Comportamento da temperatura de reação quando utilizado o catalisador misto com 25% Ti a diferentes temperaturas iniciais.

A Figura 114 e Figura 115 analisa a influência dos teores de Ti dos catalisadores mistos Nd-Ti na trajetória de pressão e temperaturas de reação. Segundo o decaimento da pressão (Figura 114), as taxas na condição de 60 °C para os teores de 5 e 25% de Ti (ou seja, mínimo e máximo teores de Ti) apresentaram comportamento semelhante. O catalisador com 15% Ti apresentou inclinação menor realçando o comportamento não linear apresentado anteriormente.

Nota-se na Figura 115 que realmente o sistema reacional foi menos ativo com o catalisador misto com 15% de Ti quando comparado aos catalisadores com 5% e 25% de Ti, resultando em menor variação de temperatura durante a reação e maior tempo para atingir os máximo.

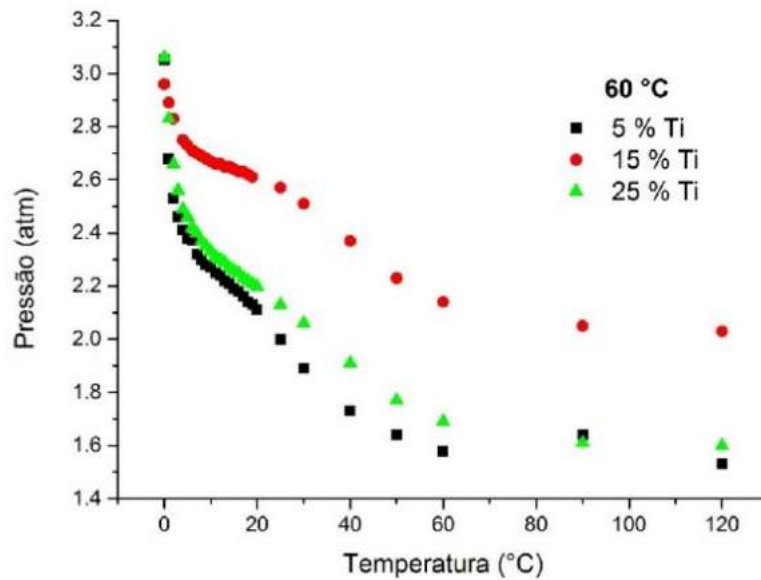


Figura 114 – Comparação de queda da pressão durante a reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti a 60°C.

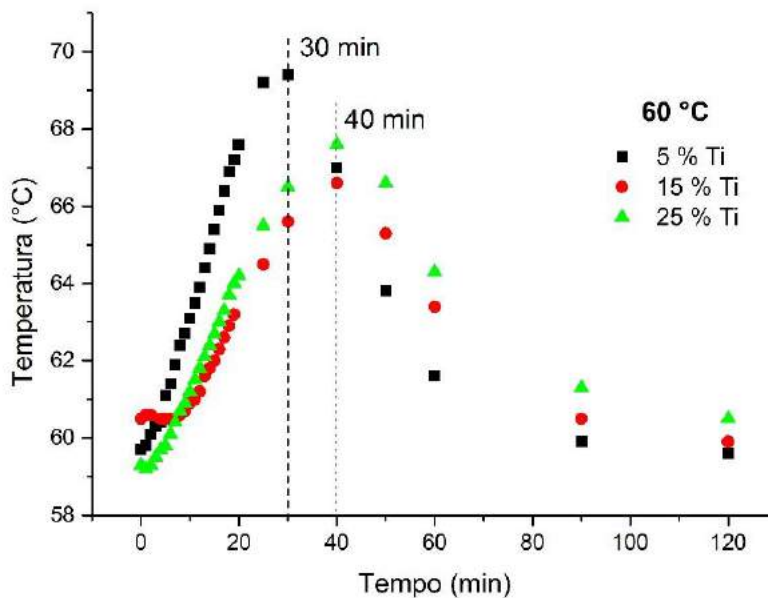


Figura 115 – Perfis da temperatura de reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti e iniciadas a 60°C.

Quando se eleva a temperatura, observa-se para catalisadores mistos de 15% e 25% de Ti perfis aproximados e menos ativos da queda de temperatura (Figura 116 e

Figura 117). Para o teor de 5% de Ti, observa-se maior variação de pressão, maior variação de temperatura e menor tempo para atingir a temperatura máxima. Esta elevação de temperatura, pode provavelmente ter desativado parcialmente o catalisador, explicando a redução do rendimento nesta condição, quando comparado aos demais catalisadores descritos na Tabela 69. Uma suposição para a redução da atividade catalítica observada para o catalisador misto com teor de 5% Ti pode estar associada à cloração menos efetiva e formação de centros ativos menos estáveis. Nesse caso, o aumento do teor de Ti pode ter aumentado a eficiência de cloração no meio reacional.

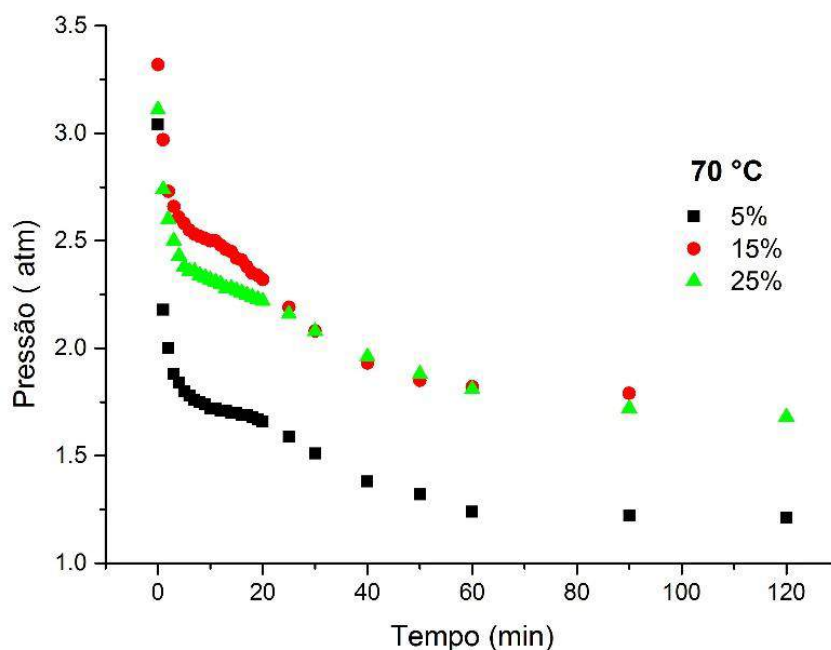


Figura 116 - Comparação da queda da pressão durante a reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti a 70 °C.

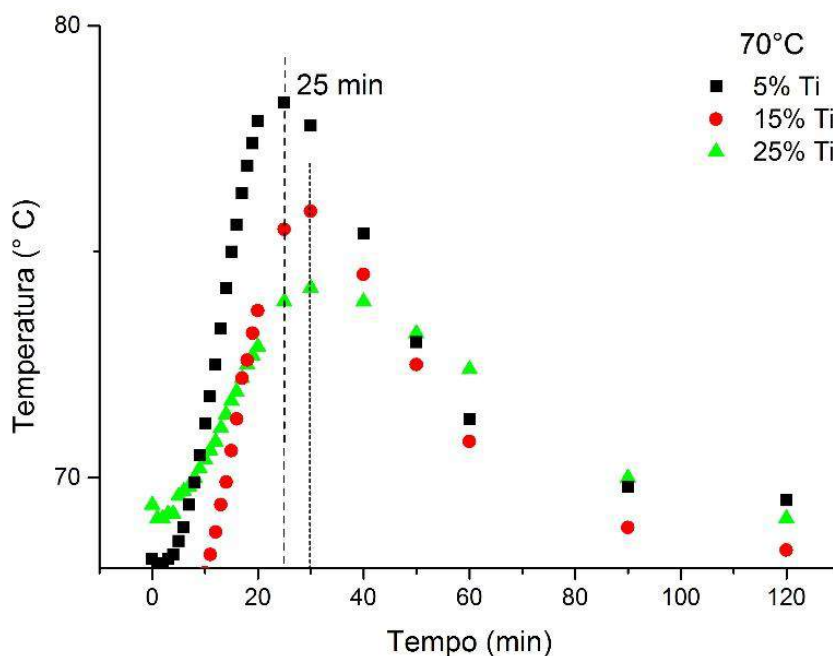


Figura 117 – Perfis da temperatura de reação utilizando catalisadores com diferentes teores de Ti e iniciadas a 70°C.

Na condição de 80 °C observam-se tendências similares às observadas embora menos intensas com a redução da conversão para catalisadores mistos com teores de 5% de Ti, como mostrado nas *Figura 118* e *Figura 119*. Como averiguado anteriormente, fica claro que o aumento do teor de Ti no catalisador de Nd proporciona melhor estabilidade térmica, principalmente em condições de maior temperatura, vistos os altos rendimentos obtidos nesta condição.

Com base no exposto, em relação ao rendimento e comportamento dos catalisadores durante a reação, observa-se para o teor de mínimo de Ti analisado (5%) que provavelmente a cloração não foi eficiente, gerando muito sítios instáveis que desativam quando ocorre a elevação da temperatura reduzindo a conversão. Para os teores de 15 e 25% de Ti, observa-se a melhora do comportamento em relação às variações da temperatura de reação, reduzindo as temperaturas máximas atingidas e mantendo conversões elevadas. Isto pode ser devido a mudanças de coordenação do Nd no sistema catalítico, como sugerem os estudos apresentados no Capítulo 4. A *Figura 118* e a *Figura 119* mostram o conjunto de dados obtidos como função dos teores de Ti do catalisador.

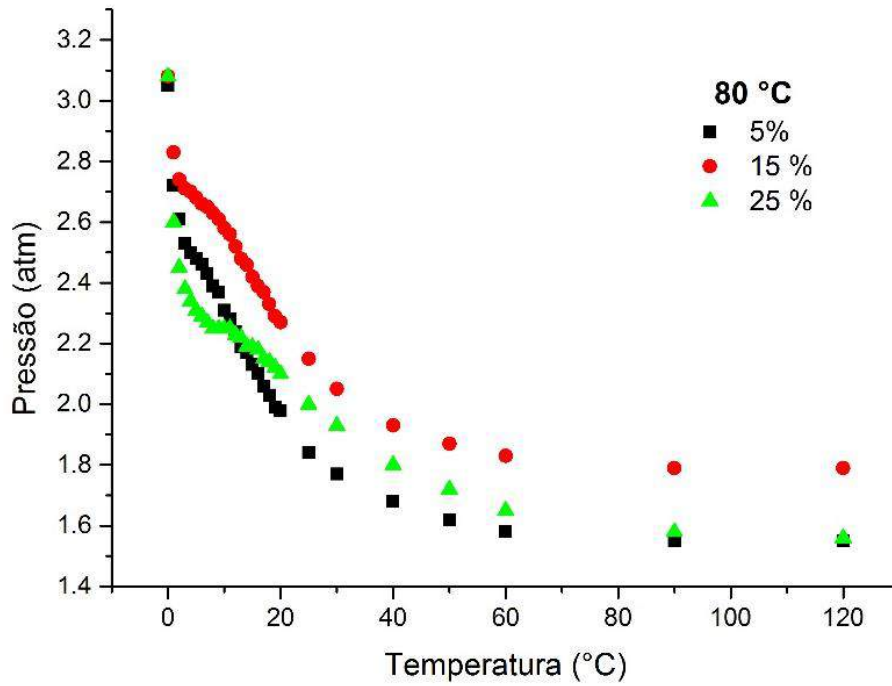


Figura 118 - Comparação do queda de pressão durante a reação utilizando catalisadores mistos com diferentes teores de Ti a 80 °C.

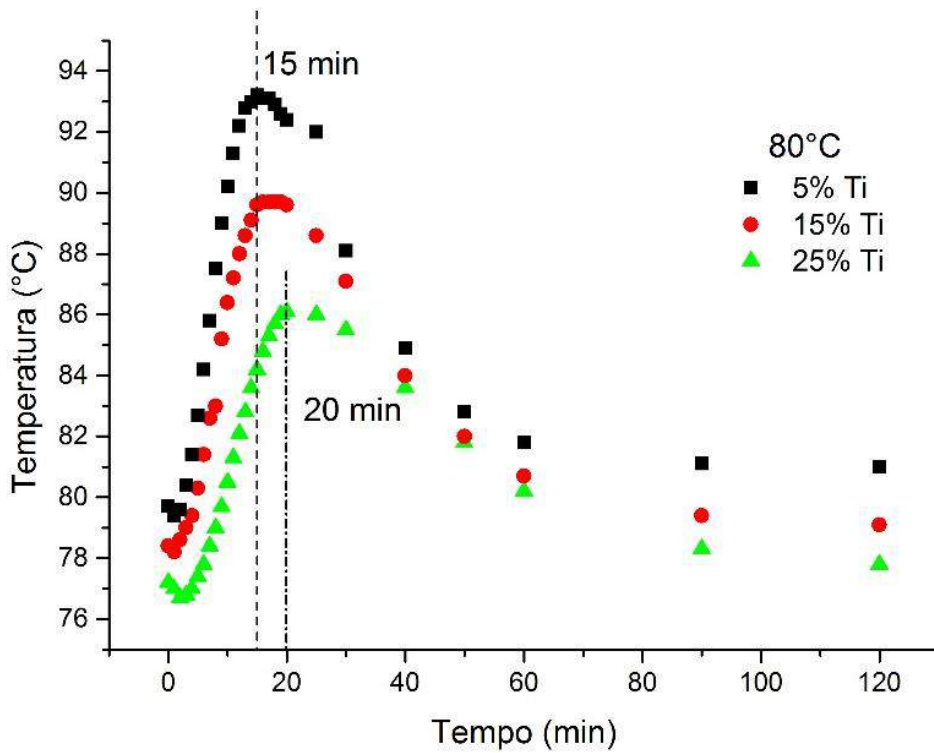


Figura 119 - perfil da temperatura durante a reação à 80°C utilizando catalisadores com diferentes teores de Ti.

9.3.2 Caracterização do Polibutadieno Produzido

As análises realizadas para caracterizar o polibutadieno produzido foram as técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC/SEC) para obter a distribuição das massas molares, as massas molares médias e do índice de polidispersão; FTIR (Infravermelho por Transformada de Fourier) para analisar a estereorregularidade e calcular os teores de isomeria 1,4-cis, 1,4-trans e vinila; reologia por RPA (Rubber Process Analysis), para caracterização reológica da borracha.

9.3.2.1 *Cromatografia de Permeação em Gel – GPC*

Os valores obtidos das massas molares para as diferentes temperaturas e teores de Ti são apresentados na Tabela 71, possibilitando averiguar a relação da massa molar com as demais. Esta análise é de suma importância, visto que variações de temperatura ocorrem durante a reação não são usualmente avaliadas e nem apresentadas na literatura, apesar de terem grande importância para o entendimento do comportamento industrial da reação e das propriedades do polibutadieno produzido comercialmente. As propriedades dos polibutadienos produzidos apresentaram comportamentos distintos para cada condição de temperatura e teor de Ti no catalisador misto.

Tabela 71 - Massas molares médias e índices de polidispersão dos polibutadienos produzidos a diferentes valores de temperatura e com catalisadores mistos com distintos teores de Ti.

| % Ti | % Nd | Temperatura | T_{Máx} | Mn | Mw | IP |
|----------------|----------------|--------------------|------------------------|-------------|--------------|-----------|
| (molar) | (molar) | (°C) | (°C) | | | |
| 25 | 75 | 60 | 67,6 | 212386 | 634741 | 3,0 |
| 25 | 75 | 70 | 74,2 | 111689 | 400823 | 3,6 |
| 25 | 75 | 80 | 86,1 | 277633 | 962929 | 3,5 |
| 15 | 85 | 60 | 66,6 | 370549 | 1819260 | 4,9 |
| 15 | 85 | 70 | 78,3 | 231244±9953 | 864656±11481 | 3,7±0,2 |
| 15 | 85 | 80 | 89,7 | 352459 | 1661400 | 4,7 |
| 5 | 95 | 60 | 69,4 | 199560 | 816540 | 4,0 |
| 5 | 95 | 70 | 75,9 | 186423 | 1134810 | 6,0 |

| | | | | | | |
|---|-----|----|------|--------|--------|-----|
| 5 | 95 | 80 | 93,2 | 74126 | 244363 | 3,3 |
| 0 | 100 | 60 | 67,3 | 159710 | 548909 | 3,4 |
| 0 | 100 | 70 | 80,8 | 184618 | 532573 | 2,9 |
| 0 | 100 | 80 | 87,6 | 166146 | 356281 | 2,1 |

Na Figura 123 são apresentados os valores de Mn nas condições estudadas, possibilitando avaliar visualmente o comportamento das massas molares médias com o aumento do teor de Ti e da temperatura. Observa-se o comportamento fortemente não linear e as maiores massas molares médias produzidas com o catalisador misto com 15% de Ti.

Inicialmente é importante perceber na Tabela 71 que as massas molares médias obtidas não estão correlacionadas com as conversões de butadieno. Essa informação é importante porque a hipótese de redução do número de sítios catalíticos levaria ao aumento continuado das massas molares com o aumento de conversão e o aumento dos teores de Ti conforme ilustrado na Figura 120.

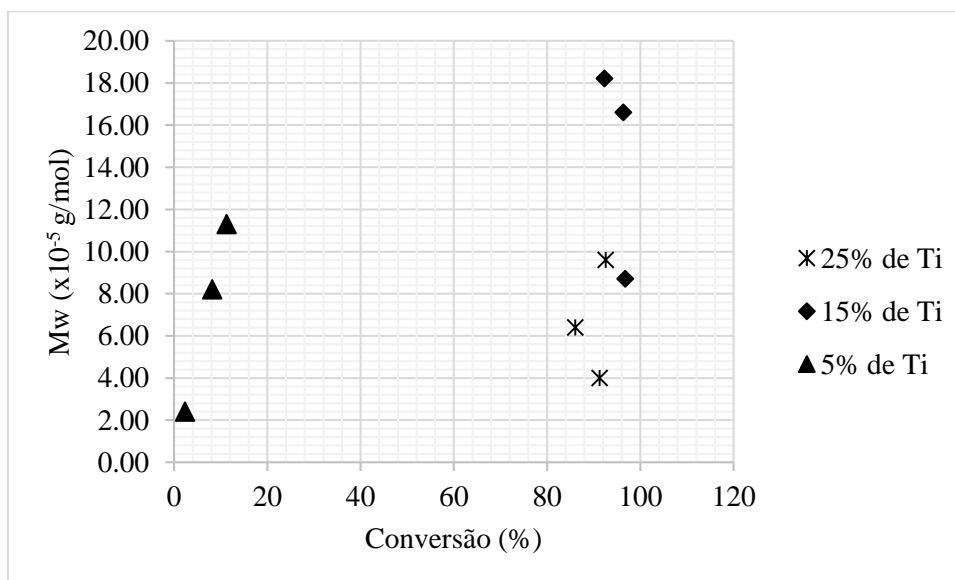


Figura 120 - Massa molar em função da conversão para polibutadienos produzidos com catalisadores com diferentes teores de Ti.

Essa informação não corrobora pelos dados obtidos, indicando que a adição de $TiCl_4$ ao meio provoca modificações mais profundas no sistema catalítico, como sugerido

pelas as análises do Capítulo 4. A Figura 121 e Figura 122 mostram o conjunto de dados obtidos como função dos teores de Ti.

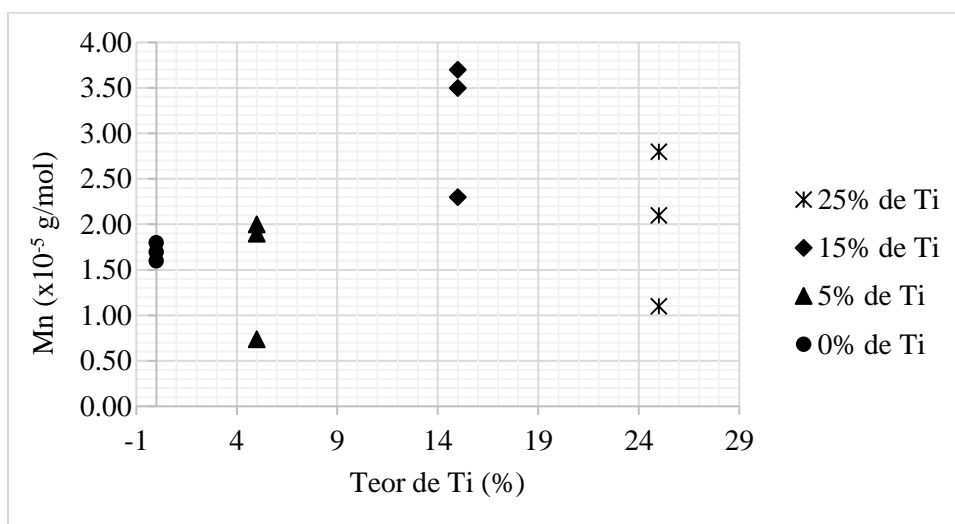


Figura 121 - Massas molares em função do teor de Ti no catalisador.

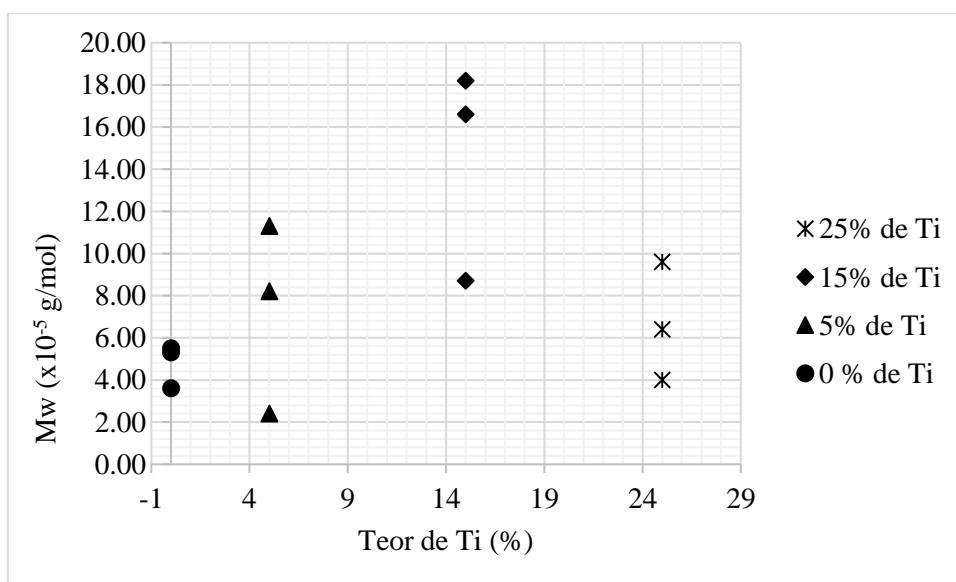


Figura 122 - Massas molares médias em função do teor de Ti no catalisador.

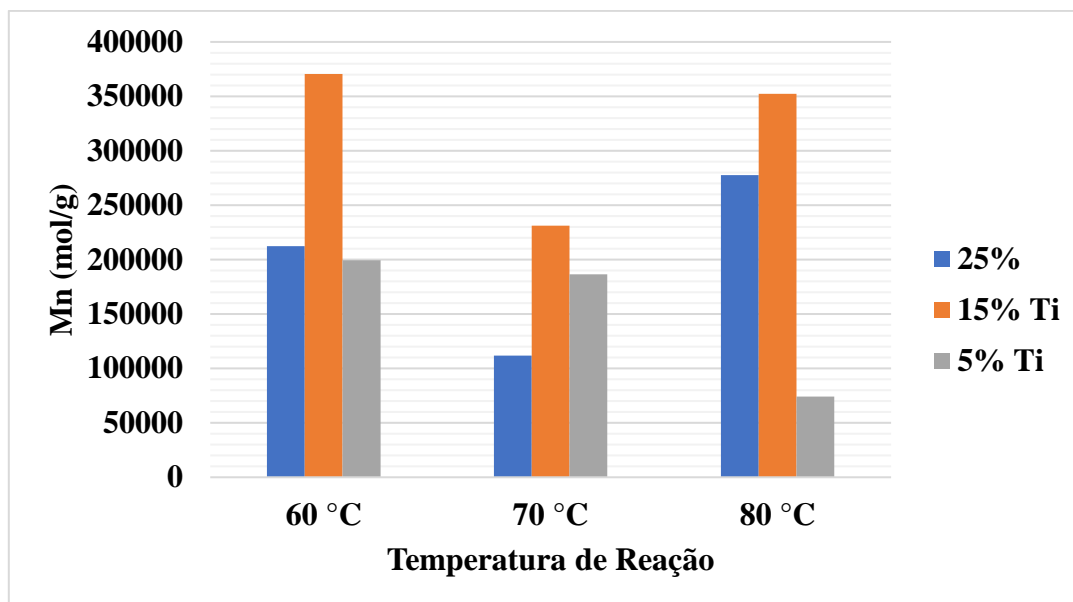


Figura 123- Valores de Mn parareações conduzidas com catalisadores mistos com diversos teores de Ti e a diferentes temperaturas de reação.

A Figura 124 mostra as variações de temperatura no reator e o tempo em que ocorreram os picos de temperatura. São avaliados os catalisadores mistos comparado ao catalisador padrão (0%Ti/100%Nd), que foi explorado no capítulo anterior. O catalisador padrão utilizado, foi associado a adição de DIBAH incremental para controle da massa molar, agindo como agente de transferência de cadeia, sendo injetado 8% (parte do DIBAH incremental é referente a neutralização dos insumos do catalisador) em relação ao volume do catalisador utilizado. As reações com catalisadores Nd-Ti não requerem esta desta adição, pois ocorreram mudanças estruturais e de coordenação que possibilitam a obtenção de distribuições de massas molares mais bem controladas.

A adição de DIBAH incremental (na mesma proporção utilizada no catalisador padrão) nas reações que utilizaram catalisadores mistos produziram polibutadienos com baixíssimas massas molares, dificultando qualquer tipo de análise, até mesmo de conversão, indicando que apesar do teor de Nd no meio reacional a estrutura formada nos catalisadores mistos geraram mais sítios catalíticos.

Reações utilizando catalisador sem CTB, utilizando o Cloro proveniente somente do $TiCl_4$ foi obtido rendimento de 93% com *cis* de 98% e comportamento semelhante ao catalisador com teor de 25% de Ti. No entanto, o estudo está sendo aprofundado para o entendimento do fenômeno.

Foram realizadas também, mas sem sucesso (conversão muito baixa e formação de oligômeros), reações utilizando o mesmo sistema de preparo com catalisador com teor de 100% de Ti, sem adição de DIBAH incremental.

De acordo com a Figura 124, observa-se a distribuição mais uniforme do calor de reação com o aumento do teor de Ti em todas as condições iniciais de temperatura, por conta do aumento do tempo necessário para atingir o pico de temperatura de reação. A 60 °C os picos são similares em todos os casos. A 70 °C os picos de temperatura tendem a diminuir com o aumento do teor de titânio, observando-se um pico de máxima variação de temperatura a 80 °C. Como comentado, esses efeitos indicam mudanças de comportamento catalítico na presença do Ti e não um efeito apenas associado à redução da atividade do Nd.

Os perfis de massas molares apresentados na *Figura 125* mostram que a reação provavelmente ocorre na presença de vários sítios ativos a 70 °C, produzindo um polibutadieno com distribuição multimodal, alto Mw e índice de polidispersão elevado como apresentado na *Figura 126*. A modificação das distribuições de massas molares com o aumento de temperatura parece resultar de vários efeitos cinéticos simultâneos, como a ativação dos sítios, reação de transferência de cadeia e possível desativação parcial do sistema catalítico.

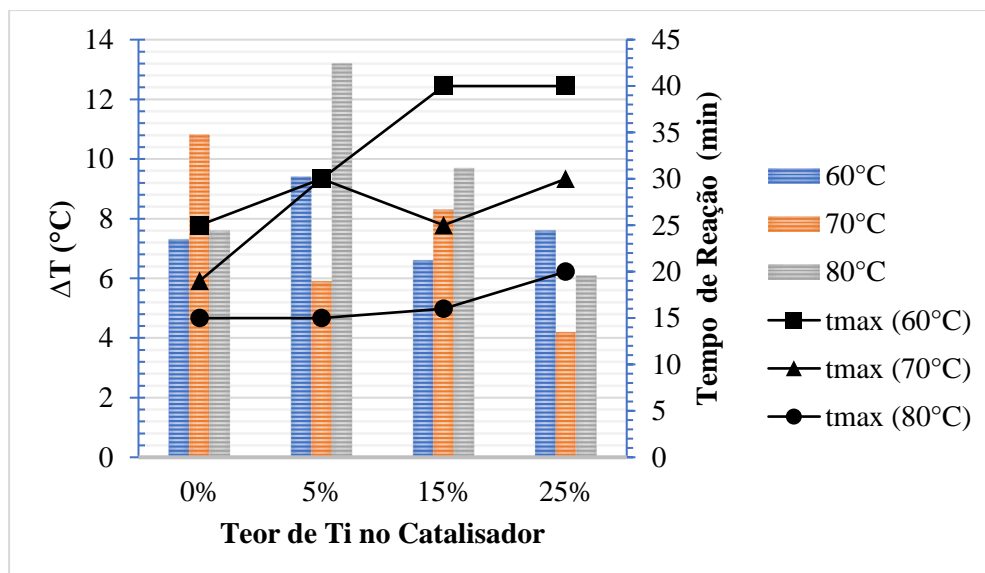


Figura 124 - Variação de temperatura no interior do catalisador no pico de valor máximo durante a reação e o tempo em que ocorreram.

É importante salientar, conforme foi analisado na *Figura 96* do Capítulo 8, que após 30 minutos de reação o aumento da massa molar ocorre principalmente devido a reações de reincorporação, fazendo sentido que as distribuições das massas molares sejam mais largas, mascarando a presença de frações produzidas em diferentes centros ativos. Sabe-se também, que o aumento da temperatura favorece a reação de reincorporação como verificado no Capítulo 8.

Para a reação conduzida a 80°C, o valor de massa molar média do polibutadieno produzido é menor devido possivelmente à ocorrência de reações de transferência de cadeia, favorecidas a temperaturas mais altas.

Quando se analisa o polibutadieno produzido a 60 °C, nota-se melhor controle da temperatura e conversão um pouco mais alta. A distribuição de massas molares apresentou menor índice de polidispersão. Nota-se, contudo, tendência para formação de ombros, provavelmente devido a múltiplos centros ativos formados.

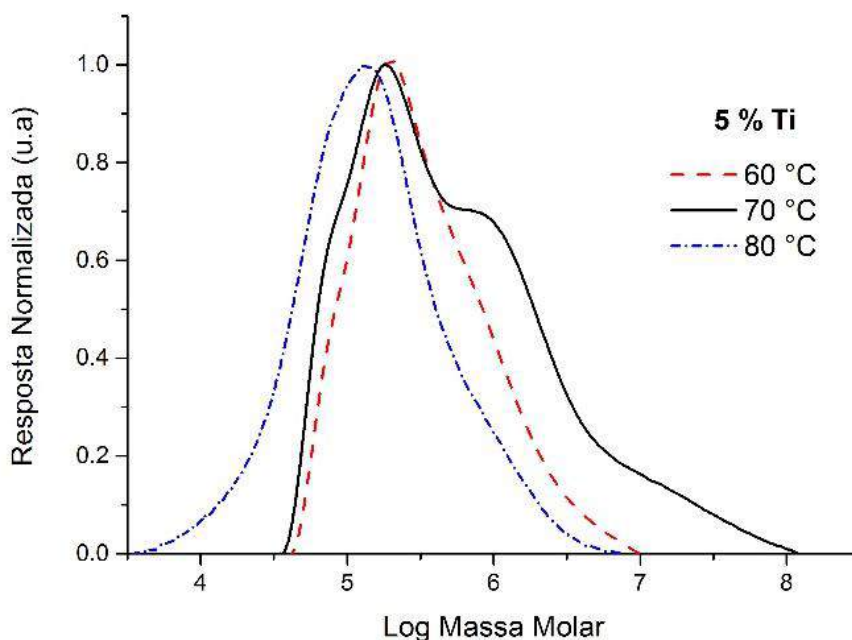


Figura 125 - Distribuição de massas molares dos polibutadienos produzidos com catalisador misto contendo 5% Ti a diferentes temperaturas.

Em resumo, quando a reação ocorre com catalisador misto com 5% de Ti, ocorre a desativação parcial de centros ativos (e redução da conversão) do catalisador em temperatura mais alta (80°C). A suposição de que a cloração é ineficiente não se sustenta com as mais altas conversões obtidas a 60 °C e 70 °C, embora as distribuições de massas molares evidenciam a provável formação de multimodalidade.

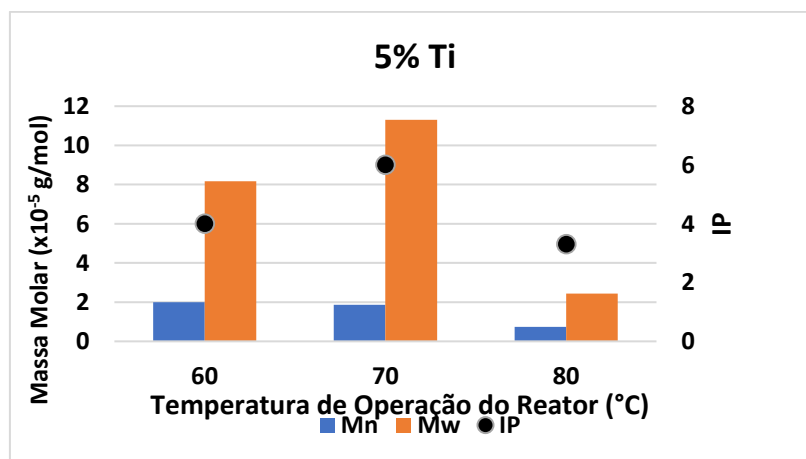


Figura 126- Massas molares médias e polidispersão do polibutadieno produzido com o catalisador misto contendo 5% de Ti nas várias temperaturas analisadas.

Para teores de 15% de Ti foi também observada a provável presença de diferentes sítios ativos em as temperaturas, por conta dos ombros bem definidos obtidos nas distribuições de massas molares das amostras preparadas a 60 e 70 °C e alongamento da cauda das distribuições obtidas a 80 °C, como mostrado na Figura 127. Novamente, na condição de 70 °C foi obtido o maior índice de polidispersão e mais claro multimodalidade devido à atividade dos diferentes centros catalíticos presentes, reforçando a hipótese de que a adição de Ti produz sítios de Nd com coordenação distinta dado catalisador padrão.

A massa molar ponderal media não mudou muito com a elevação da temperatura como mostra a Figura 128; no entanto, a variação de temperatura (ΔT) se elevou com o aumento da temperatura de referência, possivelmente devido à elevação da atividade, explicando a maior a 80 °C. Isto é interessante, visto que, para o catalisador padrão, maiores temperaturas tendem a desativar os sítios ativos e produz massas molares médias com valores elevados, quando comparado a polibutadienos produzidos a 70 °C. Já o polibutadieno produzido a 60 °C mostrou que o catalisador tem número menor de sítios ativados, já que o perfil mostrou um ombro à direita que cresceu e aparece de forma mais evidenciada a 70°C. O estreitamento da curva a 80 °C está provavelmente associada às maiores taxas de transferência de cadeia nessas condições.

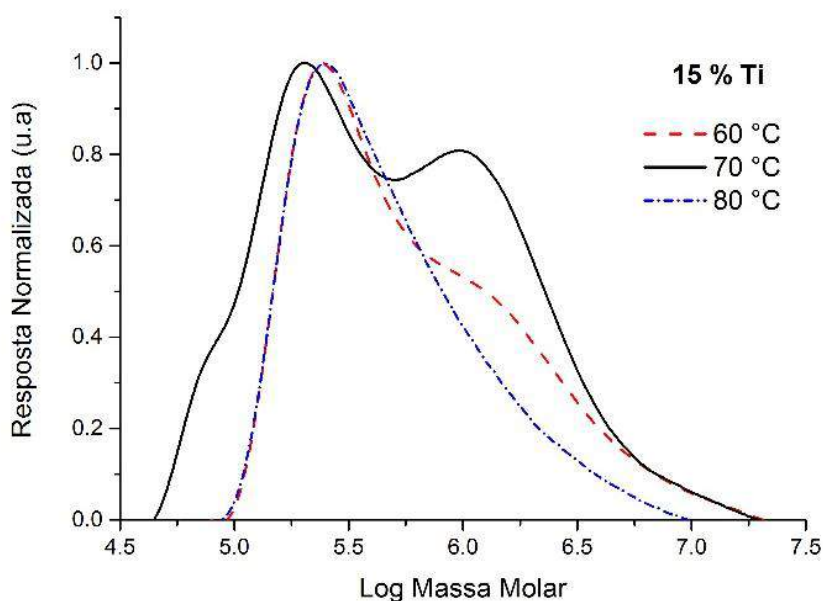


Figura 127 - Distribuições das massas molares dos polibutadienos produzidos com catalisador misto contendo 15% Ti a diferentes temperaturas.

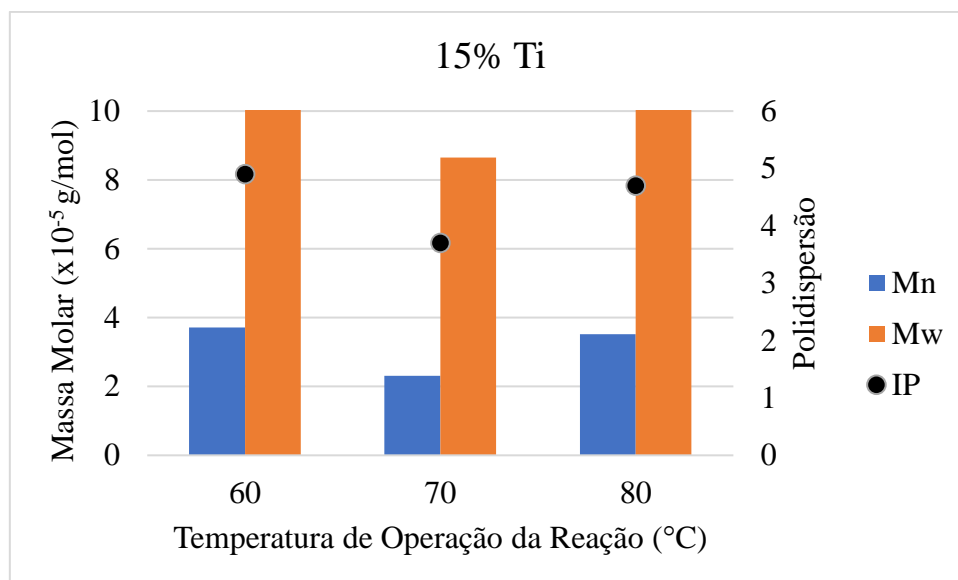


Figura 128 - Massas molares médias e polidispersão para o catalisador misto contendo 15% de Ti nas temperaturas iniciais analisadas

Em relação ao catalisador misto com teor de 15% de Ti a condição em que foi produzido polibutadieno com propriedade mais distinta foi à 70 °C, sendo interessante observar o largo índice de polidispersão, que pode ser pertinente para melhorar a processabilidade do elastômero produzido e a capacidade de mistura.

De acordo com a Tabela 71 , quando é utilizado o catalisador misto com teor de Ti de 25%, as massas molares e o índice de polidispersão para as temperaturas 60, 70 e 80 °C foram de $2,2 \times 10^5$, $1,1 \times 10^5$ e $2,8 \times 10^5$ g/gmol e 3,1, 3,6 e 3,5, respectivamente; ou seja, na condição de 70 °C ocorre um mínimo, diferentemente das outras condições, reforçando o efeito do Ti sobre o desempenho do sistema catalítico.

O catalisador resultou em rendimentos bem próximos a 60, 70 e 80 °C. Os perfis de decaimento de pressão foram similares também, embora os tempos necessário para atingir os picos de máxima temperatura tenham aumentado com a elevação do teor de Ti, possivelmente pelo fato dos novos sítios formados serem menos ativos ou mais estáveis. Assim como em teores inferiores de Ti o índice de polidispersão foi maior para a borracha produzida a 70°C, com cauda de ambos os lados bem alongadas (Figura 129). Para este catalisador é possível averiguar a provável presença de muitos sítios, devido à formação de ombros pronunciados na condição de máxima temperatura de operação, 80 °C. Nota-se na Figura 125 que a 80 °C o decaimento de pressão não tinha cessado do final da

reação, podendo o catalisador promover rendimento maior com mais tempo de reação (Figura 124).

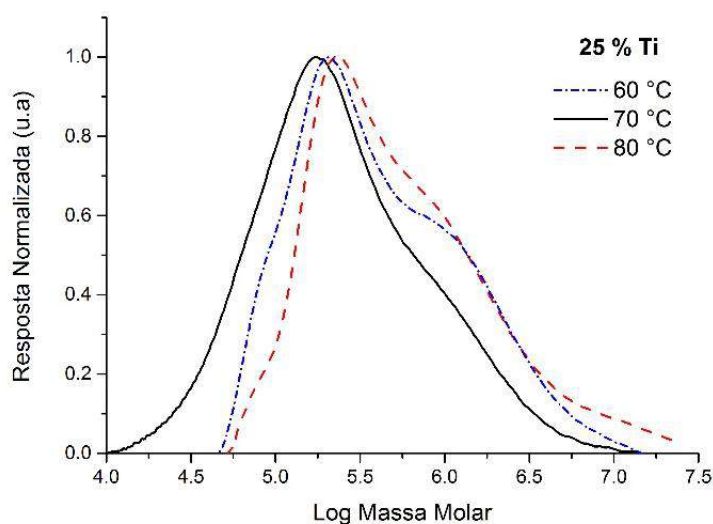


Figura 129 - Distribuições de massas molares dos polibutadienos produzidos com catalisador misto contendo 25% Ti em diferentes temperaturas.

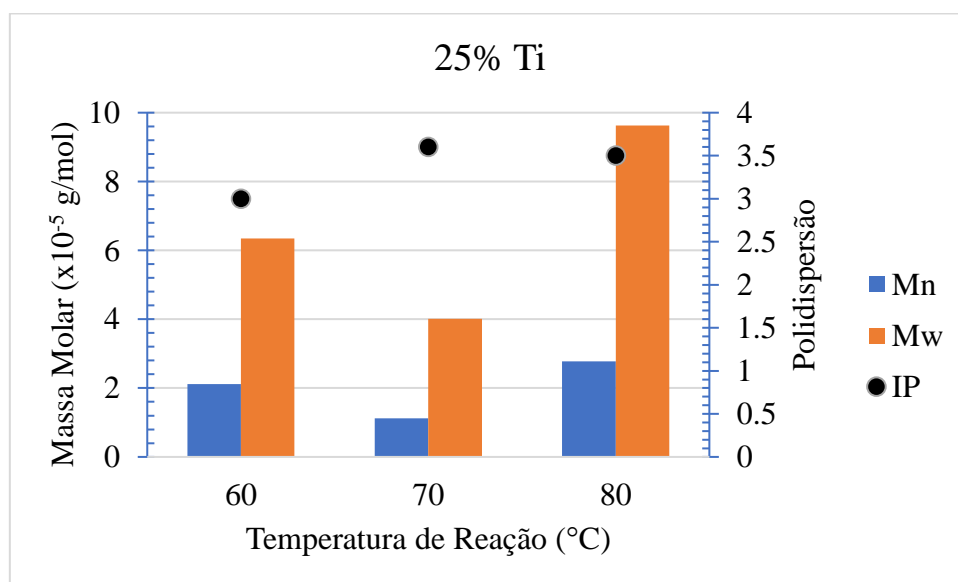


Figura 130 - Massas molares médias e polidispersão para o catalisador misto contendo 15% de Ti nas temperaturas iniciadas analisadas.

Analisando a influência do teor de Ti com a temperatura inicial fixa, é possível compreender melhor a interação Nd-Ti no catalisador. A Figura 131 mostra que para a temperatura de 60 °C, na ausência de Ti, ocorre a formação de um ombro deslocado a esquerda devido ao fato do catalisador ser jovem e apresentar nestas condições sítios

superficiais que produzem polibutadieno de baixa massa molar, fato que não é verificado após a adição de Ti. Com o aumento do teor de Ti, ocorre um deslocamento para massas molares superiores, com formação de ombro nas altas massas molares. Como as variações de temperatura não são afetadas significativamente pelos teores de Ti, estes sítios de massas molares maiores são produzidos pelos sítios de Nd modificados. O índice de polidispersão é pouco maior para o catalisador sem Ti, quando comparado ao valor de maior IP que ocorre com teor de ti de 25%, como mostra a *Figura 132*. A redução da massa molar com 25% de Tip ode estar relacionada a um problema de descrição das frações de mais baixas massas molares obtidas com 15% de Ti.

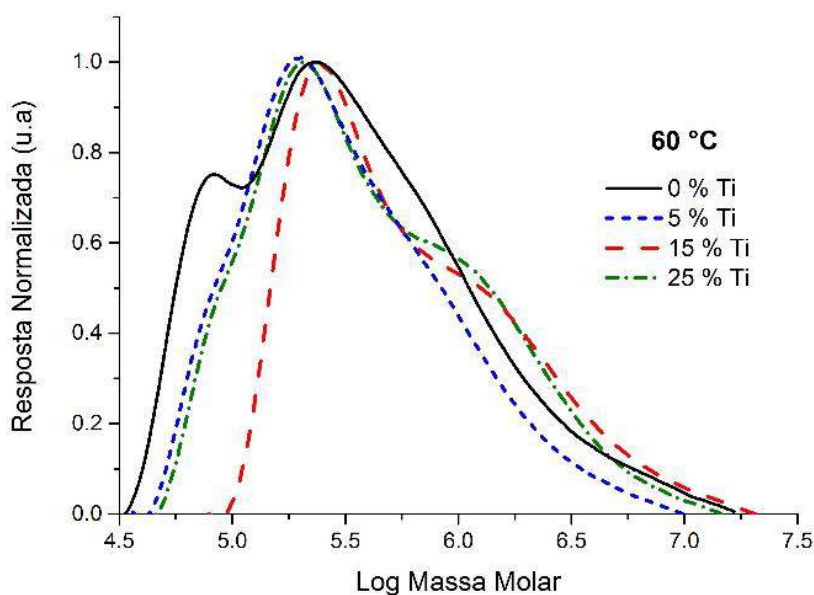


Figura 131 – Distribuições de massas molares de polibutadienos produzidos por catalisadores mistos contendo diferentes teores de Ti a 60 °C.

Para a temperatura de 70 °C, que é a temperatura de melhor desempenho do catalisador padrão, verifica-se comportamento similar ao observado a 60 °C, embora muito mais intenso. Para os teores de 5 e 15% de Ti o polímero produzido apresenta perfil multimodal (*Figura 133*), sugerindo a existência de sítios que produzem polibutadieno de alta massa molar. O maior índice de polidispersão e massa molar (*Figura 134*) ocorreu com teor de 5%. Como no caso anterior, o catalisador com 15% de Ti apresentou multimodalidade mais intensa. Portanto, parece claro que a adição de $TiCl_4$ promove uma mudança qualitativa de distribuição de sítios ativos que desloca as distribuições de massas molares para valores mais altos. Como mostrado antes, esse resultado não pode ser

explicado apenas pela cloração menos eficiente do Nd, dadas as altas taxas de reação observadas.

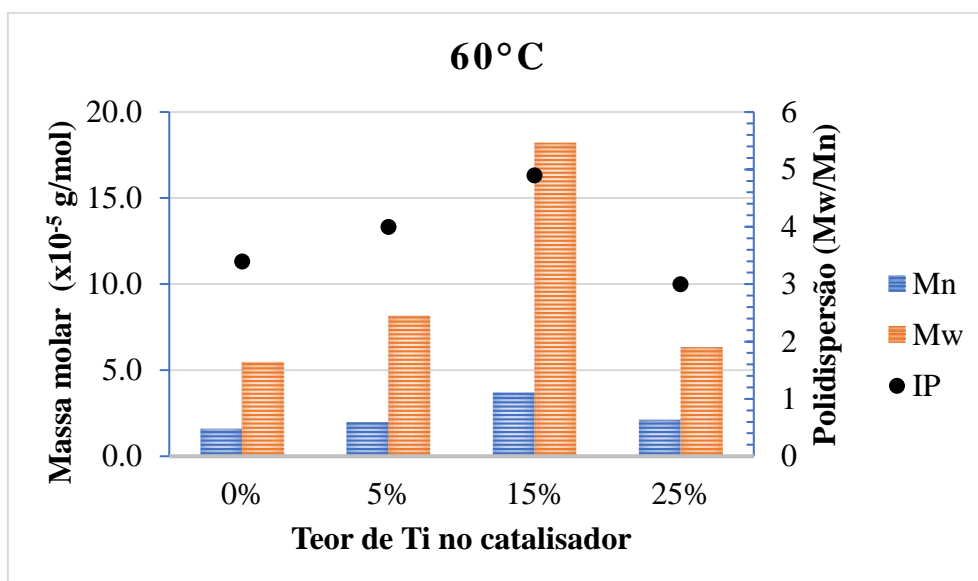


Figura 132 – Massas molares médias e polidispersão dos polibutadienos produzidos a 60 °C com catalisadores misto contendo teores de Ti distintos

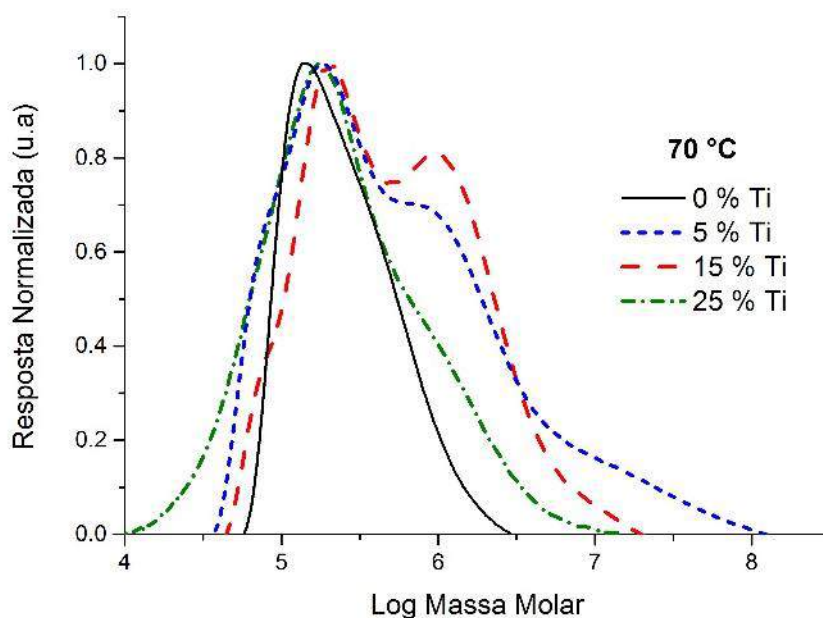


Figura 133 - Distribuições de massas molares dos polibutadienos produzidos por diferentes teores de Ti a 70 °C.

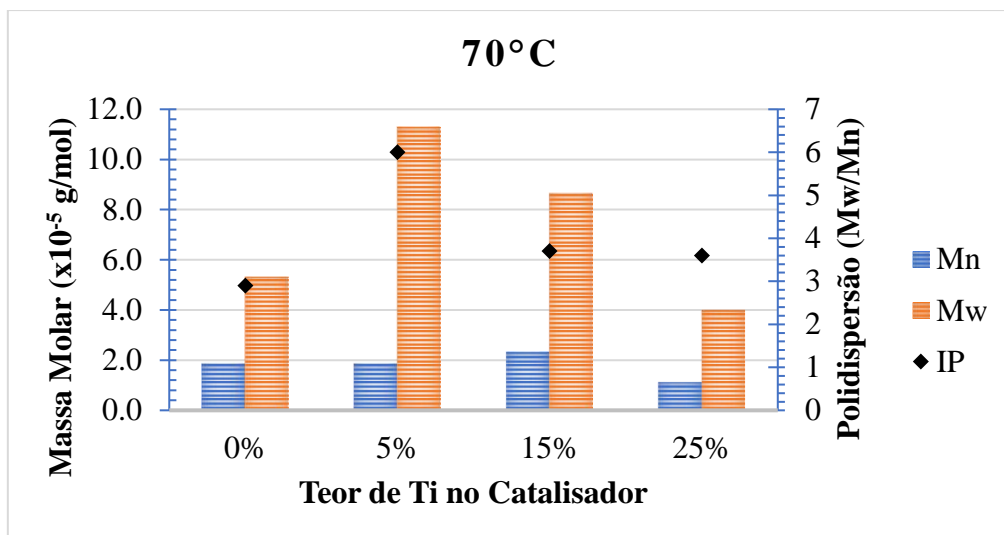


Figura 134 – Massas molares médias e polidispersão dos polibutadienos produzidos a 70 °C com catalisadores mistos contendo teores de Ti distintos.

As distribuições de massas molares para elevadas temperaturas apresentaram perfis mais estreito (Figura 135) e as massas molares aumentaram com o aumento do teor de Ti, sendo também, proporcionais ao rendimento catalítico. Esse efeito pode ser resultado da cloração mais eficiente do material a 80 °C e do aumento das taxas de transferência de cadeia. Exceto pelo descontrole do meio reacional observado com o teor de 5% em especial em 80 °C (onde o ΔT foi elevadíssimo), a polidispersão mostrou a tendência de elevação com o aumento de Ti no catalisador, tendo seu máximo no teor de 15% de Ti. A polidispersão caiu com 25 % de Ti, apresentando comportamento semelhante ao observado na reação conduzida a 60 °C.

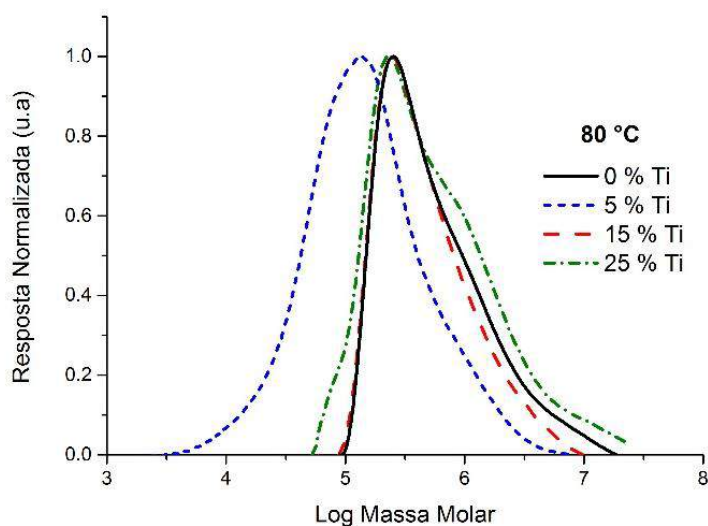


Figura 135 – Distribuições de massas molares médias dos polibutadienos produzidos com catalisadores mistos contendo diferentes teores de Ti a 80 °C.

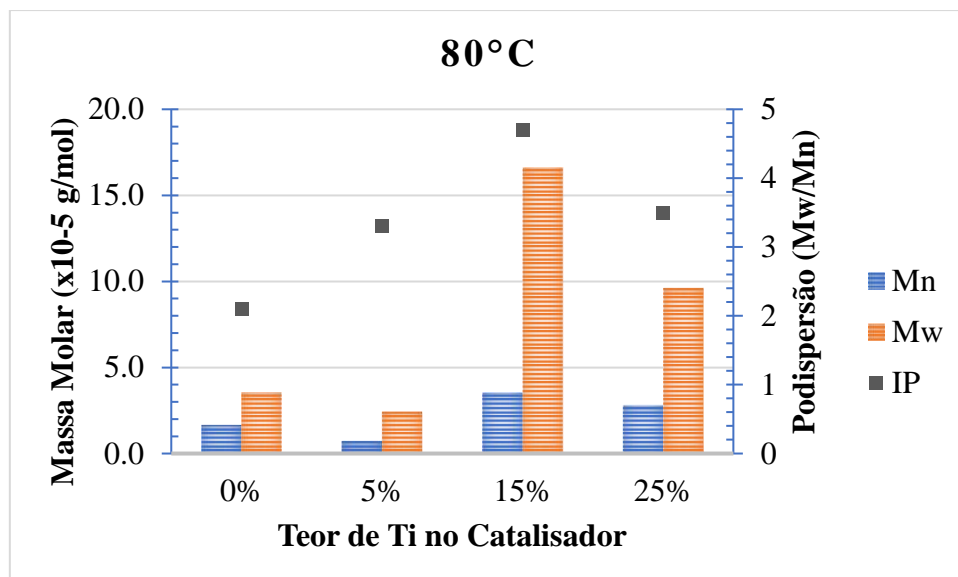


Figura 136 – Massas molares médias polidispersão dos polibutadienos produzidos a 70 °C com catalisadores mistos contendo teores de Ti distintos.

Com base nos resultados obtidos para a discriminação de massas molares e valores de polidispersão, conclui-se que a adição de TiCl_4 como agente de cloração gera modificações estruturais no sistema catalítico dando mais estabilidade na reação conduzida em temperaturas elevadas, possivelmente a mudança de coordenação produz sítios catalíticos mais estáveis que nos dá distribuições mais largas. É claro também que a disponibilidade de Nd em centros catalíticos é superior, visto que não ocorreu adição de DIBAH como agente de transferência de cadeia para redução da massa molar.

9.3.2.2 FTIR

Os valores apresentados na Tabela 72 mostram que, a estereorregularidade ficou elevada em todos os casos, apresentando até mesmo valores mais elevados que os obtidos com o catalisador padrão. Isso mostra que o uso de TiCl_4 não afetou o desempenho microestrutural do sítios, mas apenas as taxas relativas de transferência de cadeia dos diferentes sítios formados.

O comportamento e a estereorregularidade, faz com que os catalisadores desenvolvidos de Nd-Ti se tornem especiais. É de conhecimento amplo que sistemas catalíticos Ziegler-Natta à base de metal de transição Ti como centro ativo, produz polibutadienos com *cis* na faixa de 93%, quando utilizado o iodo (I) como doador de elétrons, já que a conversão gira na casa do 23% quando é usado o Cl (PIRES; COSTA;

COUTINHO, 2000) (DUTIA, 2004; NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005a) .Verifica-se então, que o Ti não parece formar sítios reacionais independentes, que levariam à queda de conversão e *cis*, e sim modificar os sítios de Nd, gerando um sistema catalítico diferenciado.

Tabela 72 - Microestruturas dos polibutadienos produzidos em diferentes temperaturas com catalisadores mistos de Ti.

| % Ti (Molar) | % Nd (Molar) | Temperatura (°C) | 1,4-<i>cis</i> | 1,4-<i>trans</i> | vinila |
|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------|
| 25 | 75 | 60 | 98,4 | 1,5 | 0,1 |
| 25 | 75 | 70 | 98,1 | 1,8 | 0,1 |
| 25 | 75 | 80 | 98,0 | 1,7 | 0,2 |
| 15 | 85 | 60 | 97,7 | 2,0 | 0,3 |
| 15 | 85 | 70 | 97,7 | 2,0 | 0,3 |
| 15 | 85 | 80 | 97,7 | 1,9 | 0,4 |
| 5 | 95 | 60 | 98,0 | 1,6 | 0,3 |
| 5 | 95 | 70 | 97,5 | 2,4 | 0,1 |
| 5 | 95 | 80 | 98,0 | 1,6 | 0,4 |
| 0 | 100 | 60 | 97,5 | 2,4 | 0,1 |
| 0 | 100 | 70 | 98,6 | 1,3 | 0,1 |
| 0 | 100 | 80 | 97,2 | 2,7 | 0,1 |

Este catalisador é uma inovação, visto que utiliza um outro composto já conhecido como catalisador para a mesma reação, mas que não forma sítios individuais, interagindo com os sítios de Nd..

CHATARSA et al., (2015a, 2015b) utilizaram a adição de outros metais de transição como Co e Ni, na forma de carboxilatos, e verificaram a interação entre os metais com o Nd, mas a temperatura afetou de forma significativa os valores de conversão e de isomeria. No entanto, o sistema misto Nd-Ti apresentou maior *cis*, melhor estabilidade em relação a temperatura e maiores conversões.

Para analisar de forma mais quantitativa a relação da isomerização com os parâmetros analisados, foi proposto um modelo empírico, com correlação igual a 0.96466.

Equação 14

$$1,4 - Cis = a_0 + a_2 \times Z_2 + b_{12} \times Z_1 \times Z_2 + c_2 \times Z_2^2$$

Com base no modelo da Equação 14, foi possível estimar os valores dos parâmetros (Tabela 73) e verificar o comportamento da isomeria diante das mudanças de temperatura e dos teores de Ti na estrutura do catalisador.

Tabela 73- Parâmetros do modelo empírico para teor cis de polibutadienos produzidos com catalisadores mistos.

| | a_0 | a_2 | b_{12} | c_2 |
|---------------------------|---------|----------|----------|----------|
| Parâmetro Estimado | 97,70 | 0,50 | -0,90 | 0,87 |
| Erro Padrão | 0,039 | 0,07 | 0,17 | 0,21 |
| p-level | 0,00000 | 0,000200 | 0,00127 | 0,004424 |

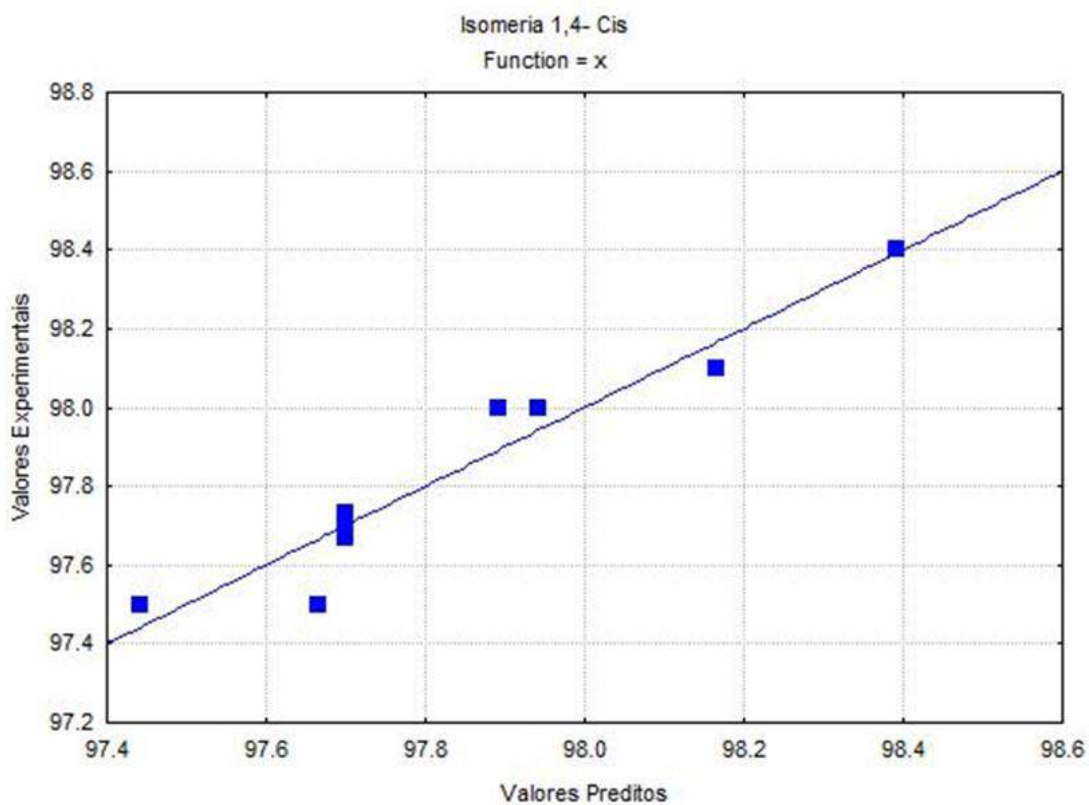


Figura 137 - Valores de cis observados experimentalmente versus os valores preditos pelo modelo empírico proposto.

A Tabela 73 mostra a importância do teor de Ti na isomerização, visto que ele é o parâmetro de maior relevância do modelo. O teor de Ti contribui de forma positiva na isomerização, sendo o principal parâmetro (a_2). O aumento da temperatura afeta de forma negativa a isomerização quando o teor de Ti se eleva, como mostrado no parâmetro (b_{12}), deixando o catalisador mais sensível à temperatura com a elevação de Ti. Finalmente, observa-se a ocorrência de um ponto de mínimo (c_2) no valor de isomeria em relação ao teor de Ti. A Figura 137 ilustra o desempenho do modelo empírico, reforçando a significância da análise proposta. Todos esses dados reforçam a existência de interações importantes entre o $TiCl_4$ e o composto de Nd no complexo catalítico formado.

9.3.2.3 RPA (Rubber Process Analysis)

Algumas características da borracha podem afetar a qualidade do processamento, como a massa molar média (M_w), a distribuição de massas molares a ocorrência de ramificação, a quantidade de gel e a razão dos monômeros em copolímeros (MELLO *et al.*, 2004a). A análise reológica de processamento de borrachas RPA é utilizada para caracterizar as propriedades dinâmicas, reológicas e estruturais dos elastômeros crus e não vulcanizados (GAO, TIANMING; XIE, RUIHONG; ZHANG; LINGHONG; GUI, HONGXING; HUNG, 2015; MINGALEEV *et al.*, 2008; SETUA *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 2006; YU *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2010).

Com o fator de perda ($\tan \delta$)⁴, pode-se avaliar a ocorrência de ramificação e a processabilidade dos elastômeros. A borracha tem qualidades elásticas e viscosas, quer a borracha esteja curada ou não. A ($\tan \delta$) é relativamente alta no estado não curado comportamento mais fluido e baixa no estado curado (composto mais sólido). O acúmulo de calor (histerese) no teste guarda a relação é inversa com a recuperação (resiliência) da borracha curada; ou seja, permite quantificar o balanço entre a perda e a estocagem de energia no material (CHAPLIN, [s.d.]). Admite-se que um bom material não deve estocar calor quando demandado.

Uma forma de analisar a ramificação das cadeias da borracha é a comparação da inclinação dos valores de ($\tan \delta$) com a variação da tensão de cisalhamento em testes

⁴ ($\tan \delta$) é a razão entre os módulos de viscosidade G'' e o módulo elástico (G') e mede a resistência relativa do escoamento (CHAPLIN, [s.d.]).

mecânicos. A resina com maior ramificação ou melhor processabilidade tende a apresentar menor inclinação dos valores de $(\tan \delta)$, oferecendo menos resistência ao processo de cisalhamento e mistura. Contudo, a $(\tan \delta)$ depende também de outros parâmetros como M_w , viscosidade Mooney e teores de gel da borracha (CHEN, TAO PING; HU, QI HAO; CUI, 2016; RUBBER TESTING, 2014).

Existem dois módulos importantes para a caracterização das propriedades dinâmicas da borracha: o módulo elástico G' (deformação reversível) e o módulo viscosimétrico G'' (deformação irreversível) (GAO, TIANMING; XIE, RUIHONG; ZHANG; LINGHONG; GUI, HONGXING; HUNG, 2015). Em um ensaio dinâmico periódico, G' mede a deformação instantânea da peça, G'' mede a deformação residual e δ é o ângulo de defasagem entre o sinal imposto e a resposta observada (GAO, TIANMING; XIE, RUIHONG; ZHANG; LINGHONG; GUI, HONGXING; HUNG, 2015). O módulo G^* é o módulo resultante (hipotenusa) dos módulos G' e G'' . Quando comparados elastômeros com diferentes massas molares médias o que apresenta menor M_w tem a curva deslocada para baixo (CHAPLIN, [s.d.]), indicando maior resistência à deformação.

Admite-se que uma boa resina deve ter alta massa molar (por causa das propriedades mecânicas e de desempenho diferenciadas), baixo $(\tan \delta)$ (que a resina ofereça baixa resistência relativa à deformação viscosa, permitindo melhor mistura) e baixos G' e G'' (para que a resina ofereça baixa resistência à deformação durante o processo de mistura). A conjunção dessas propriedades simultaneamente constitui fator operacional complexo, porque o aumento de M_w geralmente leva à redução de $(\tan \delta)$ e o aumento de G' e G'' , dificultando o processamento. Trata-se portanto, de um problema multiobjectivo, em que os parâmetros competem entre si. É com base nestes pressupostos que propomos as análises seguintes.

A Figura 138 mostra as curvas de $(\tan \delta)$ para os polibutadienos produzidos em diferentes temperaturas com o catalisador misto contendo 5% de Ti. Os valores tanto de massa molar como os índices de polidispersão são bem distintos, o que complica a análise deste parâmetro. A amostra intitulada padrão é essencialmente linear (MENDEZ-HERNANDEZ *et al.*, 2016), característica dos catalisadores à base de neodímio. Os valores de $(\tan \delta)$ seguem a seguinte ordem:

$$80^{\circ}\text{C} > 70^{\circ}\text{C} > \text{Padrão} > 60^{\circ}\text{C}$$

Os valores de Mw para essas mesmas amostras seguem a série:

$$\text{padrão} > 60^{\circ}\text{C} > 80^{\circ}\text{C} > 70^{\circ}\text{C}$$

Para a polidispersão, a série obtida é:

$$70^{\circ}\text{C} > 60^{\circ}\text{C} > 80^{\circ}\text{C} > \text{padrão}$$

É possível verificar que, como esperado, as amostras com menor Mw apresentaram curvas na parte superior do gráfico. No entanto, o Mw para a amostra preparada a 80°C é aproximadamente 2 vezes maior que o Mw da amostra que foi sintetizada a 70°C , mostrando que outros parâmetros afetam o desempenho mecânico, como a polidispersão e o grau de ramificação. Para a curva da resina sintetizada a 60°C , nota-se que apesar de ter maior massa molar e índice de polidispersão que os da amostra padrão, a curva de RPA não foi deslocada para baixo, sugerindo mudança estrutural da borracha e algum benefício do uso de TiCl_4 para o desempenho da borracha, já que a processabilidade é similar, apesar do Mw maior.

Materiais com maiores valores de $(\tan \delta)$ têm maior capacidade de amortecimento, porque o módulo de perda viscoso é relativamente maior que o módulo de armazenamento, dissipando a energia; ou seja, o comportamento viscoso domina o elástico (DYNAMIC MODULUS, [s.d.]) e prejudica a mistura durante o processamento.

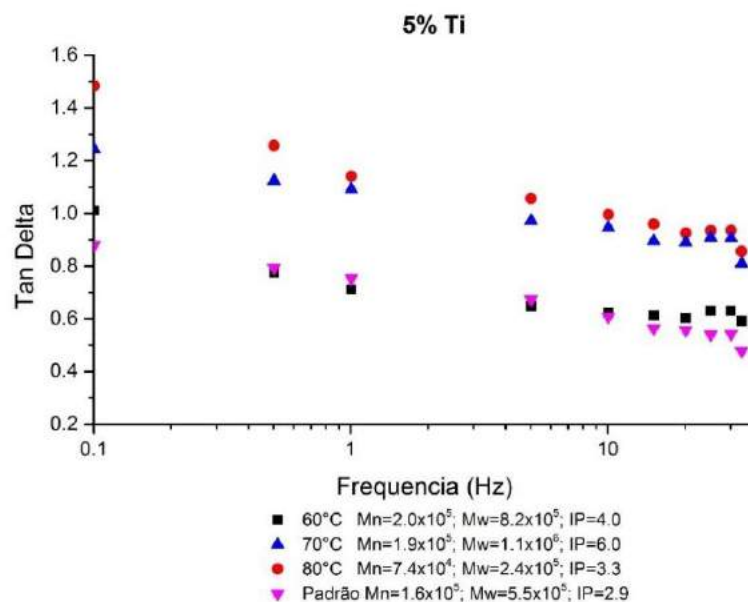


Figura 138 – Análise de RPA para polibutadienos obtidos em diferentes temperaturas de reação com catalisador misto contendo 5% Ti.

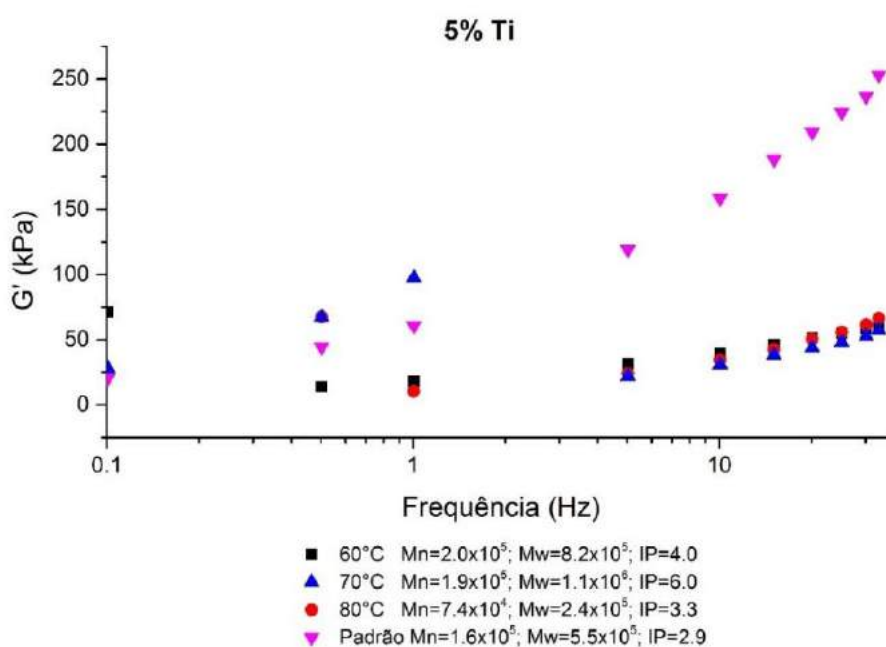


Figura 139- Módulo elástico G' de polibutadienos produzidos com o catalisador misto contendo 5% de Ti em diferentes temperaturas.

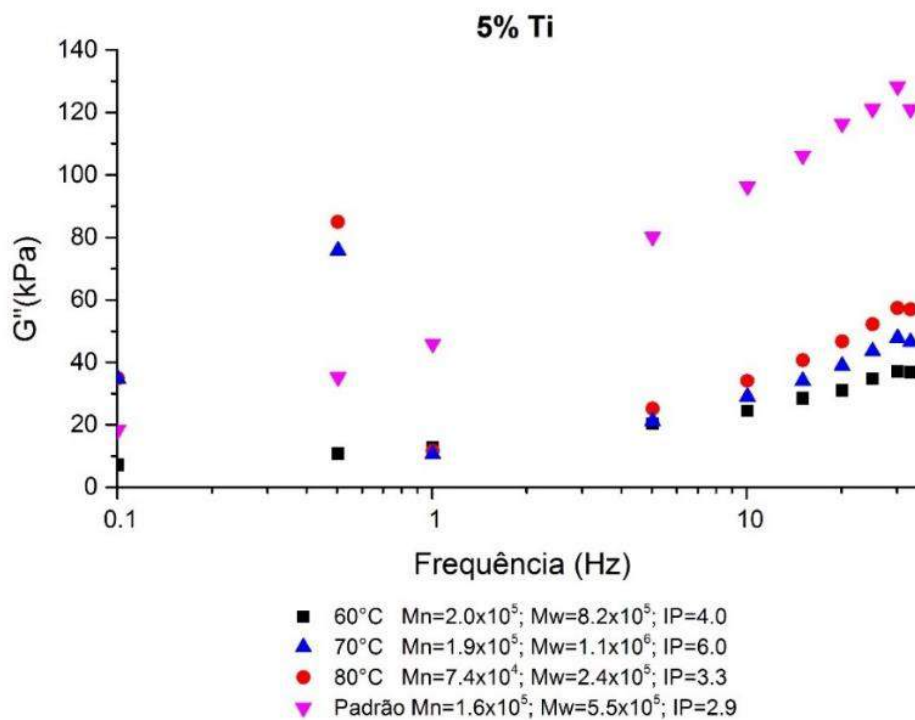


Figura 140 - Módulo viscoso G'' da resina sintetizada utilizando o catalisador com teor de 5% Ti em diferentes temperaturas

A Figura 139 apresenta os módulos elásticos e a Figura 140 apresenta os módulos viscosimétricos das amostras analisadas. Nestas figuras é possível verificar que a presença do Ti no catalisador modificou as propriedades mecânicas do polibutadieno produzido. Os valores do módulo elástico e do módulo viscoso foram menores, quando comparados ao complexo catalítico padrão utilizando catalisadores 100% Nd. Portanto, a despeito das massas molares maiores, os produtos produzidos com Ti ofereceram menor resistência à deformação no teste de RPA, o que pode ser considerado um bom resultado.

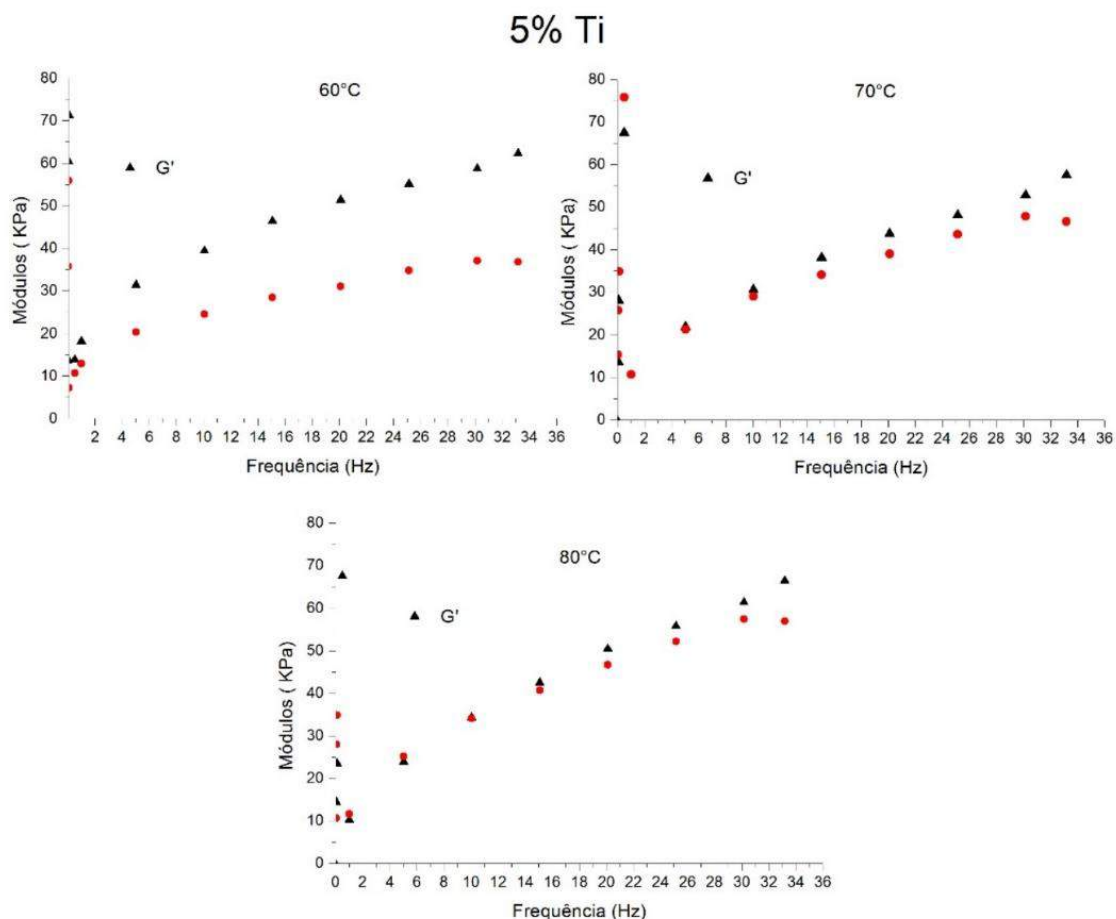


Figura 141 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores com 5% de teor de Tie m diferentes temperaturas (G' : \blacktriangle ; G'' : \bullet).

A Figura 141 apresenta os pontos de encontros entres as curvas dos módulos G' e G'' . Para as resinas que foram produzidas a 60 °C e a 80 °C, o cruzamento ocorreu em baixa frequência, pois as moléculas precisam de tempos maiores para orientação molecular. Na condição de 70 °C, não ocorreu o cruzamento. O comportamento é esperado para resinas de altas massas molares (GAO, TIANMING; XIE, RUIHONG; ZHANG; LINGHONG; GUI, HONGXING; HUNG, 2015).

A *Figura 142* mostra que para a resina produzida com catalisador com teor de Ti de 15% obtém-se mudanças no quesito processabilidade quando comparado a amostras sintetizadas com menor teor de Ti.

Na condição de reação de 70°C, foi produzido um elastômero que apresenta melhor processabilidade, quando comparado aos demais pois apresentou perfil basicamente sem inclinação e com valores muito inferiores de ($\tan \delta$) quando comparados às outras amostras. Isto pode indicar a presença de ramificação. Talvez, com a mudança de coordenação do neodímio, nesta condição específica, a diversificação dos sítios pode ter contribuído para produzir esta resina.

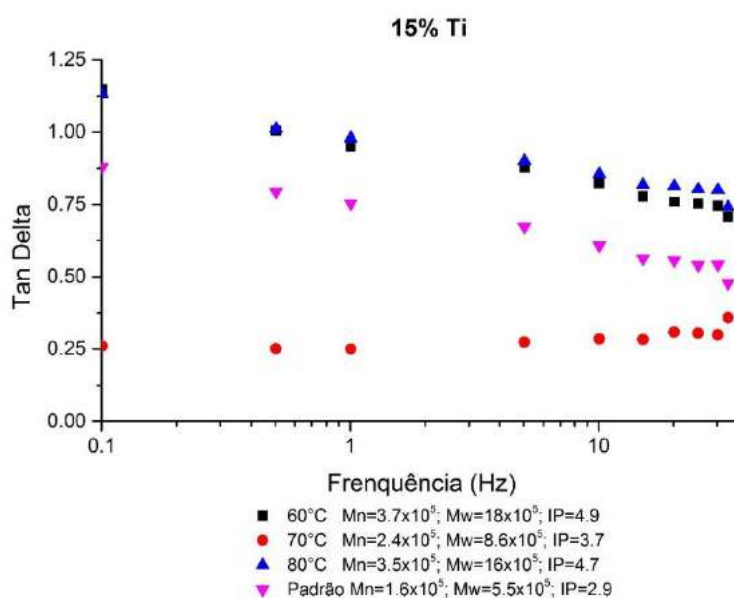
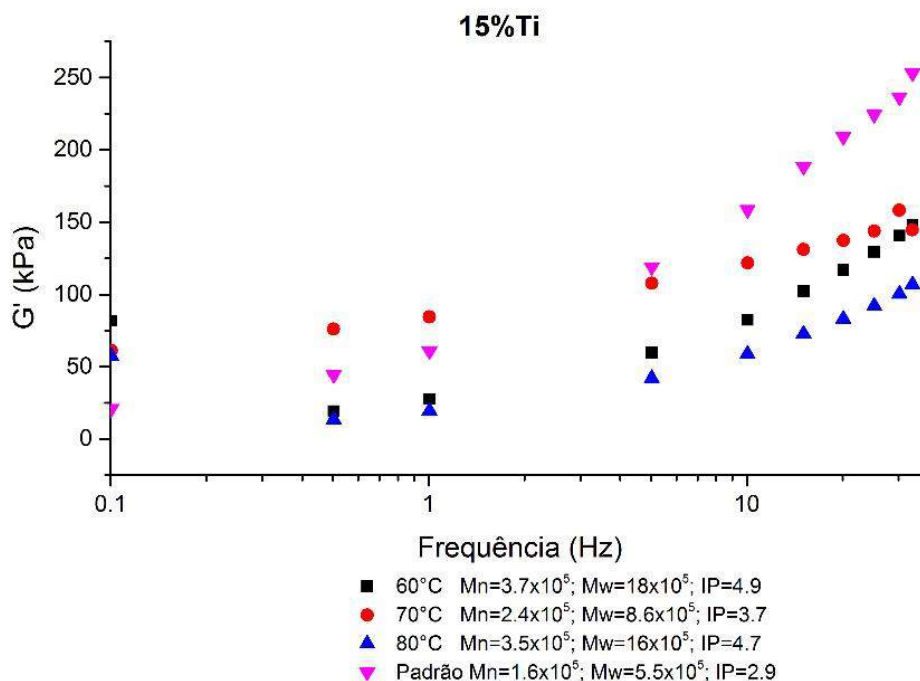


Figura 142 - Análise de RPA de para polibutadienos obtidos em diferentes temperaturas de reação com catalisador 15% Ti.

Os valores tanto de massa molar quanto de polidispersão para as amostras produzidas na condição de 60 e 80°C são próximas e isto foi representado nas curvas de tan delta. No entanto, apesar de apresentarem valores de Mw e PDI maiores que o padrão, os valores de tan delta também foram maiores provavelmente porque são materiais com maior capacidade de amortecimento, onde o módulo viscoso é dominante em relação ao elástico.



c

Figura 143- Modulo elástico G' do polibutadieno produzido utilizando o catalisador misto contendo 15% de Ti em diferentes temperaturas.

Os módulos G' e G'' para as amostras produzidas com o catalisador misto de Nd/Ti com 15% de Ti apresentaram valores menores (assim como ocorreu com as amostras sintetizadas com composto misto de 5% Ti) quando comparado a amostra produzida com catalisador 100% Nd. Mas, diferentemente do catalisador com teor de 5%, quando foi elevado o teor para 15% os módulos aumentaram de valor e de segregaram e apresentaram crescimento do modulo viscoso G'' com o aumento do índice de polispersão.

Já para a amostra de 70°C, foi apresentado diferente inclinação e o modulo G' e maiores valores do modulo de elasticidade e menores valores do módulo viscoso.

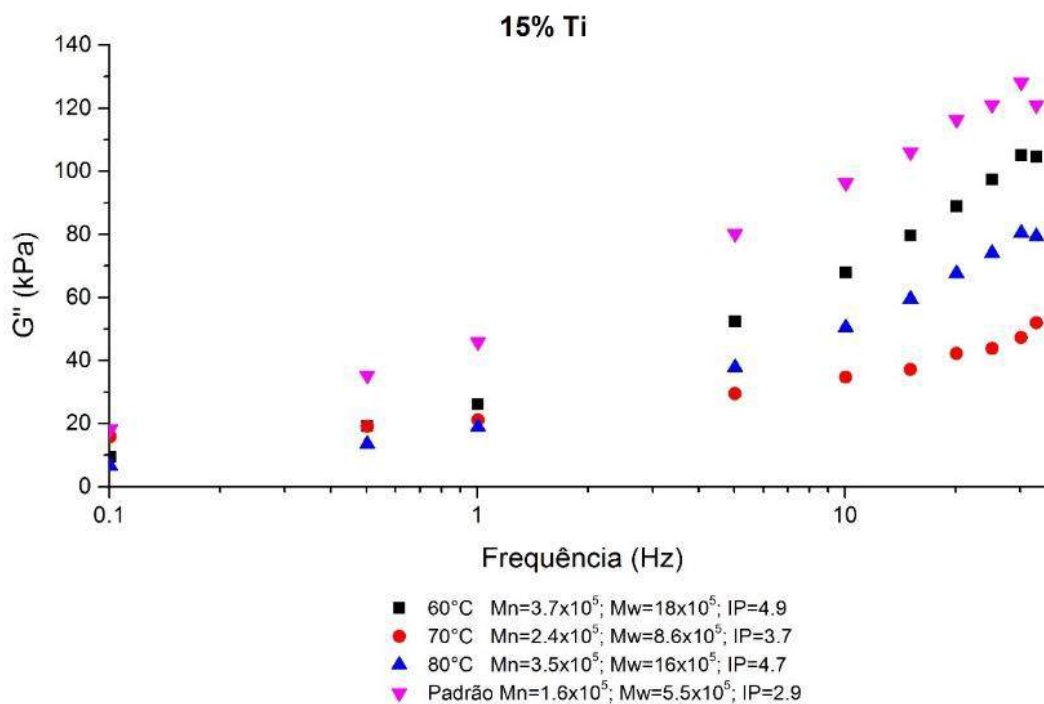


Figura 144 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores com 15% de teor de Ti em diferentes temperaturas (G' : ▲; G'' : ●).

Figura 144 os valores de intersecção e curvas apresentaram comportamento distintos. A única amostra que ocorreu a equivalência de G' e G'' foi oriunda da reação à 80°C. Nas amostras de 60 e 70°C, ao ampliar a região de menor frequência, os valores de G' e G'' mativeram-se afastados. Isto pode ser devido ao módulo de elasticidade ser muito alto em relação ao módulo viscoso.

Quando são analisadas amostras derivadas da reação com catalisadores de maior teor de Ti, verifica-se que a tan delta, diferentemente das outras condições apresentaram a mesma inclinação e valores mais aproximados. Neste caso em especial, existem amostra com valores de massa molar e índice de polidispersão aproximados ao padrão, sendo mais viável para efeito comparativo.

O polibutadieno com massa molar e índice de polidispersão mais aproximado, no caso a amostra sintetizada à 60°C, produziu valores de tan delta superiores ao padrão. Isto implica, que maiores teores de Ti na matriz catalítica mudou a coordenação do Nd mas não melhorou sua processabilidade, ao contrário. Nota-se que mesmo tendo valores superiores de massa molar e índice de polidispersão, as curvas das amostras produzidas

com catalisador com 25% de Ti permaneceram todas acima da curva da amostra produzida com catalisadores 100% Nd, apresentando alta linearidade.

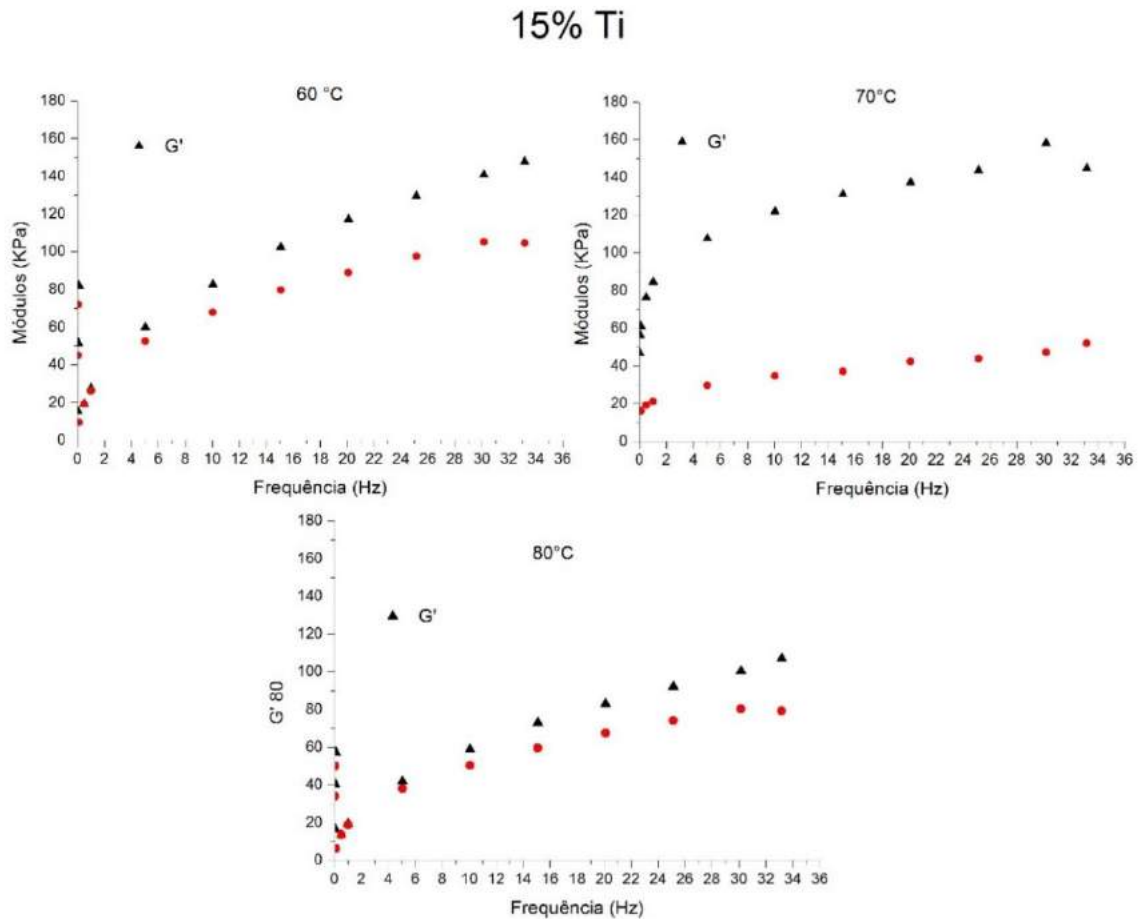


Figura 144 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores com 15% de teor de Tie m diferentes temperaturas (G' : \blacktriangle ; G'' : \bullet).

As Figura 146 e Figura 147 ilustram o comportamento dos módulos de elasticidade e de viscosidade das resinas sintetizadas com o catalisador com teor de 25% de Ti.

Nota-se que as curvas tem menores valores e também são menos inclinadas. Assim com o o catalisador 100% de Nd, os catalisadores com maior teor de Ti apresentaram produtos diferenciados na temperatura de reação de 70°C. Nesta temperatura o catalisador apresenta melhor estabilidade e eficiência dos centros ativos, como já

reportado anteriormente, temperaturas menores não são suficientes para ativar alguns centros e maiores desativam produzindo polímeros com propriedades mecânicas distintas.

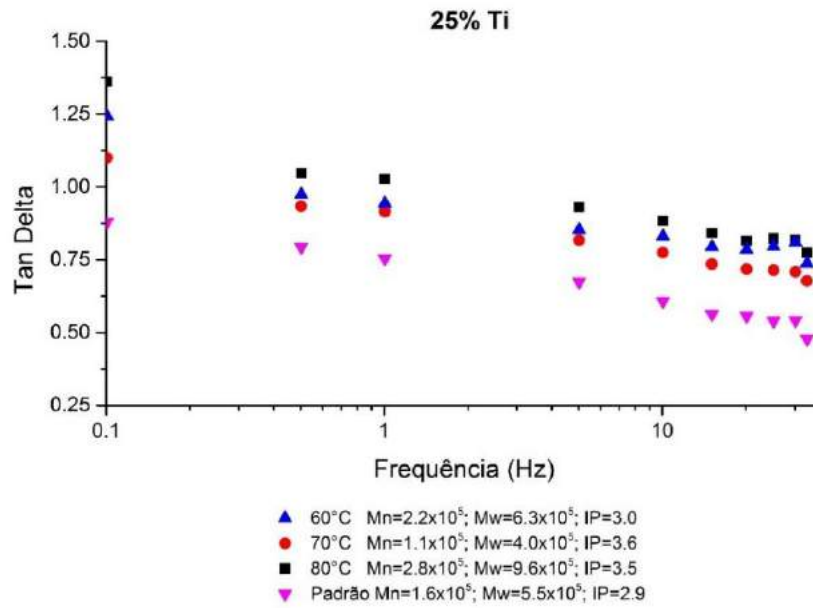


Figura 145 - Análise de RPA para polibutadienos obtidos em diferentes temperaturas de reação com catalisador misto contendo 25% Ti.

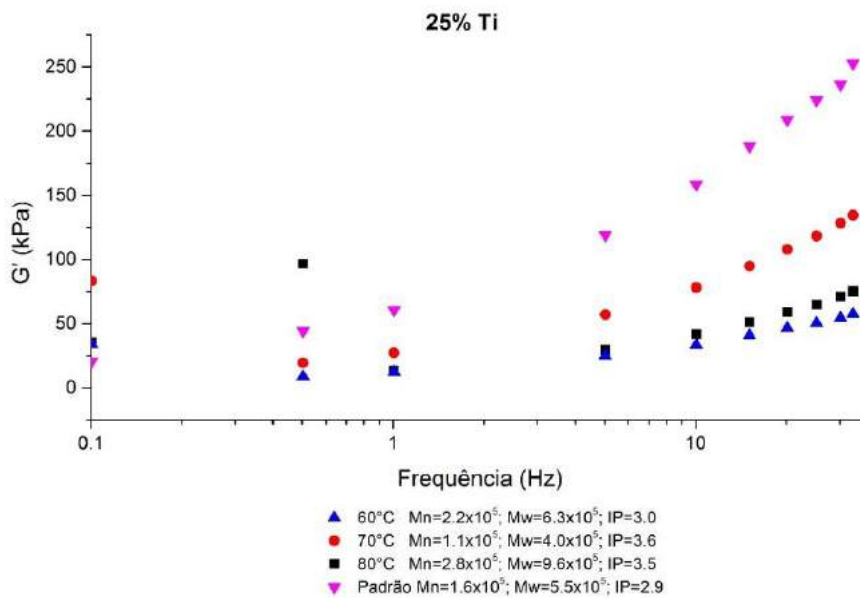


Figura 146 - Módulo elástico G' de polibutadienos produzidos utilizando o catalisador misto contendo 25% Ti em diferentes temperaturas.

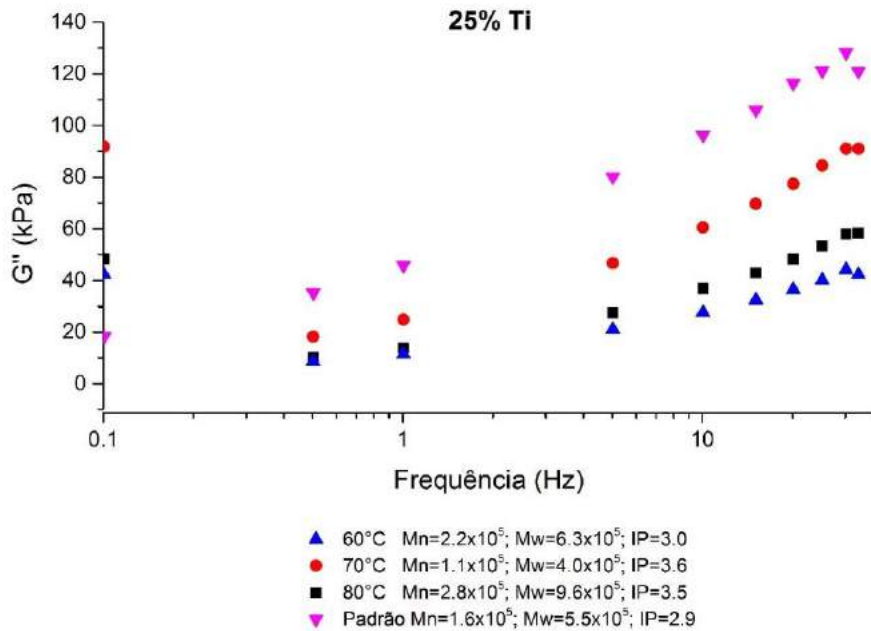


Figura 147 - Módulo viscoso G'' de polibutadienos produzidos utilizando catalisador misto contendo de 25% Ti em diferentes temperaturas.

A Figura 149 apresenta a equivalência das curvas dos módulos G' e G'' analisados, a similaridade entre as amostras de 60°C e 80°C e o comportamento das curvas destas, onde em ambos os casos os valores dos módulos são baixos e aproximados quando comparados a BR produzida à 70°C com valores de módulos mais elevados e distanciados com o aumento da frequência.

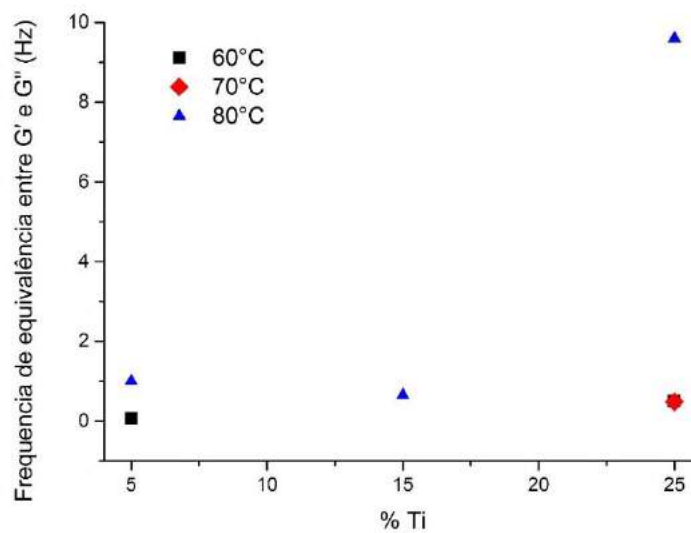


Figura 148 - Frequências de equivalência de G' e G'' para diferentes teores de Ti e temperatura.

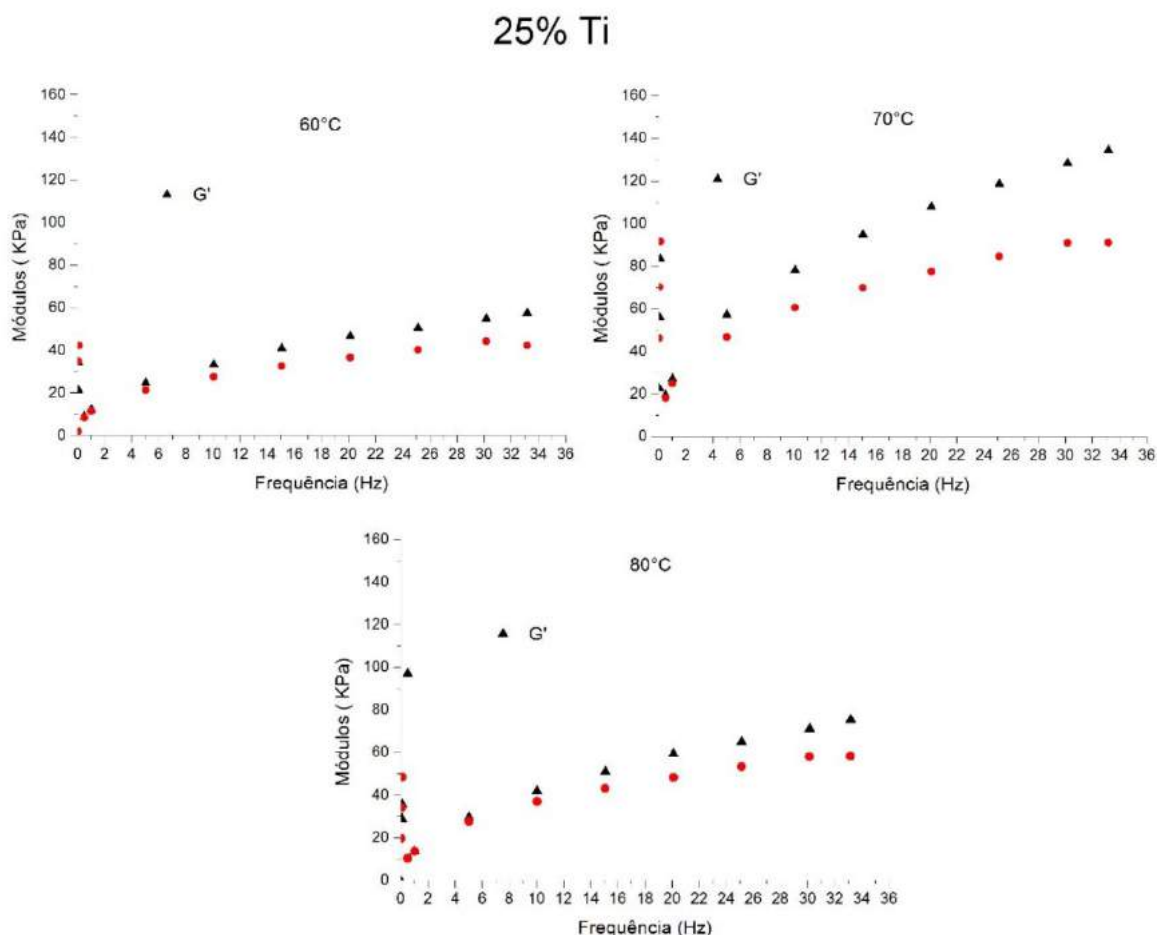


Figura 149 - Curva do módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em relação a frequência para resinas produzidas com catalisadores mistos contendo 25% de teor de Tie m diferentes temperaturas (G' : \blacktriangle ; G'' : \bullet).

A Figura 148 apresenta o comportamento das frequências de equivalência dos compostos analisados neste capítulo. A única condição capaz de apresentar a equivalência em todas os teores de Ti, foi nas amostras sintetizadas à 80°C. Nota-se que um valor mínimo foi obtido com a amostra produzida à 70°C. Tanto para 60 e 70°C, os valores dos pontos de equivalência apresentados ocorreram em baixa frequência e nas amostras sintetizadas com catalisador de 15% de Ti, não ocorreu o cruzamento entre os módulos.

9.4 Comentários Finais

Sem sombra de dúvidas a adição de Ti na matriz catalítica afetou o comportamento da reação e as propriedades estruturais da resina sintetizada. A adição de Ti reduziu a variação de temperatura durante a reação, diminuindo os valores de

temperatura máxima e o tempo em que elas ocorrem, por conta da redução da atividade, a despeito das altas conversões obtidas, dada a boa estabilidade das taxas. Isto provavelmente deve-se à mudança de coordenação do Nd na matriz catalítica quando foi adicionado o Ti, o que foi confirmado no Capítulo 4.

Em teores baixos de Ti, a cloração talvez não tenha sido tão efetiva, formando centros ativos instáveis e sensíveis à elevação da temperatura de reação, desativando os sítios e diminuindo assim o rendimento.

A isomeria dos BRs produzidos foram todos de alto *cis* e o Ti agiu positivamente nesse parâmetro. Esse resultado sugere interação do Ti com Nd, porque a literatura reporta menor *cis* nas reações catalisadas por Ti.

As amostras apresentaram índice de polidispersão mais largos quando o catalisador utilizado na reação contém Ti. Foi verificada multimodalidade nos perfis de distribuição de massas molares em algumas amostras, indicando a presença de diversos centros ativos, o que acentua o papel do Ti no meio catalítico.

A análise de RPA mostrou que na temperatura de reação de 70 °C, utilizando catalisador misto com 15% de Ti, ocorreu o melhoramento considerável de processabilidade de resina, apresentando ($\tan \delta$) baixo e pouco inclinado, quando comparado aos demais produtos. É interessante observar que nesta condição a resina produzida apresentou distribuição multimodal; logo, este melhoramento nas propriedades pode ser devido à multimodalidade ou ramificações, já que a análise proposta mostra aumento de massas molares quando as conversões estão próximas a 100%.

Para maiores teores de de Ti, como 25% , foi possível fazer uma comparação mais direta e concluir que os sítios formados utilizando mais Ti, produziram resinas com módulos de elasticidade e viscosidade menores e com ($\tan \delta$) superior ao padrão analisado, gerando mais dificuldade no processamento desta borracha.

É interessante observar que os centros ativos da reação são basicamente os centros do Nd, já que a conversão é desprezível na presença apenas de TiCl_4 , sugerindo que o Ti interage com o Nd, talvez na forma reduzida Ti(II) (BAHRI-LALEH, NAEIMEH; CORREA, ANDREIA; MEHDIPOUR-ATAEI, SHAHRAM; ARABI, HASSAN; HAGHIGHI, MEHDI NEKOOMSNEH; ZOHURI, GHOLAMHOSEIN, CAVALLO,

2011). Isso permite sugerir a adição de organoalumínio no sistema reacional para verificação de formação de possíveis novos centros ativos no futuro.

Conclui-se então, que a adição do Ti, de fato muda a coordenação do Nd na matriz catalítica e não deve formar sítios específicos de Ti, agindo agente de cloração e modificando a estabilidade dos sítios, o que modifica as propriedades dos produtos em diferentes temperaturas em diferentes teores. Pouco Ti mostrou instabilidade dos sítios; maiores teores apresentaram estabilidade mas produziu resinas mais resistentes ao processamento. A condição que gerou BR com melhor processabilidade foi a 70 °C e com catalisador misto contendo 15% de Ti, ou seja, com a temperatura e teor intermediários.

10 CONCLUSÃO

Esta tese apresentou estudos sobre: caracterização via RMN e UV-vis dos catalisadores de Nd e Ti/Nd, mostrando as modificações estruturais; o efeito de diferentes solventes na reação com catalisador de Nd; os efeitos as variáveis operacionais temperatura de reação, envelhecimento catalítico e tempo de reação sobre a conversão e as propriedades dos polibutadienos obtidos utilizando catalisadores à base de neodímio; o efeito do catalisador misto Ti/Nd na reação de polimerização do 1,3-butadieno e nas propriedades das resinas sintetizadas; estudo do efeito do contaminante fenilacetileno na reação de polimerização e nas propriedades da borracha.

A partir das caracterizações dos catalisadores utilizados nesta tese, conclui-se que a adição do Ti provavelmente modifica a complexa estrutura do sistema catalítico. Os estudos de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN e de absorção na região do UV-Vis mostraram várias mudanças relevantes nesses espectros, após a adição do Ti. Devido às modificações observadas em diversos picos, pode-se supor que foram formados novos centros ativos, como comprovado por meio de reações de polimerização, verificando-se a ocorrência de mudanças estruturais na qualidade dos produtos formados. Mostrou-se que o solvente afetou de forma significativa a reação do 1,3-butadieno, produzindo elastômeros de propriedades variadas. Os resultados obtidos permitem afirmar que o uso do solvente hexano é mais vantajoso que o uso do solvente ciclohexano, que por sua vez é mais vantajoso que o uso do solvente ciclopentano, por resultar em taxas de reação mais altas, polímeros de mais altas massas molares, com maior viscosidade Mooney e maior estabilidade reológica. Estes resultados parecem estar associados à maior afinidade termodinâmica do hexano pelo 1,3-butadieno, mas também as questões estereoquímicas, dado que as pequenas moléculas de solvente são mais propensas a interagir com o ambiente eletrônico do centro ativo, resultando em competição que desfavorece a inserção de 1,3-butadieno na cadeia em crescimento.

Sobre a contaminação, mostrou-se que o fenilacetileno afeta de forma significativa o desempenho do catalisador. A queda da conversão pode estar ligada à complexação reversível dos centros ativos no decorrer da reação, caracterizando o fenilacetileno como um inibidor de baixa velocidade de inibição (retardante). O contaminante pode coordenar com o metal do catalisador, reduzindo a conversão e agir como agente de transferência de cadeia, provocando a redução das massas molares. A

microestrutura do polibutadieno produzido se manteve com isomeria de alto *cis*, porque o fenilacetileno parece se coordenar reversivelmente ao metal, de forma não linear, como numa isoterma de Langmuir. Apesar da molécula de fenilacetileno ser espacialmente maior que as de metil, etil e propilacetilenos, ela afeta significativamente a reação e o produto final, sugerindo que as moléculas menores podem afetar de forma ainda mais significativa o sistema reacional da polimerização do 1,3-butadieno, quando utilizados catalisadores Ziegler-Natta à base de neodímio.

Os efeitos das variáveis operacionais foram estudados, mostrando-se que o teor de isômeros do produto final é sensível ao envelhecimento e à modificação da temperatura de reação na faixa analisada, com efeitos sinérgicos que tornam os catalisadores envelhecidos mais sensíveis às variações de temperatura do que os catalisadores jovens. Além disso, os catalisadores envelhecidos permitiram a produção de polibutadienos com altas massas molares e rendimento de polímeros mais elevados. Particularmente, mostrou-se que as reações de reincorporação da cadeia ocorrem quando a reação alcança conversões de monômeros e que as cadeias curtas provavelmente sofrem reincorporação. Como consequência, as distribuições de massas molares multimodais características de polibutadienos produzidos com catalisadores de neodímio tendem a se tornar monomodais ao longo das polimerizações. Finalmente, mostrou-se que o aumento de temperatura exerce um efeito positivo nas taxas de reincorporação da cadeia quando as conversões de monômeros são suficientemente elevadas.

A adição de Ti na matriz catalítica afetou o comportamento da reação e as propriedades estruturais da resina sintetizada. A adição de Ti reduziu a variação de temperatura durante a reação, diminuindo os valores de temperatura máxima e o tempo em que elas ocorrem, por conta da redução da atividade, a despeito das altas conversões obtidas, dada a boa estabilidade das taxas. Isto provavelmente deve-se à mudança de coordenação do Nd na matriz catalítica quando foi adicionado o Ti. Em teores baixos de Ti, a cloração talvez não tenha sido tão efetiva, formando centros ativos instáveis e sensíveis à elevação da temperatura de reação, desativando os sítios e diminuindo assim o rendimento. Foi verificado que a isomeria dos BRs produzidos foram todos de alto *cis* e que o Ti agiu positivamente nesse parâmetro. Esse resultado sugere interação do Ti com Nd, porque a literatura reporta menor *cis* nas reações catalisadas por Ti. Observou-se a produção de polibutadienos com índice de polidispersão mais largos quando o catalisador

utilizado na reação contém Ti, sendo verificada multimodalidade nos perfis de distribuição de massas molares em algumas amostras, indicando a presença de diversos centros ativos, o que acentua o papel do Ti no meio catalítico.

As análises de RPA mostraram que na temperatura de reação de 70 °C, utilizando catalisador misto com 15% de Ti, ocorreu o melhoramento considerável de processabilidade de resina, apresentando ($\tan \delta$) baixo e pouco inclinado, quando comparado aos demais produtos. É interessante observar que nesta condição a resina produzida apresentou distribuição multimodal; logo, este melhoramento nas propriedades pode ser devido à multimodalidade ou ramificações, já que a análise proposta mostra aumento de massas molares quando as conversões estão próximas a 100%. Para maiores teores de de Ti, como 25% , foi possível fazer uma comparação mais direta e concluir que os sítios formados utilizando mais Ti produziram resinas com módulos de elasticidade e viscosidade menores e com ($\tan \delta$) superior a do padrão analisado, gerando maior dificuldade no processamento desta borracha. É interessante observar que os centros ativos da reação são basicamente os centros do Nd, já que a conversão é desprezível na presença apenas de TiCl_4 , sugerindo que o Ti interage com o Nd, talvez na forma reduzida Ti(II). Isso permite sugerir a adição de organoalumínio no sistema reacional para verificação de formação de possíveis novos centros ativos no futuro.

Conclui-se finalmente, que a adição do Ti, de fato muda a coordenação do Nd na matriz catalítica e não deve formar sítios específicos de Ti, agindo como agente de cloração e modificando a estabilidade dos sítios, o que modifica as propriedades dos produtos em diferentes temperaturas e em diferentes teores. A adição de pouca quantidade de Ti mostrou instabilidade dos sítios, enquanto maiores teores apresentaram estabilidade mas produziu resinas mais resistentes ao processamento. A condição que gerou BR com melhor processabilidade foi a 70 °C e com catalisador misto contendo 15% de Ti; ou seja, com a temperatura e teor intermediários.

10.1 Proposta de Continuidade

Realizar reações com o catalisador misto em tempos mais curtos para eliminar o efeito de reincorporação e possibilitar o entendimento mais efetivo do funcionamento dos sítios ativos a partir do perfil de distribuição de massa molar.

Realizar reações utilizando catalisador misto contendo Nd/Ti e adicionando um organoalumínio para verificar se ocorrerá mudanças de estado de oxidação do Ti no complexo catalítico e se ele formará sítios individuais.

Encontrar as melhores condições de operação para conseguir polibutadienos a partir dos catalisadores mistos com viscosidade Mooney dentro da exigência de Mercado, como adicionar menores quantidade de catalisadores ao meio reacional.

Realizar formulações de borrachas para estudos mais aprofundados sobre processamento e reologia.

Analisar o catalisador sem a presença de CTB, onde todo o Cl proveniente é do TiCl_4 , buscando compreender o fenômeno e verificar se há mudanças estruturais significativas quando realizado o envelhecimento do catalisador misto.

11 BIBLIOGRAFIA

- ALLEN, P. W.; BLOOMFIELD, G. F. Natural Rubber Hydrocarbon (Chapter 1). In: THE CHEMISTRY AND PHYSICS OF RUBBER-LIKE SUBSTANCES 1963, Maclaren and Sons London. **Anais...** Maclaren and Sons London
- American Society for Testing and Materials, ASTM. 1646- 98a: standard test methods for rubber: viscosity, stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Mooney Viscosity).** West Conshohocken, 1999.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D6204 - 15, Standard Test Method for Rubber—Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers** West Conshohocken, PA, USA, 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6204-15>>
- BAHRI-LALEH, NAEIMEH; CORREA, ANDREIA; MEHDIPOUR-ATAEI, SHAHRAM; ARABI, HASSAN; HAGHIGHI, MEHDI NEKOOMSNEH; ZOHURI, GHOLAMHOSEIN, CAVALLO, Luigi. Moving up and down the Titanium Oxidation State in Ziegler-Natta Catalysis. **Macromolecules**, [s. l.], v. 44, p. 778–783, 2011.
- BENDER, M. An Overview of Industrial Process for the Production of Olefins-C4 Hydrocarbons. **ChemBioEng Reviews**, [s. l.], 2014.
- BINNEMANS, K. Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids. **Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications**, [s. l.], v. 2, p. 641–673, 2013.
- BINNEMANS, Koen et al. Structure and Mesomorphism of Neodymium (III) Alkanoates. [s. l.], n. Iii, p. 5938–5945, 2000.
- BLANKS, R.; PRAUZNITZ, J. Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar systems. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 1–8, 1964.
- BOISSON, C.; BARBOTIN, F.; SPITZ, R. Polymerization of Butadiene with a new catalyst based on neodymium amide precursor. **Macrom. Chem. Phys.**, [s. l.], 1999.
- BRANDÃO, A. L. T. et al. Copolymerization of Ethylene with 1,9-Decadiene: Part II—Prediction of Molecular Weight Distributions. **Macromolecular Theory and Simulations**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 1–18, 2017. a.
- BRANDÃO, Amanda L. T. et al. Copolymerization of Ethylene with 1,9-Decadiene: Part I – Prediction of Average Molecular Weights and Long-Chain Branching Frequencies. **Macromolecular Theory and Simulations**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 1–18, 2017. b.
- CERESANA. **Market Study: Synthetic Rubber (2nd edition)**. 2016. Disponível em: <<http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/synthetic-rubber/>>. Acesso em: 4 set. 2017.
- CESARANA. **Market Study Synthetic Rubber**. [s.l: s.n.].
- CHAPLIN, Martin; **Water Structure and Science**. [s.d.]. Disponível em: <<http://www1.lsbu.ac.uk/water/rheology.html>>. Acesso em: 11 nov. 2017.
- CHATARSA, C. et al. 1,3-Butadiene Polymerization Using Co/Nd-Based Ziegler/Natta Catalyst: Microstructures and Properties of Butadiene Rubber. **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], 2015. a.

CHATARSA, Chansuree et al. The influence of Ni/Nd-based Ziegler-Natta catalyst on microstructure configurations and properties of butadiene rubber. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. 1.], v. 132, n. 15, p. 1–9, 2015. b.

Chemical Book. 2016. Disponível em:

<http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1852811.htm>.

Acesso em: 22 jul. 2017.

CHEN, TAO PING; HU, QI HAO; CUI, Rui Jie; Study on viscoelastic modulus of heat-resistance polymer solution. In: SUNG, WEN-PEI; CHEN, Ran; (Ed.). **Architectural, Energy and Information Engineering: Proceedings of the 2015**. London: Taylor & Francis Group, 2016. p. 798.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. .. Advanced Inorganic Chemistry. In: 6° ed. New York, USA: Wiley Interscience, 1999.

CRABTREE, Robert H. **The Organometallic Chemistry of the Transitions Metals**. 5th. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2009.

DANG, Annie. **Manufactures' Monthly**. 2011. Disponível em: <Rolling out the “green” tyre for fuel economy and sustainability>. Acesso em: 10 dez. 2017.

DICKERSON, W. N. Tires at a dollar mile. **Mod. Tire Dealer**, [s. 1.], 1969.

DIXON, C. et al. High-cis-1,4 polybutadiene - I the catalyst system nickel diisopropylsilylate, boron trifluoride etherate, butyl lithium. **European Polymer Journal**, [s. 1.], 1970.

DOLGOPLOSK, B. A.; TINYAKVA, E. I. Method for polymerizing conjugated diolefins (dienes) with catalysts based on cobalt compounds in the presence of vinylaromatic solvents. **Polym. Sci. Ser. A**, [s. 1.], 1994.

DUCK, E.; JENKINS, D.; GRIENE, D.; THORNER, M. .. The effect of impurities and additives on the catalyst system Nickel Diisopropylsalicylate-Boron Trifluoride Etherate-Lithium Butyl. **European Polymer Journal**, [s. 1.], v. 7, p. 55–63, 1971.

DUTIA, P. Polybutadiene Rubber: A Techno-Commercial Profile. **Chemical Weekly**, [s. 1.], 2004.

Dynamic Modulus. [s.d.]. Disponível em:

<https://en.wikipedia.org/wiki/Dynamic_modulus>. Acesso em: 11 nov. 2017.

ENRÍQUEZ-MEDRANO, F. J.; LÓPEZ, L. A. V.; SANTIAGO-RODRÍGUEZ, Y. A. DE.; CORRAL, F. S.; CABALLERO, H. S.; QUINTANILLA, M. L. L.; LEÓN-GÓMEZ, R. D. Polymerization of 1,3-butadiene with neodymium chloride triisobutylaluminum binary catalyst system. **Journal of Polymer Engineering**, [s. 1.], p. 105–111, 2015.

FERREIRA, C. N.; MELLO, I. L.; COUTINHO, F. M. B. 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**, [s. 1.], 2009.

FERREIRA JUNIOR, Luis Carlos. **Estudo Experimental e Simulação de Propriedades Finais do Polibutadieno Alto-Cis Produzido por Sistemas Catalíticos à Base de Neodímio**. 2009. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

FISHBACH, A. et al. Rare-Earth Ziegler-Natta Catalyst: Carboxylate-Alkyl Interchange. **Organometallics**, [s. 1.], 2002.

FRAGA, L. A. et al. Estudo da polimerização de 1,3-butadieno com sistemas catalíticos

- à base de neodímio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2003.
- FRIEBE, L. et al. Polymerization of 1,3-butadiene Initiated by Neodymium Versatate, Diisobutylaluminium Hydride/ Ethylaluminium Sesquichloride: Kinetics and Conclusions about reaction mechanism. **Macromol. Chem. Phys.**, [s. l.], 2002. a.
- FRIEBE, L. et al. Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate / triisobutylaluminium / ethylaluminiumsesquichloride: Impact of the alkylaluminiumcocatalyst component. **Journal of Macromolecular Science**, [s. l.], 2004. a.
- FRIEBE, L. et al. Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate / diisobutylaluminium hydride / ethylaluminiumsesquichloride: Kinetics and conclusions about the reactionmechanism. **Macromolecular Science**, [s. l.], 2006.
- FRIEBE, L.; NUYKEN, O.; OBRECHT, W. Neodymium-based Ziegler-Natta catalysts and their application in diene polymerization. **Advances in Polymer Science**, [s. l.], 2006. a.
- FRIEBE, Lars et al. Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminium hydride/ethylaluminium sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism. **Macromolecular Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 203, n. 8, p. 1055–1064, 2002. b.
- FRIEBE, Lars et al. Polymerization of 1,3-Butadiene Initiated by Neodymium Versatate/Triisobutylaluminum/Ethylaluminum Sesquichloride: Impact of the Alkylaluminum Cocatalyst Component. **Journal of Macromolecular Science, Part A**, [s. l.], v. 41, n. 3, p. 245–256, 2004. b. FRIEBE, Lars; NUYKEN, Oskar; OBRECHT, Werner. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization. **Advances in Polymer Science**, [s. l.], v. 204, n. 1, p. 1–154, 2006. b.
- GAO, TIANMING; XIE, RUIHONG; ZHANG; LINGHONG; GUI, HONGXING; HUNG, Maofang; Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], 2015. GIPPIN, M. Polymerization of Butadiene with Alkylaluminium and Cobalt Chloride. **Rubber Chemistry and Technology**, [s. l.], 1962.
- International Rubber Study Group**. 2017. Disponível em: <http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData_June2017.pdf>. Acesso em: 4 set. 2017.
- IOVU, H. et al. Butadiene Polymerization using binary neodymium-based catalyst systems.The effect of catalyst preparation. **European Polymer Journal**, [s. l.], 1997.
- IOVU, H. et al. Modelling of butadiene and isoprene polymerization process with a binary neodymium-based catalyst. **European Polymer Journal**, [s. l.], 1999.
- JOLLY, P. W.; WILKE, G; **The organic chemistry of nickel [electronic resource]. Organonickel complexes**. [s.l.] : Academic Press Inc, 1974.
- JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. [s.l.] : Bookman, 2002.
- JONES, K. P.; ALLEN, P. W. Chapter 1 - Historical Development of The World Rubber Industry. **Developments in Crop Science**, [s. l.], 1992.
- KOBAYASHI, E. et al. Copolymerization of dienes with neodymium tricarboxylate-based catalysts and cis-polymerization mechanism of dienes. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], 1998.
- KOZMA, I. Z.; KROK, O.; RIEDLE, E. Direct measurement of the group-velocity

mismatch and deviation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. **Opt. Soc. Am.**, [s. l.], v. 22, p. 1479–1485, 2005.

KREVELEN, V. D. W. **Properties of Polymers**. Amsterdam: Elsevier, 1990.

KWAG, G. et al. Ultra high cis polybutadiene by monomeric neodymium catalyst and its tensile and dynamic properties. **Polymer**, [s. l.], 2005.

KWAG, Gwanghoon. A highly reactive and monomeric neodymium catalyst. **Macromolecules**, [s. l.], v. 35, n. 13, p. 4875–4879, 2002.

KWAG, Gwanghoon. Ultra high cis polybutadiene by monomeric neodymium catalyst and its mechanical and dynamic properties. **Macromolecular Research**, [s. l.], v. 18, n. 6, p. 535–538, 2010.

KWAG, Gwanghoon; LEE, Hosull; KIM, Sunghyun. First in-Situ Observation of Pseudoliving Character and Active Site of Nd-Based Catalyst for 1,3-Butadiene Polymerization Using Synchrotron X-ray Absorption and UV–Visible Spectroscopies. **Macromolecules**, [s. l.], v. 34, n. 16, p. 5367–5369, 2001.

KYRIAKIDES, STAVROS A.; SWEET, Donald L. .. **Puncture sealing means for pneumatic tires**, US3048509 A, 1959.

MENDEZ-HERNANDEZ, Maria Leonor et al. Synthesis of High cis -1,4-BR with Neodymium for the Manufacture of Tires. **International Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 2016, 2016.

MAITI, Madhuchhanda et al. Process parameter optimization through Design of Experiments in synthesis of high cis-polybutadiene rubber. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 107, p. 256–265, 2014.

MARINA, N. G. et al. Lanthanide Compounds-Catalysts of Stereospecific Polymerization of Diene Monomers. Review. **Polymer Science**, [s. l.], 1991.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, [s. l.], 2005.

MELLO, I. L. et al. Influência das Características Estruturais sobre a processabilidade de Polibutadieno de Alto cis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2004. a.

MELLO, I. L. et al. Solvent effect in cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene by a catalyst based on neodymium. **European Polymer Journal**, [s. l.], 2004. b.

MELLO, I. L. et al. Polimerização 1,4-cis de Butadieno com sistemas Catalíticos Ziegler-Natta à Base de Neodímio. **Química Nova**, [s. l.], 2004. c.

MELLO, I. L. et al. Influence of temperature ageing of Ziegler-Natta catalyst on 1,3-butadiene polymerization. **KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe**, [s. l.], v. 59, n. 1–2, p. 14–16, 2006.

MELLO, I. L. **Estudo do Envelhecimento de Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta à Base de Neodímio para Polimerização de 1,3-Butadieno**. 2007. IMA/UFRJ, [s. l.], 2007.

MELLO, I. L.; COUTINHO, F. M. B. Neodymium Ziegler-Natta catalysts: Evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerization. **European Polymer Journal**, [s. l.], 2008. a.

MELLO, Ivana L. et al. Solvent effect in cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene by a catalyst based on neodymium. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 635–640, 2004. d.

- MELLO, Ivana L. et al. Influência do envelhecimento de catalisadores Ziegler-Natta à base de neodímio sobre a polimerização de 1,3-butadieno TT - Influence of ageing of neodymium based Ziegler-Natta catalyst on butadiene polymerization. **Polímeros**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 62–66, 2007.
- MELLO, Ivana L.; COUTINHO, Fernanda M. B. Neodymium Ziegler-Natta catalysts: Evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerization. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 2893–2898, 2008. b.
- MILLIKEM, GEORGE A.; JOHNSON, Dallas E. .. **Analysis of Messy Data: Designed Experiments**. First ed. Boca Raton: Chapman & hall/CRC, 1992.
- MINGALEEV, V. Z. et al. Kinetic nonuniformity of a titanium catalyst in the polymerization of butadiene: Effect of intensifying stirring of the reaction mixture. **Polymer Science Series B**, [s. l.], v. 50, n. 11–12, p. 351–355, 2008.
- MONAKOV, Y. B.; MARINA, N. G.; SABIROV, Z. M. Polymerization of dienes in Presence of Lhantanide Coordination Catalysts. **Vysokomolekulyarnye Soedimeniya Serya A & Serya B**, [s. l.], 1994.
- NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L. Principais Aspectos da Polimerização do 1,3-Butadieno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2005. a.
- NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L. Principais Aspectos da polimeriza{ç}ão do 1,3 Butadieno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2005. b.
- OEHME, A.; GEBAUER, U.; GEHRKE, K. Homopolymerization and copolymerization of butadiene with a neodymium catalyst. **Journal of Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 82, n. 1, p. 83–91, 1993.
- OEHME, Annekatrin et al. The influence of ageing and polymerization conditions on the polymerization of butadiene using a neodymium catalyst system. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, [s. l.], v. 235, n. 4098, p. 121–130, 1996.
- OEHME A; GEBAUER, U.; GEHRKE, K. Homopolymerization and copolymerization of butadiene with a neodymium catalyst. **Journal of Molecular catalysis**, [s. l.], 1993.
- OWEN, Tony; **Fundamentals of UV-visible spectroscopy**. Primer ed. Germany 09/96: Hewlett-Packard, 1996.
- PARK, J. H. et al. Butadiene Polimerization Catalyzed by tri(aryloxo)aluminium Adduct of Cobalr Acetate. **Bull. Korean Chem. Soc.**, [s. l.], 2012.
- PERRONE, O. V; SILVA FILHO, A. P. **Processos Petroquímicos**. 1. ed. Rio de Janeiro - RJ: Synergia, 2013.
- PETERSEN, Gene. **Consumer Reports**. 2016. Disponível em: <<https://www.consumerreports.org/tires/do-low-rolling-resistance-tires-improve-fuel-economy/>>. Acesso em: 10 dez. 2017.
- PIRES, N. M. T. **Estudos de Sistemas Catalíticos à Base de Neodímio para Produção de Polibutadieno de Alto-cis**. 2004. UFRJ, [s. l.], 2004.
- PIRES, N. M. T. et al. 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 neodí. **Polímeros**, [s. l.], v. 24, n. 2, p. 228–236, 2014. a.
- PIRES, N. M. T. et al. Avaliação das Razões Molares Cl/Nd e Al/Nd na Polimerização de 1,3-butadieno com o Sistema Catal\ítico Versatato de Neodímio/hidreto de Di-

- idobutilalumínio/cloreto de t-butila. **Polímeros**, [s. l.], 2014. b.
- PIRES, N. M. T.; COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. S. A. Synthesis and characterization of high-cis-polybutadiene: influence of monomer concentration and reaction temperature. **European Polymer Journal**, [s. l.], 2004. a.
- PIRES, Neusa M. T. et al. Performance evaluation of high-cis 1,4-polybutadienes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 88–99, 2006. a.
- PIRES, Neusa M. T. et al. Performance evaluation of high-cis 1,4-polybutadienes. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 99, n. 1, p. 88–99, 2006. b.
- PIRES, Neusa M. T.; COUTINHO, Fernanda M. B.; COSTA, Marcos A. S. Synthesis and characterization of high cis-polybutadiene: Influence of monomer concentration and reaction temperature. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 2599–2603, 2004. b.
- PIRES, Neusa Maria Tocchetto et al. Avaliação das condições de envelhecimento do sistema catalítico versatato de neodímio/hidreto de di-isobutilalumínio/cloreto de t-butila na polimerização de 1,3-butadieno. **Polímeros**, [s. l.], v. 24, p. 228–236, 2014. c.
- PIRES, Neusa Maria Tochetto; COSTA, Marcos A. S.; COUTINHO, Fernanda Margarida Barbosa. Polimerização 1,4-cis de butadieno com o sistema catalítico tetracloreto de titânio/triisobutilalumínio/iodo. **Polímeros**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 230–237, 2000.
- PORRI, G. et al. Olefin Polymerization. **ACS (Americam Chemical Society) Symposium Series**, [s. l.], 2000.
- PORRI, L.; GIARRUSSO, A.; RICCI, G. Recent Views on the Mechanism of Diolefin Polymerization with Transition Metal Initiator Systems. **Prog. Polymer Science**, [s. l.], 1991.
- PORRI, L.; GIARRUSSO, A.; RICCI, G. Mechanism of the stereospecific polymerization of conjugated dienes: new insights and open questions. **Journal of Polymer Science, Series.A**, [s. l.], 1994.
- PROSS, A. et al. Modeling the Polymerization of 1,3-Butadiene in Solution with a Neodymium Catalyst. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, [s. l.], 1993.
- PUSKAS, J. E.; CHIANG, K.; BRAKAKATY, B. 2-Natural Rubber (NR) biosynthesis: perspectives from polymer chemistry. **Chemistry, Manufacture and Applications of natural rubber**, [s. l.], p. 30–67, 2014.
- QUIRK, R. P. et al. Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts: catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid. **Polymer**, [s. l.], 2000. a.
- QUIRK, R. P. et al. Butadiene polymerization using neodymium versatate-based catalysts: Catalyst optimization and effects of water and excess versatic acid. **Polymer**, [s. l.], v. 41, n. 15, p. 5903–5908, 2000. b.
- RICCI, G.; BOSISIO, C.; PORRI, L. Polymerization of 1,3-butadiene, 4-methyl-1,3-pentadiene and Styrene with catalyst systems based on bis-cyclopentadienyl derivatives of titanium. **Macromol. Rapid Commun.**, [s. l.], 1996.
- ROBERTS, E. A. The Rubber Industry (A History of american Achievement). **The Analysts Journal**, [s. l.], 1952.
- ROCHA, T. C. J. et al. Efeito de Doadores de Elétrons na Polimerização de Butadieno

com Catalisadores à Base de Neodímio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], 2005.

ROCHA, Tereza C. J.; COUTINHO, Fernanda M. B.; SOARES, Bluma G. Effect of alkylaluminum structure on Ziegler-Natta catalyst systems based on neodymium for producing high-cis polybutadiene. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 62, n. 1, p. 1–10, 2009.

Rubber Testing. 2014. Disponível em: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/ta_rubber_testing.pdf>. Acesso em: 11 nov. 2017.

RUBBER WORLD. **Ceresana provides complete analysis of global market for rubber**. 2013. Disponível em: <http://www.rubberworld.com/RWmarket_report.asp?id=991>. Acesso em: 27 nov. 2017.

SCHRÖDER, R.; MULLER, G.; ARNDT, K. F. .. **Polymer Characterization**. [s.l.] : MunichHanserPublishers, 1989.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. .. **Análise de Dados Experimentais I - Fundamentos de Estatística e Estimação dos Parâmetros**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: e-papers, 2007.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. .. **Análise de Dados Experimentais II - Planejamento de Experimentos**. [s.l: s.n.].

SETUA, D. K. et al. Characterization of elastomer blend and compatibility. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 74, n. 3, p. 480–489, 1999.

SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, FRANCIS X.; KIEMLE, David J; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6° ed. Rio de Janeiro - RJ: John Wiley & Sons Inc., 2006.

SINGH, Archana et al. Kinetic study on stereospecific polymerization of 1,3-butadiene using a nickel based catalyst system in environmentally friendly solvent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 51, n. 34, p. 11066–11071, 2012.

SKRABEC JR, Quentin R. **Rubber: An American Industrial History**. [s.l.] : McFarland Company, 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2013.

Synthetic rubber: Farewell golden period into the new normal. 2016. Disponível em: <<http://www.bonwellchina.com/English/html/6312044846.html>>. Acesso em: 1 jan. 2017.

TAKAHASHI, M. F. K.; DINIZ, M. F. Avaliação por espectroscopia infravermelho da microestrutura de poliuretano baseado em resina polibutadiênica hidroxilada. **Eclética Química**, [s. l.], 2002.

TAKEUCHI, M.; SHIONO, T.; SOGA, K. Polymerization of 1,3-butadiene with the catalyst system composed of a cobalt compound and methylaluminumoxane. **Polymer International**, [s. l.], 1992.

TANIGUCHI, Y. et al. Novel Neodymium -Based Ternary Catalyst, $\text{Nd}(\text{O}i\text{-Pr})_3/[\text{HNMe}_2\text{PH}]^*[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/i\text{-Bu}_3\text{Al}$, for isoprene polymerization. **Polymer Bulletin**, [s. l.], 2005.

TRACHT, Ursula; KLOPPENBURG, Heike. Modeling Nd-catalyzed butadiene rubber production. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 259, p. 76–84, 2007.

TULLO, Alexander H.(c&en/Chemical and Engineering News). Stretching Tires' Magic Triangle. **Chemical and Engineering News/ American Chemical Society**, [s.

l.], p. 10–14, 2009. Disponível em: <<https://cen.acs.org/articles/87/i46/Stretching-TiresMagic-Triangle.html>>

VITORINO, M. J.; ZINCK, P.; VISSEAU, M. Isoprene polymerization using a neodymium phenolate pre-catalyst combined to aluminium based co-catalyst.

European Polymer Journal, [s. l.], 2012.

WAKE, W. C.; TIDD, B. K.; LOADMAN, M. J. R. **Analysis of rubber and rubber-like polymers**. 3. ed. London: Applied Science Publishers LTD, 1983.

WANG, F. et al. Fully-reversible and semi-reversible coordinative chain transfer polymerizations of 1,3-butadiene with neodymium-based catalytic systems. **Polymer**, [s. l.], 2013.

WANG, Ping Yue et al. Characterization of the aging behavior of raw epoxidized natural rubber with a rubber processing analyzer. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 100, n. 2, p. 1277–1281, 2006.

WILSON, D. J. A Nd-carboxylate catalyst for the polymerization of 1,3-butadiene: The effect of alkylaluminums and alkylaluminum chlorides. **Journal of Polymer Science - Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], 1995.

WILSON, D. J. Polymerization of 1,3-butadiene using Aluminoxane-Based Nd-Carboxylate Catalysts. **Polymer International**, [s. l.], 1996.

WILSON, David J.; JENKINS, Derek K. Butadiene polymerisation using ternary neodymium-based catalyst systems - The effect of Nd:halide ratio and halide type. **Polymer Bulletin**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 257–264, 1995.

XAVIER, Fernando R. **Teoria do Campo Ligante**, 2014. Disponível em: <http://www.joinville.udesc.br/portal/professores/frxavier/materiais/Aula_3___Teoria_do_Campo_Ligante___TCL.pdf>

YU, Heping et al. Processing characteristics and thermal stabilities of gel and sol of epoxidized natural rubber. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 453–464, 2008.

ZHANG, Ping et al. Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I). **Polymer**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 257–263, 2010.

