



ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO CATIONICA DO ISOBUTENO EM SOLUÇÃO

Naiara da Conceição de Farias

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

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto
Márcio Nele de Souza
Amanda Lemette Teixeira
Brandão

Rio de Janeiro

Março de 2019

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO CATIONICA DO ISOBUTENO EM SOLUÇÃO

Naiara da Conceição de Farias

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

Examinada por:

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

Profa. Amanda Lemette Teixeira Brandão, D.Sc.

Profa. Maria Inês Bruno Tavares, D.Sc.

Dr. Márcio das Virgens Rebouças, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2019

Farias, Naiara da Conceição de

Estudo da polimerização catiônica do isobuteno em solução/ Naiara da Conceição de Farias. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXXVII, 245 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Amanda Lemette Teixeira Brandão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p 240-245.

1. Poli(isobuteno). 2. Polimerização catiônica. 3. Estudo cinético. 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 dissertação com muito amor e gratidão a meu namorado e parceiro de desafios, Augusto.

A meus pais: Maria e Eronildes e a minha tia Maria Euriza.

À família Magalhães.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças para seguir com meus sonhos e objetivos, por estar comigo em todos os momentos me guiando e por nunca me deixar só.

A minha mãe e pai, que, com muito esforço, sempre priorizaram minha educação, me apoiaram nas minhas tomadas de decisões e me deram todo amor que podiam.

A meu namorado Augusto, por ter enfrentado essa longa jornada junto comigo, me apoiando nos momentos mais difíceis, me dando muito suporte emocional. Muito obrigada pela amizade, amor, confiança, apoio, cuidado e companheirismo.

A minha irmã Tatiana e meu sobrinho Ruan, por todo amor e alegria que vocês me dão.

A minha tia Euriza, que sempre foi minha inspiração e exemplo de sucesso profissional.

À família Magalhães, por terem me acolhido como filha, por se preocuparem comigo e quererem sempre o meu bem.

A meus amigos da vida: Jaqueline, Thaissa, Lohana, Juliana, Fabio, Mara, Ruana, Patrícia, Renata, Ricardo, Felipe, Aninha, Jessica, Dauane, Carol Miranda, Luana, Washington, Michel, Tainara, Camila, Aline e Simon, que, mesmo com minha frequente ausência, foram sempre fonte de apoio e de alegria.

Aos Amigos do PEQ: Marcos Giro, Daniel, Luiza, Nathalia, Evelyn, Nina, Marina, Sérgio, Nevarado, Christian, Leo Netto, Reinaldo, Jonildo, Nayher, Carol Sá, Bruna, Carol bonita, Laura e Nicolis. Muito obrigada por tornarem meus dias no PEQ mais leves e alegres.

Aos amigos e funcionários do PEQ/ COPPE/UFRJ, em especial às secretárias Vera e Luciana, por todo apoio e por sempre estarem dispostas a ajudar e solucionar problemas.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Polímeros da UFRJ (EngePol): Luciana, Cazumbá, Larissa, Thainá, Mateus, Ana Carolina, Lys, Marcel, Thamires, Nathalie, Nathani, Natasha, Arthur, Felipe, Debora, André, Camila, Carlos Che, Angela, Diulia, Jéssica, Mariele, Martina, Rafael, Simoni, Adilson, Rafael Marinho, Ricardo e Vanessa. Muito obrigada por toda ajuda, troca de conhecimentos e pelos momentos de alegria e descontração no laboratório.

A minha querida e amada professora Ana Furtado, por todo apoio, carinho e conselho nos momentos tristes e alegres. Muito obrigada por tudo. Você tem sido minha luz e inspiração desde graduação na UERJ.

A minha orientadora Amanda Lemette, pela confiança, amizade e carinho. Muito obrigada por sempre estar disposta a me ajudar, com ou sem feriado, faça chuva ou sol, por Skype ou ao vivo. Você está sempre presente. Você sem dúvida está trilhando um caminho cheio de luz e eu estou muito feliz por você ter cruzado a minha vida.

A meu orientador Márcio Nele. Você é sem dúvida uma das pessoas responsáveis por eu ter chegado até aqui. Quando eu já estava desacreditada em mim no final do primeiro trimestre de disciplinas, você me deu forças para levantar a cabeça e seguir em frente. Muito obrigada por sempre ser tão positivo e alegre! Muito obrigada por acreditar em mim.

A meu orientador José Carlos, por sempre estar ao meu lado em cada tomada de decisão durante esta dissertação, por ter compartilhado todo seu conhecimento e experiência, por ter tido uma enorme paciência comigo durante meus momentos de desespero e ansiedade, por ter me permitido participar de projetos internos do grupo e por ter sido sempre tão gentil e amigo. Zé, se um dia eu for 10% do que você é hoje, eu estarei realizada! Você une inteligência, simplicidade e alegria em tudo que faz.

Aos laboratórios parceiros: Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ, pelas análises de espectroscopia no infravermelho; Laboratório Multiusuário de Análises por RMN (LAMAR) do Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais (NPPN) da UFRJ, pelas muitas análises de RMN.

Ao CENPES e a seus funcionários, Augusto Peres e Ana Carolina Silva, pelo apoio com as caracterizações.

Ao IMA e seu funcionário, Eduardo Miguez e Mariz Inês, por toda ajuda com o entendimento dos espectros de RMN.

Aos amigos do CIQA/México, Teresa e Yair, por terem me ajudado e ensinado muito sobre sistemas de polimerização e pela amizade e carinho diários.

À Braskem e a seus funcionários Pedro Invernici, Márcio Andrade, Márcio Rebouças, Eliana Vidal, Pedro Barlem e Rafael Pellicciotta, por todo o suporte de conhecimento,

material e financeiro, que foram essenciais para a manutenção de todos os experimentos realizados no decorrer da dissertação e pela grande oportunidade e confiança depositada.

Aos amigos do Laboratório de Desenvolvimento de tecnologia de processos (LDTP) da Braskem por todo carinho, apoio e força durante a reta final do mestrado. Obrigada pelas dicas e palavras de conforto nos momentos difíceis e por me acolherem tão bem em São Paulo.

À Arlanxeo e a seus funcionários, Nicolini, Moutinho e Moreno, por toda disponibilidade e colaboração com insumos para a manutenção de todos os experimentos.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Naiara da Conceição de Farias

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

ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO CATIONICA DO ISOBUTENO EM SOLUÇÃO

Naiara da Conceição de Farias

Março/2019

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Amanda Lemette Teixeira Brandão

Programa: Engenharia Química

O poli(isobuteno) (PIB) funcionalizado é utilizado como aditivo de óleos lubrificantes e gasolina. O PIB pode ser produzido por dois modos básicos, que resultam no PIB convencional (C-PIB) ou no PIB altamente reativo (HR-PIB). A cadeia produtiva do C-PIB para obtenção de seus derivados é mais perigosa e ambientalmente agressiva, por envolver o uso de halogenados, além de ser mais custosa, por requerer etapas adicionais de funcionalização. Por esse motivo, a polimerização cationica do isobuteno em solução foi estudada para avaliar os principais aspectos que influenciam as características do produto final, como as distribuições de massa molares e os teores de grupos vinílicos, visando à produção de HR-PIB. Foram avaliados efeitos associados ao modo de alimentação, volume do reator, tempo de polimerização, temperatura da reação, teor de água do meio, tipo e quantidade de cocatalisador, tipo de solvente e pureza da carga de monômero. Pôde-se concluir que a polaridade do solvente, a basicidade do cocatalisador e o teor de água do meio reacional são os fatores que mais afetam os teores de vinílico do produto final e as condições necessárias para a produção do HR-PIB.

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

STUDY OF THE SOLUTION CATIONIC ISOBUTENE POLYMERIZATION

Naiara da Conceição de Farias

March/2019

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Amanda Lemette Teixeira Brandão

Department: Chemical Engineering

Functionalized poly(isobutene) (PIB) is used as an additive in lubricating oils and gasoline. PIB can be produced through two basic routes, resulting in conventional PIB (C-PIB) or highly reactive PIB (HR-PIB). The chemical chain of C-PIB and derivatives is more dangerous and environmentally aggressive, as it involves the use of halogenates. Besides, it is costlier, as it requires additional functionalization steps. For this reason, the solution cationic polymerization of isobutene was studied to evaluate the main aspects that affect the characteristics of the final product, such as the molar mass distributions and the vinyl contents, aiming at the production of HR-PIB. Effects associated with the feeding mode, reactor volume, polymerization time, reaction temperature, water content, type and amount of cocatalyst, type of solvent and purity of the monomer load were evaluated. It is concluded that the solvent polarity, the basicity of the cocatalyst and the water content of the reaction medium are the factors that affect mostly the vinyl contents of the final product and the operation conditions required for production of HR-PIB.

Índice

Capítulo I – Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1. Objetivo principal.....	3
1.2.2. Objetivos específicos.....	3
1.3. Estrutura da dissertação	3
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	5
2.1. Polimerização iônica.....	6
2.2. Polimerização catiônica	7
2.2.1. Iniciação.....	8
2.2.2. Influência do solvente na iniciação	9
2.2.3. Influência do estado vivo e dormente da cadeia polimérica.....	10
2.2.4. Influência do teor de água na ativação do catalisador.....	10
2.2.5. Propagação.....	12
2.2.6. Transferência de cadeia	12
2.2.7. Terminação	14
2.3. Poli(isobuteno) - PIB	14
2.3.1. Poli(isobuteno) altamente reativo (HR-PIB).....	16
2.3.2. Poli(isobuteno) funcionalizado.....	21
2.4. Estudo bibliométrico do PIB (Artigos).....	22
2.4.1. Sistema catalítico	24
2.4.2. Solventes	25
2.4.3. Temperatura.....	26
2.4.4. Massas molares.....	27
2.4.5. HR-PIB	28

2.4.6.	Conclusões parciais do estudo bibliométrico dos artigos.....	32
2.5.	Estudo bibliométrico do PIB (Patentes).....	33
2.5.1.	Temperatura.....	34
2.5.2.	Sistema catalítico.....	36
2.5.3.	HR-PIB.....	37
2.5.4.	Conclusões parciais do estudo bibliométrico das patentes.....	39
2.6.	Produção de PIB com catalisadores à base de $AlCl_3$	39
2.7.	Comentários finais.....	47
Capítulo III – Materiais e Métodos.....		49
3.1.	Unidade Experimental.....	50
3.2.	Demais equipamentos.....	51
3.3.	Metodologia.....	52
3.3.1.	Síntese de PIB na ausência de doador de elétrons.....	54
3.3.2.	Síntese de PIB na presença de um doador de elétrons.....	57
3.4.	Condução dos experimentos.....	57
3.5.	Caracterizações.....	61
3.5.1.	Análise do rendimento.....	61
3.5.2.	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	62
3.5.3.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	64
3.5.4.	Ressonância magnética nuclear (RMN).....	68
Capítulo IV – Resultados e discussões.....		79
4.1.	Influência da metodologia de adição de reagentes.....	80
4.1.1.	Influência sobre os perfis de temperatura.....	81
4.1.2.	Influência sobre os perfis de pressão.....	82
4.1.3.	Influência sobre o rendimento em polímero.....	83
4.1.4.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	84
4.1.5.	Influência sobre os teores de vinílico.....	85

4.1.6.	Conclusões parciais	86
4.2.	Influência do volume relativo de solvente no meio de reação.....	87
4.2.1.	Influência sobre os perfis de temperatura.....	88
4.2.2.	Influência sobre os perfis de pressão.....	90
4.2.3.	Influência no rendimento.....	91
4.2.4.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	91
4.2.5.	Influência sobre os teores vinílicos	93
4.2.6.	Conclusões parciais	93
4.3.	Influência do tempo de reação	95
4.3.1.	Influência sobre os perfis de temperatura.....	96
4.3.2.	Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão	99
4.3.3.	Influência sobre o rendimento em polímero.....	99
4.3.4.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	101
4.3.5.	Influência sobre os teores vinílicos	104
4.3.6.	Conclusões parciais	105
4.4.	Influência da temperatura inicial de polimerização	106
4.4.1.	Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura	107
4.4.2.	Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão	111
4.4.3.	Influência sobre o rendimento em polímero.....	113
4.4.4.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	114
4.4.5.	Influência sobre os teores vinílicos	117
4.4.6.	Conclusões parciais	120
4.5.	Influência da adição de cocatalisador	122
4.5.1.	Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura	123
4.5.2.	Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão	128
4.5.3.	Influência sobre o rendimento em polímeros	130
4.5.1.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	132

4.5.2.	Influência sobre os teores de grupamento vinílico	137
4.5.1.	Conclusões parciais	143
4.6.	Influência da adição de água.....	144
4.6.1.	Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura	145
4.6.2.	Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão	148
4.6.3.	Influência sobre o rendimento em rendimento	150
4.5.1.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	152
4.5.2.	Influência sobre os teores de grupamento vinílico	158
4.5.3.	Conclusões parciais	160
4.7.	Influência da pureza da carga	162
4.7.1.	Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura	163
4.7.2.	Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão	165
4.7.3.	Influência sobre o rendimento em polímero.....	166
4.7.4.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	167
4.7.5.	Influência sobre os teores de grupamento vinílico	169
4.7.6.	Conclusões parciais	171
4.8.	Influência do tipo de solvente	172
4.8.1.	Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura	173
4.8.2.	Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão	176
4.8.3.	Influência sobre o rendimento em polímero.....	178
4.8.4.	Influência sobre as distribuições de massas molares.....	180
4.8.5.	Influência sobre os teores de grupamento vinílico	183
4.8.6.	Conclusões parciais	186
4.9.	Discussão final.....	187
Capítulo V – Conclusão.....		191
5.1.	Conclusão Geral.....	191
5.2.	Conclusões específicas	191

5.3. Considerações finais	193
Capítulo VI– Anexos	195
6.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	195
6.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	215
6.3. Correlação	237
Capítulo VII –Referências Bibliográficas	240

Índice de Figuras

Figura 1: Fluxograma esquemático dos principais tipos de polimerização.....	5
Figura 2: Etapa de iniciação: formação do complexo catalítico e reação de formação do polímero ativo com tamanho de cadeia unitário (adaptado de ODIAN, 2004).....	8
Figura 3: Mecanismo cinético esquemático da etapa de iniciação da polimerização catiônica (A: catalisador; X: cocatalisador; A*: iniciador; M: monômero; P: cadeia polimérica).....	8
Figura 4: Diferentes configurações possíveis para as espécies em crescimento: (a) covalente; (b) par iônico íntimo; (c) par iônico separado por solvente e (d) íons livres totalmente solvatados (adaptado de ODIAN, 2004). $\sim\text{B}^{\oplus}$ representa a espécie catiônica em crescimento e A^{\ominus} representa o contra-íon.....	9
Figura 5: Equilíbrio entre a espécie dormente e a espécie ativa na polimerização catiônica (adaptado de (FAUST; SHAFFER, 1997)).	10
Figura 6: Esquema ilustrativo da etapa de equilíbrio entre espécie dormente (Pi) e ativa (Pi^*) na polimerização catiônica.	10
Figura 7: Mecanismo de formação do complexo catalítico à base de AlCl_3 e água, seguido da formação de cadeia polimérica de tamanho unitário (ADDECOTT; MAYOR; TURTON, 1967).....	11
Figura 8: Efeito da concentração da água sobre as taxas de polimerização do estireno em CCl_4 a 25 °C iniciado por SnCl_4 . Concentrações de iniciador iguais a 0,08M (\ominus) e 0,12M (\blacktriangle) (adaptado de ODIAN, 2004). R_p é a taxa de polimerização e $[\text{H}_2\text{O}]$ é a concentração de água no meio.....	11
Figura 9: Propagação da cadeia polimérica viva em uma polimerização catiônica.	12
Figura 10: Esquema ilustrativo da etapa de propagação em uma polimerização catiônica.	12
Figura 11: Transferência de reatividade para o monômero na polimerização catiônica. 13	
Figura 12: Esquema ilustrativo da etapa de transferência para o monômero na polimerização catiônica.	13
Figura 13: Transferência de reatividade para o contra-íon na polimerização catiônica. 13	

Figura 14: Esquema ilustrativo da etapa de transferência para o contra-íon na polimerização catiônica.	14
Figura 15. Esquema ilustrativo da etapa de terminação espontânea na polimerização catiônica.....	14
Figura 16: Ilustração esquemática da isomerização do PIB (Parte A) (adaptado de DIMITROV <i>et al.</i> , 2011).....	18
Figura 17: Ilustração esquemática da isomerização do PIB (Parte B) (adaptado de DIMITROV <i>et al.</i> , 2011).....	19
Figura 18: Ilustração esquemática da isomerização do PIB (Parte C) (adaptado de DIMITROV <i>et al.</i> , 2011).....	20
Figura 19: Ilustração esquemática da etapa de "backbiting".	21
Figura 20: Ilustração esquemática da formação de PIB-Cl (adaptado de DIMITROV; EMERT; FAUST, 2012).	21
Figura 21: Ilustração esquemática da formação da olefina acoplada.	21
Figura 22: Processo esquemático para funcionalização do HR-PIB (adaptado de RACH, 2010).....	22
Figura 23: Documentos publicados entre os anos de 1934 e 2017, segundo busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	23
Figura 24: Distribuição dos países produtores dos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	24
Figura 25: Distribuição de catalisadores nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	25
Figura 26: Distribuição de solventes nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	26
Figura 27: Distribuição de temperaturas nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	27
Figura 28: Distribuição de massas molares médias nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).	28

Figura 29: Distribuição de universidades autoras de artigos associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	29
Figura 30: Distribuição de temperaturas associadas à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	29
Figura 31: Distribuição de faixas de temperatura em artigos associados à produção de HR-PIB e C-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).	30
Figura 32: Distribuição de catalisadores em artigos associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).	31
Figura 33: Distribuição de cocatalisadores associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	31
Figura 34: Distribuição de solventes associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave " <i>Isobutylene Polymerization</i> " e " <i>Isobutene Polymerization</i> " (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).....	32
Figura 35: Distribuição da produção de patentes de PIB	34
Figura 36: Principais empresas e grupos de pesquisa que detém patentes relacionadas a PIB	35
Figura 37: Comparação entre os perfis de temperatura das patentes totais, C-PIB e HR-PIB	35
Figura 38. Principais catalisadores reportados pelas patentes	36
Figura 39. Principais cocatalisadores reportados pelas patentes	37
Figura 40. Principais catalisadores reportados pelas patentes para a produção de HR-PIB	38

Figura 41. Principais catalisadores reportados pelas patentes para a produção de HRPIB	38
Figura 42: Esquema ilustrativo da unidade de polimerização catiônica do isobuteno em solução.....	51
Figura 43. Fotografia da <i>glove box</i> usada para manipulação de reagentes.....	51
Figura 44: Esquema ilustrativo da unidade de coleta de monômero.....	52
Figura 45: Fotografia da unidade de coleta de monômero	53
Figura 46: Metodologia experimental da polimerização catiônica do isobuteno em solução.....	54
Figura 47: Esquema ilustrativo da Metodologia 1 de alimentação dos reagentes.....	55
Figura 48: Esquema ilustrativo da Metodologia 2 de alimentação dos reagentes.....	56
Figura 49: Esquema ilustrativo da Metodologia 3 de alimentação dos reagentes.....	57
Figura 50: Espectro de FTIR de amostra comercial de C-PIB.....	66
Figura 51: Espectros de FTIR de amostras comerciais de C-PIB e HR-PIB.	67
Figura 52: Esquema ilustrativo da metodologia de cálculo das áreas dos espectros de FTIR de amostras de PIB.	67
Figura 53: Possíveis estruturas moleculares presentes em amostras de PIB.....	69
Figura 54. Estruturas moleculares mais prováveis em amostras de PIB, segundo SIMISON <i>et al.</i> (2006) e UMMADISSETTY <i>et al.</i> (2011).	70
Figura 55: Espectro de RMN ¹ H de amostra comercial de C-PIB.	74
Figura 56: Espectro de RMN ¹ H de amostra comercial de HR-PIB.	75
Figura 57: Comparação entre espectros de RMN ¹ H de amostras comerciais de C-PIB e HR-PIB.	76
Figura 58: Ilustração esquemática da deconvolução de espectro de RMN ¹ H de amostra comercial de C-PIB.	77
Figura 59: Ilustração esquemática da deconvolução de espectro de RMN ¹ H de amostra comercial de HR-PIB.....	78
Figura 60: Representação esquemática das diferentes fases do estudo proposto.....	79
Figura 61: Representação esquemática dos estudos de metodologia propostos.....	80
Figura 62: Esquema ilustrativo das 3 metodologias de alimentação de reagentes utilizadas.....	81
Figura 63: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	82

Figura 64: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	83
Figura 65: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre as distribuições de massas molares dos produtos resultantes das polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	85
Figura 66: Representação esquemática dos estudos relacionados às variações de volume do meio reacional.....	87
Figura 67: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	89
Figura 68: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C durante 1 h e 30 min.....	89
Figura 69: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	90
Figura 70: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C durante 1 h e 30 min.....	90
Figura 71: Influência do volume de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	92
Figura 72: Influência do volume de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C durante 1 h e 30 min.....	92
Figura 73. Representação esquemática dos estudos relacionados às variações de tempo de reação.....	95
Figura 74: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C com 100 mL de solvente.....	97
Figura 75: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C com 100 mL de solvente.....	97

Figura 76: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura e respectivos erros de medição nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C com 100 mL de solvente.	98
Figura 77: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura e respectivos erros de medição nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C com 100 mL de solvente.	98
Figura 78: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente.	99
Figura 79: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C com 100 mL de solvente.	100
Figura 80: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C com 100 mL de solvente.	100
Figura 81: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente, com 90 min de reação.	101
Figura 82: Influência do tempo de reação sobre as distribuições de massas molares de amostras do produto final das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente a 20 °C.	103
Figura 83: Influência do tempo de reação sobre as distribuições de massas molares de amostras do produto final das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente a 30 oC.	103
Figura 84: Influência do tempo de reação sobre os teores de vinílico avaliados por FTIR de amostras do produto final das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente.	105
Figura 85. Representação esquemática dos estudos relacionados às variações da temperatura inicial da reação.	106
Figura 86: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.	108

Figura 87: Influência da temperatura inicial de reação sobre os saltos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.....	108
Figura 88: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.....	109
Figura 89: Influência da temperatura inicial de reação sobre os saltos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.....	109
Figura 90: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico.	110
Figura 91: Influência da temperatura inicial de reação sobre os saltos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico.	110
Figura 92: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.....	111
Figura 93: Influência da temperatura inicial de sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.....	112
Figura 94: Influência da temperatura inicial de reação reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico.	112
Figura 95: Influência do cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e a temperatura de 0 °C.	115
Figura 96: Influência da temperatura inicial de reação sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.	116
Figura 97: Influência da temperatura inicial de reação sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a	

Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.....	116
Figura 98: Influência da temperatura inicial de reação sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.....	117
Figura 99: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de diferentes cocatalisadores	119
Figura 100. Influência do cocatalisador	122
Figura 101: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador	124
Figura 102: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador...	124
Figura 103: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador...	127
Figura 104: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.	127
Figura 105: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.....	128
Figura 106: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.....	128

Figura 107: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	129
Figura 108: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.....	129
Figura 109: Influência da adição de cocatalisador sobre o rendimento em polímero nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	131
Figura 110: Influência da adição de cocatalisador sobre as massas molares médias numéricas dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.....	134
Figura 111. Influência da adição de cocatalisador sobre os índices de polidispersão dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	135
Figura 112: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	135
Figura 113: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	136
Figura 114: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	136
Figura 115: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	137

Figura 116: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	139
Figura 117: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	140
Figura 118: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	140
Figura 119: Análise de cloro do C-PIB padrão no equipamento <i>aj-analyzer multi</i> EA 5000.	141
Figura 120. Representação esquemática dos estudos relacionados à adição de água no meio reacional.....	144
Figura 121: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de <i>iPr</i> 2O.	146
Figura 122: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.....	146
Figura 123: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de <i>iPr</i> 2O.	147
Figura 124: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.....	147
Figura 125: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de <i>iPr</i> 2O.	148
Figura 126: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.....	149

Figura 127: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.	149
Figura 128: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.....	150
Figura 129: Influência da adição de água sobre os rendimentos em polímero nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.	151
Figura 130: Influência da adição de água sobre as massas molares médias numéricas dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.....	154
Figura 131: Influência da adição de água sobre os índices de polidispersão dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.....	155
Figura 132: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.	156
Figura 133: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.....	156
Figura 134: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.	157
Figura 135: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS..	157
Figura 136: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.	158

Figura 137. Influência da pureza da carga.....	162
Figura 138: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	164
Figura 139: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.....	164
Figura 140: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	165
Figura 141: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.....	166
Figura 142: Influência da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	168
Figura 143: Influência da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico	169
Figura 144: Influência da pureza da carga sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O ou de Bu ₂ O.	170
Figura 145. Representação esquemática dos estudos relacionados ao tipo de solvente.	172
Figura 146. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	175
Figura 147. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.	175

Figura 148. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	176
Figura 149. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	177
Figura 150. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	177
Figura 151. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.	178
Figura 152. Influência do tipo de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	181
Figura 153. Influência do tipo de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.	182
Figura 154. Influência do tipo de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	183
Figura 155: Influência da pureza do tipo de solvente sobre os teores de vinílico por FTIR dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes e 100 mL de solvente.	184
Figura 156: Tabela de correlação dos ensaios experimentais propostos no Item 3.4 por meio do emprego do <i>software</i> STATISTICA 7®.	190
Figura 157. Espectros de FTIR comparativo das metodologias.	195
Figura 158. Influência do volume nos espectros de FTIR.	196
Figura 159. FTIR – Influência do Tempo, com temperatura inicial de 20°C.	197
Figura 160. FTIR – Influência do Tempo, com temperatura inicial de 30°C.	198
Figura 161. Influência da temperatura inicial nos espectros de FTIR, sem cocatalisador.	199
Figura 162. Influência da temperatura inicial nos espectros de FTIR, usando éter dibutílico.	200

Figura 163. Influência da temperatura inicial nos espectros de FTIR, usando éter isopropílico.....	201
Figura 164. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando éteres a T=0°C	202
Figura 165. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando éteres a T=30°C	203
Figura 166. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando álcoois e silano a T=0°C	204
Figura 167. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando álcoois e silano a T=30°C	205
Figura 168. Influência de água nos espectros de FTIR, usando CHDMS a T=0°C	206
Figura 169. Influência de água nos espectros de FTIR, usando CHDMS a T=20°C ...	207
Figura 170. Influência de água nos espectros de FTIR, usando éter isopropílico a T=0°C	208
Figura 171. Influência de água nos espectros de FTIR, usando éter isopropílico a T=20°C	209
Figura 172. Influência da pureza da carga no teor vinílico por FTIR com iPr ₂ O.....	210
Figura 173. Influência da pureza da carga no teor vinílico por FTIR com Bu ₂ O.....	211
Figura 174. Influência do solvente nos espectros de FTIR	212
Figura 175. Influência do solvente, sem cocatalisador nos espectros de FTIR.....	213
Figura 176. Influência do solvente (tolueno) nos espectros de FTIR.....	214
Figura 177. Espectro de RMN do experimento EXP 19 a 0 °C com 25 µL de éter dibutílico.....	215
Figura 178. Espectro de RMN do experimento EXP 20 a 10 °C com 25 µL de éter dibutílico.....	216
Figura 179. Espectro de RMN do experimento EXP 21 a 20 °C com 25 µL de éter dibutílico.....	217
Figura 180. Espectro de RMN do experimento EXP 22 a 30 °C com 25 µL de éter dibutílico.....	218
Figura 181. Espectro de RMN do experimento EXP 23 a 0 °C com 25 µL de éter isopropílico.....	219
Figura 182. Espectro de RMN do experimento EXP 24 a 10 °C com 25 µL de éter isopropílico.....	220

Figura 183. Espectro de RMN do experimento EXP 25 a 20 °C com 25 µL de éter isopropílico.....	221
Figura 184. Espectro de RMN do experimento EXP 26 a 20 °C com 25 µL de éter isopropílico.....	222
Figura 185. Espectro de RMN do experimento EXP 15 em hexano a 0 °C sem cocatalisador.....	223
Figura 186. Espectro de RMN do experimento EXP 32 em hexano a 0 °C com 25 µL de difenil éter.....	224
Figura 187. Espectro de RMN do experimento EXP 33 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter isoamílico	225
Figura 188. Espectro de RMN do experimento EXP 34 em hexano a 0 °C com 25 µL de CHDMS.....	226
Figura 189. Espectro de RMN do experimento EXP 35 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter de petróleo	227
Figura 190. Espectro de RMN do experimento EXP 36 em hexano a 0 °C com 25 µL de metanol.....	228
Figura 191. Espectro de RMN do experimento EXP 37 em hexano a 0 °C com 25 µL de isopropanol.....	229
Figura 192. Espectro de RMN do experimento EXP 55 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter isopropílico com corrente de refinado (46 wt%).....	230
Figura 193. Espectro de RMN do experimento EXP 56 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter dibutílico com corrente de refinado (46 wt%).....	231
Figura 194. Espectro de RMN do experimento EXP 30 em tolueno a 0 °C sem cocatalisador.....	232
Figura 195. Espectro de RMN do experimento EXP 57 em CH ₂ Cl ₂ a 0 °C com 330 µL de éter dibutílico.....	233
Figura 196. Espectro de RMN do experimento EXP 31 em tolueno a 0 °C com 330 µL de éter dibutílico.....	234
Figura 197. Espectro de RMN do experimento EXP 28 em CH ₂ Cl ₂ (0,4) + Hexano (0,6) a 0 °C com 330 µL de éter dibutílico.....	235
Figura 198. Espectro de RMN do experimento EXP 29 em Tolueno (0,4) + Hexano (0,6) a 0 °C com 330 µL de éter dibutílico.....	236

Figura 199: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de éter dibutílico sob influência da variação da temperatura.	237
Figura 200: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de éter isopropílico sob influência da variação da temperatura.....	237
Figura 201: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de cocatalisadores variados.....	238
Figura 202: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de carga com pureza distinta.....	238
Figura 203: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio da variação do tipo de solvente.....	239

Índice de Tabelas

Tabela 1: Descrição dos experimentos realizados.....	58
Tabela 2: Áreas e razões dos picos A e B de espectros de FTIR de amostras de C-PIB e HR-PIB comerciais.....	66
Tabela 3: Deslocamentos químicos de átomos de hidrogênio de amostras de PIB, segundo análises de RMN ¹ H. (SIMISON <i>et al.</i> , 2006) (UMMADISSETTY <i>et al.</i> , 2011).....	69
Tabela 4: Comparação de metodologias de cálculo dos teores de vinílicos terminais de amostras de PIB a partir de RMN ¹ H, sem deconvolução das áreas dos picos.	73
Tabela 5: Comparação de metodologias de cálculo dos teores de vinílicos terminais de amostras de PIB a partir de RMN ¹ H, com deconvolução das áreas dos picos.....	73
Tabela 6: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	84
Tabela 7: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.....	86
Tabela 8: Influência da temperatura e do volume de solvente sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes durante 1 h e 30 min.	91
Tabela 9: Influência da temperatura e do volume de solvente sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes durante 1 h e 30 min.....	93
Tabela 10: Influência do tempo de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C.....	102
Tabela 11: Influência do tempo de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C.....	102
Tabela 12: Influência do tempo de reação sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C.	104

Tabela 13: Influência do tempo de reação sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C.	104
Tabela 14 : Influência da temperatura inicial de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.....	113
Tabela 15: Influência da temperatura inicial de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25mL de	114
Tabela 16: Influência da temperatura inicial de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25mL de éter isopropílico	114
Tabela 17: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.	118
Tabela 18: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico..	118
Tabela 19: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico.	118
Tabela 20: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico, avaliada por RMN.	120
Tabela 21: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico, avaliada por RMN.	121
Tabela 22: Estrutura química dos cocatalisadores utilizados no presente estudo.	126

Tabela 23: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.....	131
Tabela 24: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.....	132
Tabela 25: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.....	132
Tabela 26: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.....	133
Tabela 27: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	138
Tabela 28: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	138
Tabela 29: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	139
Tabela 30: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.	139
Tabela 31: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador, usando dados	141

Tabela 32: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador, usando dados de RMN.	142
Tabela 33: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	151
Tabela 34: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.	152
Tabela 35: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	152
Tabela 36: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.	153
Tabela 37: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 25 µL de iPr ₂ O.	159
Tabela 38: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.	159
Tabela 39: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	160
Tabela 40: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.	160
Tabela 41. Composição da corrente de refinado.	163

Tabela 42: Influência da pureza da carga sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	167
Tabela 43: Influência da pureza da carga sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de Bu ₂ O.	167
Tabela 44: Influência da pureza da carga sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O.	170
Tabela 45: Influência da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.	170
Tabela 46: Influência da pureza da carga sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr ₂ O ou de Bu ₂ O.	171
Tabela 47: Influência do tipo de solvente sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	179
Tabela 48 : Influência do tipo de solvente sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu ₂ O.	180
Tabela 49 : Influência do tipo de solvente sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.	180
Tabela 50 : Influência da pureza do tipo de solvente sobre os teores de vinílico por FTIR dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a	

Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 μ L de Bu ₂ O.....	184
Tabela 51 : Influência da pureza do tipo de solvente sobre os teores de vinílico por RMN dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 μ L de Bu ₂ O.....	185
Tabela 52 : Influência da quantidade de cocatalisador sobre os teores de vinílico por RMN dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de tolueno e na presença de Bu ₂ O ...	186

Abreviaturas e Siglas

PIB - poli(isobuteno)

C-PIB - poli(isobuteno) convencional

HR-PIB - poli(isobuteno) altamente reativo

IB- Isobuteno

GPC – Cromatografia por permeação de gel

RMN – Ressonância magnética nuclear

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

CumOH – 2-fenil-2-propanol

AlCl₃ – Cloreto de alumínio

BF₃ – Trifluoreto de boro

AlCl₃OBu₂ – Complexo de cloreto de alumínio com éter dibutílico

M_n – Massa molar numérica média

M_w – Massa molar ponderal média

IP – Índice de polidispersão

CHDMS - CicloHexil-dimetoxi-metil-silano

iPr₂O- Éter isopropílico

Bu₂O- Éter dibutílico

Da- Dalton

Capítulo I – Introdução

1.1. Motivação

A presença de impurezas, tais como fuligem, sujeiras e água, no óleo lubrificante podem comprometer a eficiência do produto. Em particular, a presença de gotículas de água pode resultar em coalescência, retenção de impurezas e formação de uma espécie de lodo no óleo, comprometendo a eficiência do motor (NORMAN; SUER, 1968). Esse cenário é geralmente mais importante quando o carro realiza percursos curtos, pois o motor pode não atingir temperaturas suficientemente altas para evaporar a água suja suspensa no óleo. Como o filtro do motor retém apenas os particulados sólidos, as gotículas de água se acumulam no sistema. Como a dispersão constitui um meio termodinamicamente desfavorável, devido à alta energia interfacial oriunda da diferença de polaridades da água e do óleo lubrificante, o conteúdo de energia é minimizado por meio da coalescência, que leva à formação de gotas maiores, capazes de reter os particulados sólidos e favorecer a formação de lodo (NORMAN; SUER, 1968).

Quando adicionado ao óleo, o poli(isobuteno) (PIB) funcionalizado com aminas apresenta propriedades dispersantes que permitem manter as gotículas de água dispersas no meio, evitando a formação de lodo e garantindo o bom desempenho do óleo lubrificante por longos períodos. O PIB funcionalizado é constituído por uma longa calda apolar, formada pela cadeia polimérica, e uma cabeça polar, constituída pelo grupamento amino. Na interface água e óleo, a cauda apolar interage com o óleo lubrificante, enquanto a cabeça polar interage com a água, formando uma barreira física e eletrônica que evita a coalescência das gotas de água. Em particular, a presença do dispersante diminui a energia acumulada na interface entre a água e o óleo, prevenindo a coalescência.

Para que o PIB seja usado como aditivo de óleo lubrificante e gasolina, é preciso que ele seja funcionalizado por meio da reação do PIB com o anidrido maléico, resultando na produção do PIBSA (succinato de poli(isobuteno) ou *Polyisobutylsuccinic anhydride*), que é posteriormente modificado por intermédio da reação com uma amina (BASF, 1999). Com base nesse processo, o PIB pode ser classificado como PIB convencional (C-PIB) ou como PIB altamente reativo (HR-PIB). O C-PIB apresenta maior fração de insaturações internas (endo e tri-substituídas), que são menos reativas que as insaturações terminais (exo) presentes no HR-PIB (BASF, 1999). Por isso, o HR-PIB reage

diretamente com o anidrido maléico, enquanto o C-PIB requer um processo de cloração para se tornar ativo e passível de funcionalização com aminas (RACH, 2010). O processo de cloração, além de ser agressivo para o ambiente e a saúde humana, é também mais custoso, visto que requer a utilização de etapas de purificação do produto para a remoção de impurezas (cloretos) provenientes da cloração, conferindo mais gastos com equipamentos e utilidades.

A principal rota tecnológica usada para a produção de HR-PIB é a que faz uso do trifluoreto de boro (BF_3) como catalisador e de álcoois secundários, como isopropanol e 2-butanol, como cocatalisadores. Esta rota já é amplamente conhecida na literatura e a maior parte da tecnologia relacionada com o uso do BF_3 para a produção de HR-PIB é de domínio da BASF (RATH, 1994) (RATH; *et al.*, 2003) (BODE; *et al.*, 2008). Essas rotas, no entanto, requerem o uso frequente de solventes halogenados polares e temperaturas muito baixas, frequentemente próximas de $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, o BF_3 é um catalisador perigoso para a saúde e agressivo para o ambiente. A principal rota tecnológica usada para a produção de C-PIB é a que faz uso do tricloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador (TEGGE, 1962)(MCCAULAY, 1981)(ABERNATHY; JURGENS, 1983). Essas rotas requerem o uso de solventes apolares e temperaturas relativamente mais altas, frequentemente próximas de $40\text{ }^\circ\text{C}$, sendo por isso operacionalmente mais convenientes. No entanto, de modo geral, a rota do HR-PIB apresenta algumas vantagens comparativas em relação à cadeia química do C-PIB, tais como as menores quantidades de subprodutos gerados, os altos teores de insaturação terminal vinílica do produto final (geralmente igual ou superior 85 %) (BASF, 1999), bem como as demandas de mercado de poli(isobuteno) e a simplificação das reações posteriores do processo de produção por eliminar a necessidade de cloração.

O desenvolvimento de novas rotas de produção de PIB, envolvendo melhorias das condições operacionais e o emprego de novos sistemas catalíticos com menor toxicidade, tem despertado grande interesse de estudo da indústria e da comunidade acadêmica. Dessa maneira, este trabalho compreende o estudo da polimerização catiônica do isobuteno em solução a temperatura inicial alta ($> 0\text{ }^\circ\text{C}$) e por meio do emprego de cloreto de alumínio como catalisador, por apresentar maior facilidade de manipulação em laboratório e baixa toxicidade, quando comparado com o BF_3 .

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo principal

Com base no que foi exposto, a presente dissertação tem o objetivo principal de estudar o efeito dos parâmetros de operação sobre a polimerização catiônica do isobuteno em solução, visando a caracterizar a viabilidade de produzir HR-PIB a temperaturas elevadas (superiores a 0 °C) em meio solvente à base de n-hexano, usando sistemas catalíticos à base de AlCl_3 .

1.2.2. Objetivos específicos

Além do objetivo principal perseguido, o estudo também procurou atingir os seguintes objetivos específicos:

- analisar a influência do tempo de reação, da forma de adição de reagentes, da presença de água no meio reacional, do uso de cocatalisadores, da temperatura da reação, do tipo de solvente e da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares, índices de polidispersão, rendimentos e teores de vinílico do polímero final obtido;
- caracterizar os polímeros obtidos por meio de análises de GPC (cromatografia de permeação em gel), de RMN (ressonância magnética nuclear) e FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier), para identificação das distribuições de massas molares e da formação de insaturações vinílicas terminais;

1.3. Estrutura da dissertação

A dissertação é constituída por cinco capítulos, incluindo este breve capítulo introdutório, um apêndice e uma lista de referências bibliográficas. O Capítulo II apresenta uma ampla revisão bibliográfica sobre o tema abordado, descrevendo os principais aspectos mecanísticos da polimerização catiônica do isobuteno em solução, as principais propriedades e aplicações do PIB e as diferenças mais relevantes existentes entre o C-PIB e o HR-PIB. No Capítulo II são também feitos estudos bibliométricos dos artigos e patentes disponíveis na literatura, e dedicados à produção de PIB, e sobre os aspectos particulares relacionados à síntese de PIB por meio da polimerização catiônica

do isobuteno com AlCl_3 . No Capítulo III são apresentadas as diferentes metodologias experimentais utilizadas neste trabalho e as técnicas adotadas para a caracterização dos polímeros produzidos. No Capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, com ênfase na influência do modo de alimentação dos reagentes, do tempo e temperatura de reação, do tipo de solvente, do uso de cocatalisador, dos teores de água no meio reacional e da pureza da carga sobre as propriedades do produto final. No Capítulo V são apresentadas as principais conclusões alcançadas e feitas sugestões para estudos futuros.

A presente dissertação foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Polímeros (EngePol) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Agradecemos o Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ, pelas análises de espectroscopia no infravermelho; o Laboratório Multiusuário de Análises por RMN (LAMAR) do Núcleo de Pesquisa de Produtos Naturais (NPPN) da UFRJ, pelas muitas análises de RMN; o Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), pelo apoio com algumas caracterizações de GPC; e o Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA) da UFRJ, pelo apoio com a interpretação de espectros de RMN.

Capítulo II - Revisão Bibliográfica

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades químicas fundamentais (meros), oriundas da reação de moléculas menores (monômeros) por intermédio de reações de polimerização (MANO; MENDES, 1999). O mecanismo de polimerização corresponde à maneira pela qual os monômeros se encadeiam na estrutura polimérica, podendo ser classificado genericamente como mecanismos de policondensação ou poliadição (CAROTHERS, 1929). A Figura 1 apresenta um esquema ilustrativo dos principais tipos de polimerização.

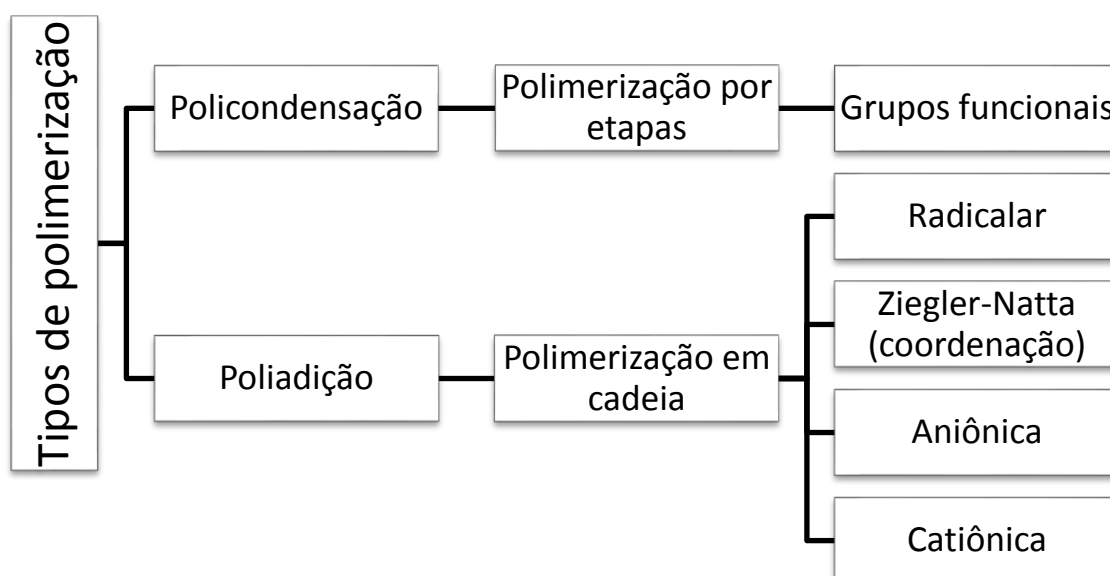


Figura 1: Fluxograma esquemático dos principais tipos de polimerização.

A polimerização por policondensação está relacionada à reação entre grupos funcionais e usualmente associada à formação de moléculas menores (quase sempre água). Neste tipo de polimerização ocorre o crescimento gradativo das massas molares, à medida que a conversão dos grupos funcionais avança. A polimerização por poliadição está normalmente relacionada à presença de um sítio ativo que promove a inserção sequencial de meros na cadeia polimérica, ocorrendo mais comumente por meio de radicais livres, complexos de coordenação ou espécies carbo-iônicas (catiônica ou aniônica) (MACHADO; LIMA; PINTO, 2007). O crescimento da cadeia polimérica,

nesse caso, é normalmente rápido, resultando em massas molares elevadas mesmo quando a conversão é baixa (ODIAN, 2004).

Um exemplo de um material de grande importância industrial cuja síntese é feita por meio do mecanismo de polimerização por adição do tipo catiônica é o PIB. O PIB apresenta grande interesse comercial devido às excelentes propriedades térmicas, estabilidade química, propriedades dispersantes e detergentes dos derivados funcionalizados, à baixa permeabilidade a gases e à boa flexibilidade (VASILENKO; SHIMAN; KOSTJUK, 2011). O PIB encontra aplicações importantes como aditivo de óleos combustíveis, aditivo de lubrificantes, formulação de adesivos e selantes e produção de borracha butílica (BASF, 1999). Por constituir o tema principal do trabalho, discutem-se a seguir alguns aspectos relevantes das polimerizações iônicas por poliadição.

2.1. Polimerização iônica

A polimerização iônica é caracterizada pela presença de íons no grupo terminal da cadeia polimérica em crescimento, que constituem os sítios ativos da polimerização. As polimerizações iônicas podem ser de dois tipos: aniônica ou catiônica. Na polimerização aniônica, a cadeia polimérica em crescimento apresenta um carbânion na cadeia carbônica, enquanto a polimerização catiônica é caracterizada pela presença de um carbocátion. Essas espécies iônicas são capazes de interagir com as insaturações vinílicas presentes em espécies insaturadas, proporcionando o crescimento da cadeia polimérica (HELFFERICH, 2004).

Os mecanismos de polimerização iônica apresentam as etapas características de iniciação, propagação e terminação. A etapa de terminação não ocorre por mecanismos bimoleculares, visto que as cadeias poliméricas iônicas em crescimento apresentam a mesma carga e se repelem, permanecendo vivas até que ocorra a terminação espontânea ou alguma reação de transferência de cadeia (HELFFERICH, 2004). Os carboíons são usualmente instáveis e interagem de forma rápida com as espécies monoméricas, favorecendo a ocorrência de altas taxas de polimerização, quando comparadas com as taxas usualmente observadas em polimerizações radiculares (ODIAN, 2004). Outro fator que contribui com o aumento da taxa de polimerização é a baixa eficiência de terminação, havendo um número relativamente maior de cadeias vivas presentes no meio reacional (HELFFERICH, 2004). Diferente do que é observado nas polimerizações aniônicas, a

ocorrência de reações de transferência e quebra da cadeia decorrente de isomerização são muito prováveis nas polimerizações catiônica promovendo o aumento da dispersividade da distribuição de massa molar do polímero sintetizado (ODIAN, 2004).

2.2. Polimerização catiônica

Para que ocorra a formação do PIB por intermédio da polimerização catiônica, é preciso que a polimerização seja iniciada por espécies doadoras de prótons, por meio da utilização de um ácido protônico (ácido de Bronsted) ou de um ácido aprótico (ácido de Lewis). Estas espécies são conhecidas como catalisadores ou co-iniciadores. Ácidos protônicos são espécies capazes de doar prótons, como os íons H^+ , capazes de interagir com a dupla ligação presente no monômero e promover a iniciação da polimerização por meio da formação de uma cadeia polimérica viva. Neste cenário, o polímero vivo encontra-se carregado positivamente e a espécie aniônica do ácido atua como contra-íon do polímero vivo (estabilizando parcialmente o carbocátion). Quando a espécie aniônica do ácido apresenta alta nucleofilicidade (medida da rapidez com que um nucleófilo é capaz de reagir com uma espécie deficiente de elétrons), é possível que esta espécie forme uma ligação covalente com a cadeia polimérica viva, promovendo a terminação indesejada da cadeia polimérica e dificultando a ocorrência da etapa de propagação. Desta maneira, o uso de ácidos halogenados como iniciadores não é recomendado, devido à alta nucleofilicidade dessas espécies (ODIAN, 2004).

De forma alternativa, ácidos apróticos (ácidos de Lewis) têm sido largamente utilizados industrialmente para iniciar polimerizações catiônicas. Para isso, uma grande variedade de ácidos de Lewis tem sido empregada, sendo que os ácidos de Lewis mais comumente descritos na literatura são os catalisadores do tipo Friedel Crafts ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $SbCl_5$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$, PCl_5) e os respectivos derivados organometálicos ($RAICl_2$, R_2AlCl , R_3Al) (ODIAN, 2004). Os ácidos de Lewis recebem elétron de espécies doadoras de elétrons que são adicionadas ao sistema para formar o complexo catalítico (FAUST; SHAFFER, 1997).

2.2.1. Iniciação

A polimerização catiônica é iniciada pela espécie resultante (iniciador) da reação entre o ácido de Lewis (catalisador) e o cocatalisador, usualmente a água, um álcool, um ácido orgânico ou o cloreto de t-butila (ODIAN, 2004). O cocatalisador doa elétrons para o catalisador para que seja possível formar o complexo catalítico capaz de iniciar a polimerização do isobuteno, como pode ser observado na Figura 2 e na Figura 3.

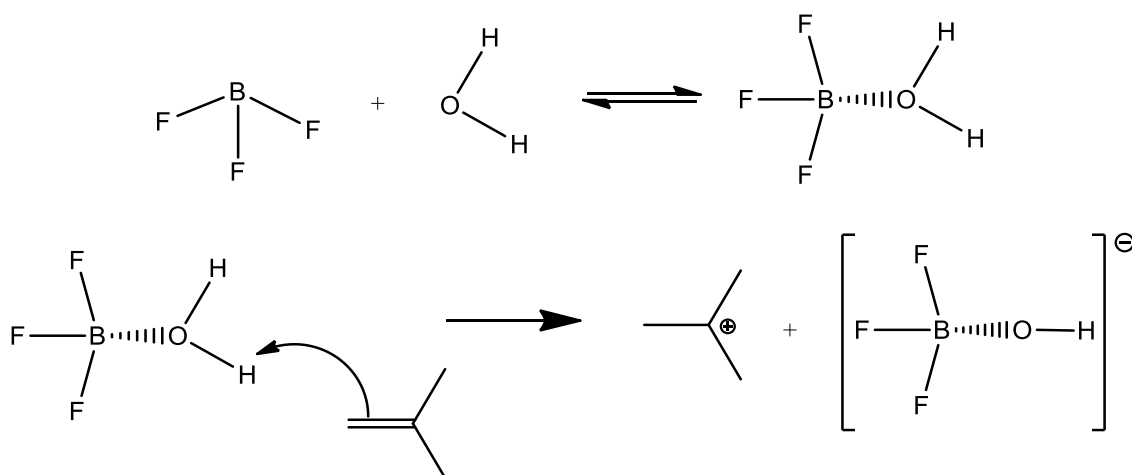


Figura 2: Etapa de iniciação: formação do complexo catalítico e reação de formação do polímero ativo com tamanho de cadeia unitário (adaptado de ODIAN, 2004).

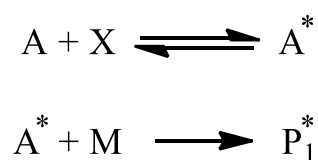


Figura 3: Mecanismo cinético esquemático da etapa de iniciação da polimerização catiônica (A: catalisador; X: cocatalisador; A*: iniciador; M: monômero; P: cadeia polimérica).

De acordo com o esquema proposto por ODIAN (2004), dependendo do meio em que se encontra o sistema catalítico, é possível que a espécie em crescimento apresente 4 possíveis configurações, dependendo da interação com meio e as espécies presentes, como pode ser visto na Figura 4. As formas: covalente (a) e de par iônico íntimo (b) são indesejadas para que a polimerização catiônica seja estabelecida, visto que na configuração covalente não existe carbocátion, enquanto que, na configuração de par iônico íntimo, o carbocátion não se encontra disponível (ativo) para iniciar a

polimerização. Portanto, as configurações (c) e (d) são as mais desejadas, pois possibilitam a interação do carbocátion com o monômero presente no meio reacional (ODIAN, 2004).



Figura 4: Diferentes configurações possíveis para as espécies em crescimento: (a) covalente; (b) par iônico íntimo; (c) par iônico separado por solvente e (d) íons livres totalmente solvatados (adaptado de ODIAN, 2004). ~~~~~B^{\oplus} representa a espécie catiônica em crescimento e A^{\ominus} representa o contra-íon.

2.2.2. Influência do solvente na iniciação

O solvente apresenta um papel muito relevante na atividade do sistema polimérico. Dependendo da interação existente entre o solvente e o complexo catalítico, o sistema reacional pode ou não manter o complexo catalítico na forma ativa. Apenas quando o par iônico se encontra suficientemente dissociado é possível que as etapas de iniciação e propagação ocorram de fato. A distância entre os íons no par iônico é regida pela força de atração iônica, pelo impedimento estérico, pela constante dielétrica do solvente e pela temperatura (KENNEDY; THOMAS, 1961). Solventes polares promovem a melhor solvatação do íon; no entanto, solventes com alta polaridade podem reagir com o íon e promover o término da polimerização por transferência de cadeia ou impor significativo impedimento estérico para a ocorrência da reação. Além disso, a separação completa dos íons pode resultar em polimerizações descontroladas, por conta das altas atividades do íon livre e não solvatado. Dessa forma, polimerizações catiônicas são desejadas em solventes que apresentem baixa ou média polaridade, como n-hexano, clorometano ou misturas constituídas por hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos halogenados (ODIAN, 2004).

2.2.3. Influência do estado vivo e dormente da cadeia polimérica

Na polimerização catiônica do isobuteno, a espécie ativa não se encontra na forma viva (com o carbocátion disponível) durante toda a reação, existindo um equilíbrio entre as espécies no estado ativo e dormente (Figura 5 e Figura 6). Por isso, a polimerização catiônica é frequentemente denominada de polimerização quase-viva. Para que ocorra o crescimento da cadeia, é preciso que o equilíbrio favoreça a formação de espécies ativas. Este equilíbrio é influenciado pelo solvente, pela temperatura e pela presença de aditivo nucleofílico (FAUST; SHAFFER, 1997).

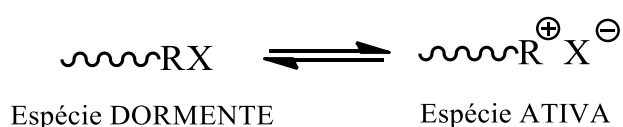


Figura 5: Equilíbrio entre a espécie dormente e a espécie ativa na polimerização catiônica (adaptado de (FAUST; SHAFFER, 1997)).

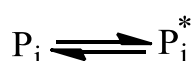


Figura 6: Esquema ilustrativo da etapa de equilíbrio entre espécie dormente (P_i) e ativa (P_i^*) na polimerização catiônica.

2.2.4. Influência do teor de água na ativação do catalisador

A água é extensamente utilizada como cocatalisador nas polimerizações catiônicas do isobuteno iniciadas por catalisadores do tipo ácido de Lewis, como pode ser observado na Figura 7. Por exemplo, a água atua como uma espécie doadora de elétrons capaz de formar o complexo catalítico com o cloreto de alumínio, promovendo maiores taxas de propagação. Esse efeito é favorecido quando a água está presente em pequenas quantidades. A presença de água no meio reacional precisa ser controlada porque, quando presente em grandes quantidades, a água pode atuar como um inibidor, formando espécies estáveis e reduzindo as taxas de propagação.

ODIAN (2004) estudou o efeito da concentração da água na taxa de polimerização do estireno em CCl_4 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, iniciada por SnCl_4 em diferentes concentrações. Observou que, para uma dada faixa de concentração de água, ocorria o aumento da taxa de polimerização, devido à formação do complexo catalítico. No entanto, para concentrações

elevadas de água, a taxa de polimerização decresce, comprometendo a formação de complexos catalíticos úteis para a polimerização (Figura 8).

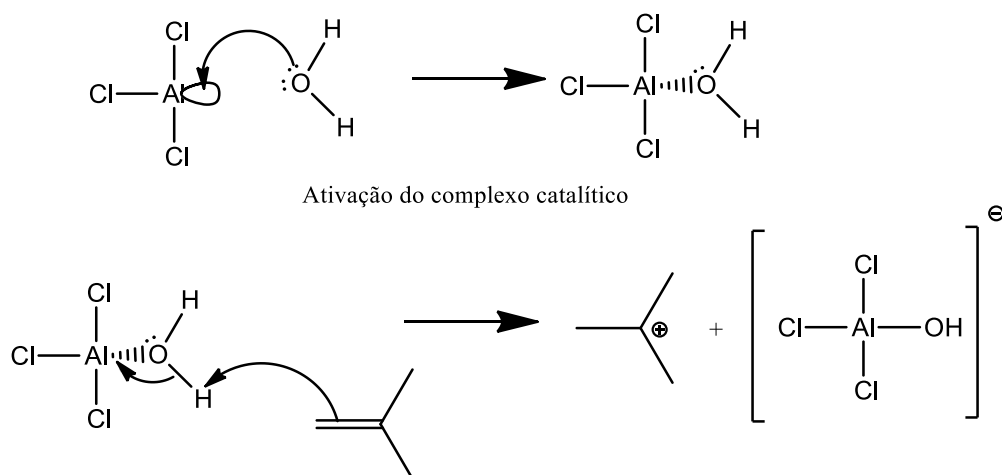


Figura 7: Mecanismo de formação do complexo catalítico à base de AlCl_3 e água, seguido da formação de cadeia polimérica de tamanho unitário (ADDECOTT; MAYOR; TURTON, 1967)

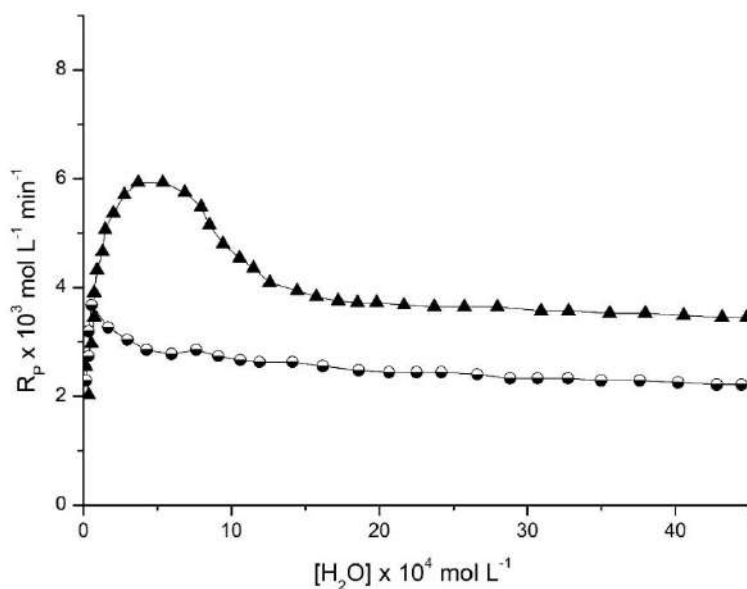


Figura 8: Efeito da concentração da água sobre as taxas de polimerização do estireno em CCl_4 a 25°C iniciado por SnCl_4 . Concentrações de iniciador iguais a $0,08\text{M}$ (\odot) e $0,12\text{M}$ (\blacktriangle) (adaptado de ODIAN, 2004). R_p é a taxa de polimerização e $[\text{H}_2\text{O}]$ é a concentração de água no meio.

2.2.5. Propagação

A etapa de propagação (Figura 9 e Figura 10) ocorre imediatamente após a etapa de iniciação, promovendo o crescimento rápido da cadeia polimérica. O polímero vivo (P_1^*) apresenta um centro ativo (carbocátion) capaz de adicionar moléculas de monômero (M) ao carbono vinílico de forma sequencial, até que ocorra a etapa de terminação ou transferência de cadeia (MANO; MENDES, 1999). O centro ativo do polímero vivo é um cátion de alta energia posicionado no grupamento terminal. Para que seja possível estabilizar a carga positiva, o polímero vivo reage rapidamente com a dupla ligação presente no monômero, formando uma nova cadeia de polímero vivo com tamanho maior (P_{i+1}^*) e capaz de dar continuidade à propagação (KENNEDY; SQUIRES, 1967). No mecanismo proposto na Figura 6, a espécie ativa (P_i^*) encontra-se em equilíbrio com a espécie dormente (P_i); no entanto, apenas a espécie ativa é capaz de propagar.

Dependendo da estabilidade do carbocátion presente no polímero vivo, pode ocorrer a isomerização, já que o carbocátion pode se deslocar ao longo da cadeia polimérica e se posicionar em um carbono mais estável (ODIAN, 2004). De forma geral, o carbono terciário é mais estável que o carbono secundário, que por sua vez é mais estável que o carbono primário. Além disso, espécies conhecidas como doadoras de elétrons podem contribuir para a estabilização do carbocátion, afetando a reatividade da reação.

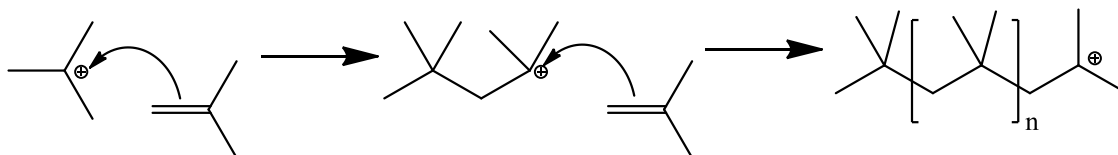


Figura 9: Propagação da cadeia polimérica viva em uma polimerização catiônica.

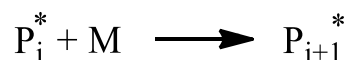


Figura 10: Esquema ilustrativo da etapa de propagação em uma polimerização catiônica.

2.2.6. Transferência de cadeia

É possível que as cadeias vivas percam a atividade por conta de vários fatores, o que compromete o crescimento das cadeias e afeta as distribuições de massas molares do

polímero formado. Por exemplo, pode ocorrer a transferência de atividade do centro ativo de um polímero vivo (P_i^*) para uma molécula de monômero (M) (Figura 11 e Figura 12) ou para o contra-íon (X) (Figura 13 e Figura 14), formando um polímero morto (Λ_i) com o mesmo tamanho de P_i^* e uma cadeia viva de tamanho 1 (P_1^*), oriunda do monômero ou do contra-íon (KENNEDY; SQUIRES, 1967). Ainda que nesta etapa ocorra a liberação de uma nova espécie ativa, a reatividade desta espécie pode ser inferior, quando comparada com a reatividade das espécies originais formadas na etapa de iniciação. Além disso, a formação de cadeias menores no meio leva ao aumento do índice de polidispersão (IP) do sistema.

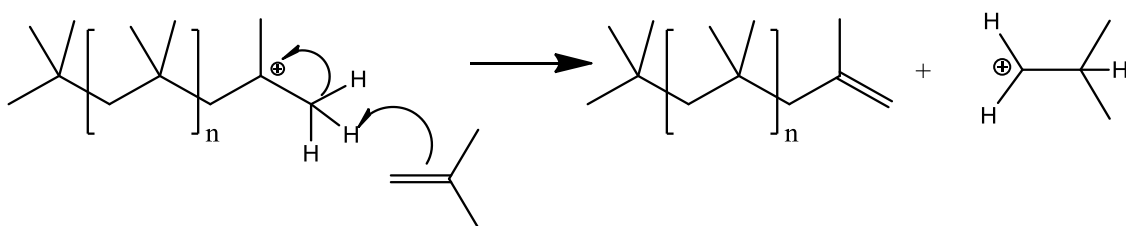


Figura 11: Transferência de reatividade para o monômero na polimerização catiônica.

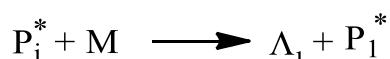


Figura 12: Esquema ilustrativo da etapa de transferência para o monômero na polimerização catiônica.

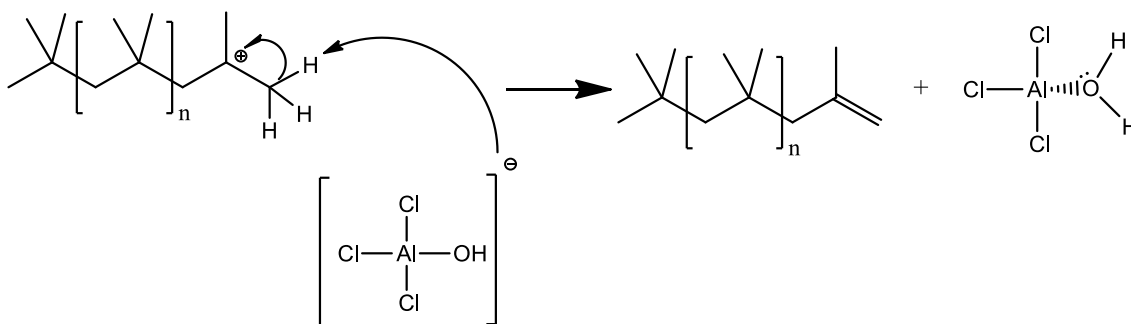


Figura 13: Transferência de reatividade para o contra-íon na polimerização catiônica.

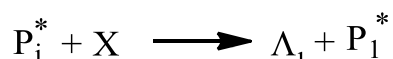


Figura 14: Esquema ilustrativo da etapa de transferência para o contra-íon na polimerização catiônica.

2.2.7. Terminação

A etapa de terminação é caracterizada por reações que levam à formação de cadeias poliméricas mortas de diversos tamanhos (Λ_i). Como mencionado na Seção 2.1, na polimerização catiônica, devido à presença de um carbocátion no polímero, não é usual que ocorram reações de terminação bimoleculares, por desproporcionamento ou combinação, por exemplo. Diante disso, a etapa de terminação nesse sistema reacional ocorre usualmente de forma espontânea (Figura 15).

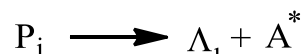


Figura 15. Esquema ilustrativo da etapa de terminação espontânea na polimerização catiônica.

2.3. Poli(isobuteno) - PIB

O PIB é obtido industrialmente por meio da polimerização catiônica do isobuteno em solução com catalisadores de ácido de Lewis ($AlCl_3$, $TiCl_4$, BF_3) (RACH, 2010), com frequência a temperaturas extremamente baixas (inferiores a $-70\text{ }^\circ\text{C}$) (KENNEDY; SQUIRES, 1967). A presença de cocatalisadores é necessária para a ativação do catalisador e estabilização do carbocátion. Os cocatalisadores são quase sempre espécies doadoras de elétrons e podem ser classificados como doadores de elétrons internos e externos. Os doadores de elétron internos formam o complexo catalítico com o catalisador, enquanto os doadores de elétrons externos contribuem para a estabilização do carbocátion na posição vinílica terminal. Por se tratar de uma polimerização em solução, é preciso que o monômero e o polímero formado sejam solúveis no solvente. Os solventes mais utilizados para esse fim são os hidrocarbonetos saturados (n-hexano e n-pentano),

hidrocarbonetos aromáticos (tolueno) e hidrocarbonetos halogenados (diclorometano e clorometano), bem como misturas desses solventes (ZHU et al., 2016b).

As propriedades do PIB dependem muito das distribuições de massas molares. PIBs disponíveis comercialmente podem ser classificados em três grandes grupos, de acordo com as massas molares médias, como produtos de massas molares baixa, média e alta (RACH, 2010). De acordo com VASILENKO (2010), o PIB de baixa massa molar apresenta massa molar numérica média (M_n) menor que 50×10^3 Da, enquanto o PIB de média massa molar apresenta M_n na faixa de 50×10^3 a 120×10^3 Da e o PIB de alta massa molar apresenta M_n superior a 120×10^3 Da. O PIB de baixa massa molar é incolor e pode apresentar aspecto oleoso, pegajoso e aderente, sendo utilizado como aditivo para óleo lubrificante e adesivo. O PIB com média massa molar apresenta alta viscosidade e muito aderente, sendo geralmente utilizado como selante ou adesivo. Por fim, o PIB com alta massa molar apresenta elasticidade apreciável, sendo empregado para a produção de borrachas (NUYKEN et al., 2006).

O mercado de PIB para a indústria de aditivos de óleo lubrificante e gasolina tem sido impulsionado por um conjunto de especificações americanas criadas no início dos anos 1990 para o mercado de óleos lubrificantes de motores de automóveis de passeio, conhecido como especificações GF (*Gasoline Fueled*) (oil specification, 2018). No entanto, a aplicação do PIB como aditivo de óleos lubrificantes e combustíveis não é direta, requerendo a funcionalização com aminas para que apresente as desejadas propriedades detergentes. O custo da produção do PIB funcionalizado está relacionado com a reatividade do polímero formado. Como C-PIBs apresentam menores reatividades, demandam o uso de solventes clorados a baixas temperaturas (-78 °C) em etapas intermediárias do processo de funcionalização, resultando em maiores custos e impactos ambientais (BASF, 1999).

A crescente preocupação com o impacto ambiental causado pelo uso de substâncias tóxicas e o elevado custo das etapas intermediárias do processo de funcionalização do C-PIB têm provocado o aumento do interesse pelo desenvolvimento de novas rotas tecnológicas para a produção de HR-PIB a temperaturas mais elevadas e com solventes menos agressivos a saúde dos trabalhadores e ao meio ambiente (RACH, 2010).

2.3.1. Poli(isobuteno) altamente reativo (HR-PIB)

O HR-PIB é assim denominado por apresentar elevados teores de exo-olefinas (grupo terminal vinílico na cadeia polimérica), possibilitando a funcionalização direta com aminas, sem a necessidade de conduzir reações intermediárias de funcionalização com solventes clorados (RACH, 2010). Apesar da configuração da molécula polimérica em crescimento apresentar um carbocátion no carbono terciário terminal e de esta ser uma configuração estável termodinamicamente, é possível que ocorra isomerização do carbocátion para o interior da cadeia, favorecendo a formação de espécies com alto teor de insaturações internas. Esse cenário pode ser favorecido por fatores eletrônicos ou estéricos que conferem maior estabilidade ao cátion, quando posicionado no carbono terciário terminal. Além disso, o meio no qual a polimerização é realizada afeta também a ocorrência das reações de isomerização. Por exemplo, os meios que apresentam solvente com baixa polaridade são mais propensos à ocorrência de isomerização, visto que a espécie carbocationica em crescimento não encontra-se solvatada (ODIAN, 2004). Dessa maneira, espera-se que esta espécie esteja menos estabilizada com isso o carbocátion de alguma maneira procura se estabilizar por meio do processo de isomerização para o interior da cadeia.

Nas Figura 16, Figura 17 e Figura 18, é possível observar que, devido à baixa estabilidade, o carbocátion pode promover terminações distintas. Dentre elas, há a possibilidade da formação da insaturação vinílica terminal (exo-olefina), sendo essa a insaturação mais reativa e a mais desejada nos processos de produção do HR-PIB. É possível ainda que o carbocátion se movimente para o interior da cadeia polimérica, originando PIBs com insaturações internas decorrentes da formação de endo-olefinas, olefinas tri-substituídas e olefinas tetra-substituídas (DIMITROV et al., 2011).

A Figura 16 apresenta o mecanismo de formação do complexo catalítico com $AlCl_3$ e água (etapa 1), seguido da formação do polímero de tamanho de cadeia unitário e seu contra-íon (etapa 2). As etapas 3 e 4 ilustram o mecanismo de propagação da cadeia polimérica, enquanto a etapa 5 descreve a isomerização do carbocátion, decorrente do deslocamento de hidrogênio. No entanto, o deslocamento do carbocátion de um carbono terciário para um carbono secundário não leva a uma configuração muito estável. Por isso, o carbocátion pode rapidamente sofrer nova reação de isomerização, de forma a minimizar a energia da espécie iônica, posicionando-se em um carbono terciário mais impedido estericamente. Essas etapas mecanísticas são reversíveis, embora a reação

esteja deslocada favoravelmente para a configuração do carbocátion no carbono terciário terminal (DIMITROV et al., 2011). Dependendo da maneira com que a molécula se organize no espaço, é possível que o hidrogênio posicionado no carbono 6 ou 8 se desloque para o carbono 2. Desse modo, o carbono na posição 6 ou 8 adquire a carga positiva (Figura 16). Esse processo é chamado de “backbiting” e pode ser melhor compreendido por meio do esquema apresentado na Figura 19 (DIMITROV et al., 2011).

Assim como na etapa 6, a etapa 8 leva à formação de um carbocátion secundário. Para minimizar a energia dessa configuração, ocorre rapidamente o deslocamento do grupamento metila. O carbocátion está cercado por grupos metila tanto do lado esquerdo quanto do lado direito, de forma que a minimização do conteúdo energético pode ocorrer por meio do deslocamento dos grupos metila posicionados em ambos lados. Ambos os cátions presentes nas etapas 10 e 13 estão estericamente impedidos (Figura 17), favorecendo a ocorrência da reação de cisão- β , caracterizada pela quebra da molécula para liberar a tensão decorrente do impedimento estérico, resultando na formação de moléculas pequenas que apresentam uma massa molar em torno de 250 Da (DIMITROV et al., 2011). A ocorrência desse tipo de reação pode promover o aumento do índice de polidispersão da distribuição de massas molares do polímero final.

A Figura 18 apresenta as possíveis rotas para ocorrência de etapas de terminação da cadeia catiônica em crescimento e que podem levar à formação de insaturações terminais (exo-olefina) ou internas (endo-olefina, olefina tri-substituída e olefina tetra-substituída). Além dessas 4 estruturas, outras 2 são também possíveis, como a olefina clorada (PIB-Cl), formada pelo colapso iônico (Figura 20) (DIMITROV; EMERT; FAUST, 2012), e a olefina acoplada (Figura 21) (KUMAR et al., 2014).

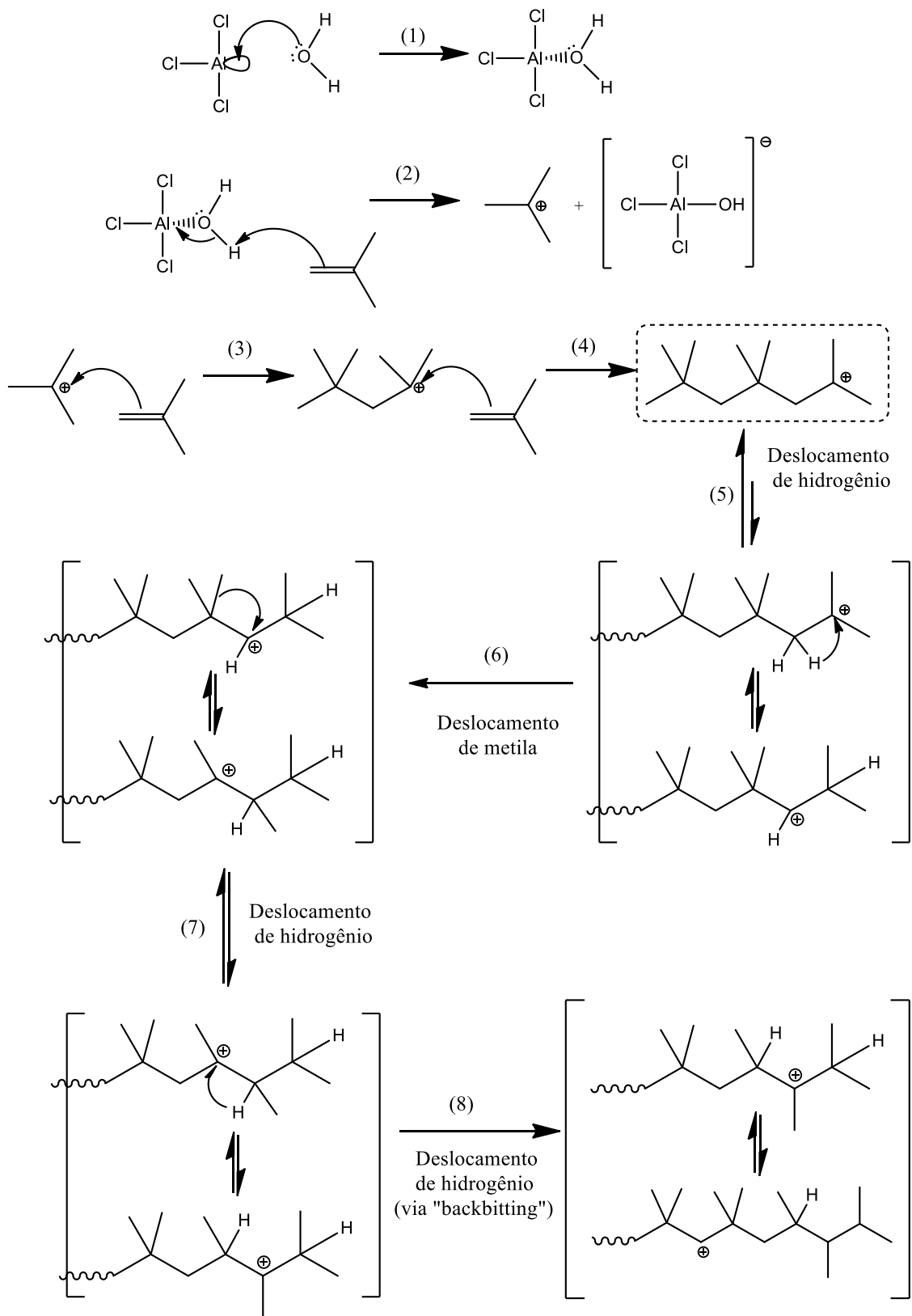


Figura 16: Ilustração esquemática da isomerização do PIB (Parte A) (adaptado de DIMITROV *et al.*, 2011).

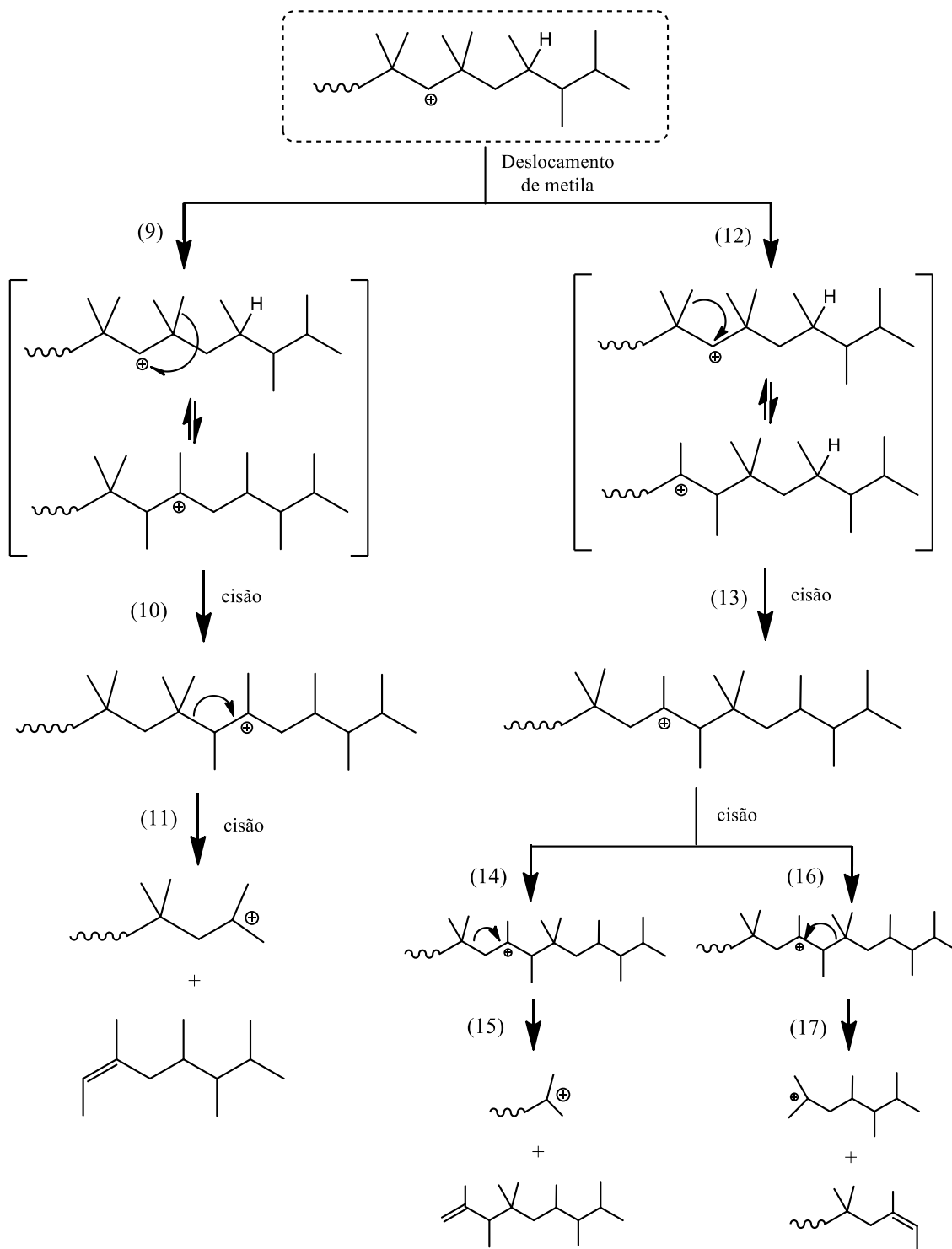


Figura 17: Ilustração esquemática da isomerização do PIB (Parte B) (adaptado de DIMITROV *et al.*, 2011).

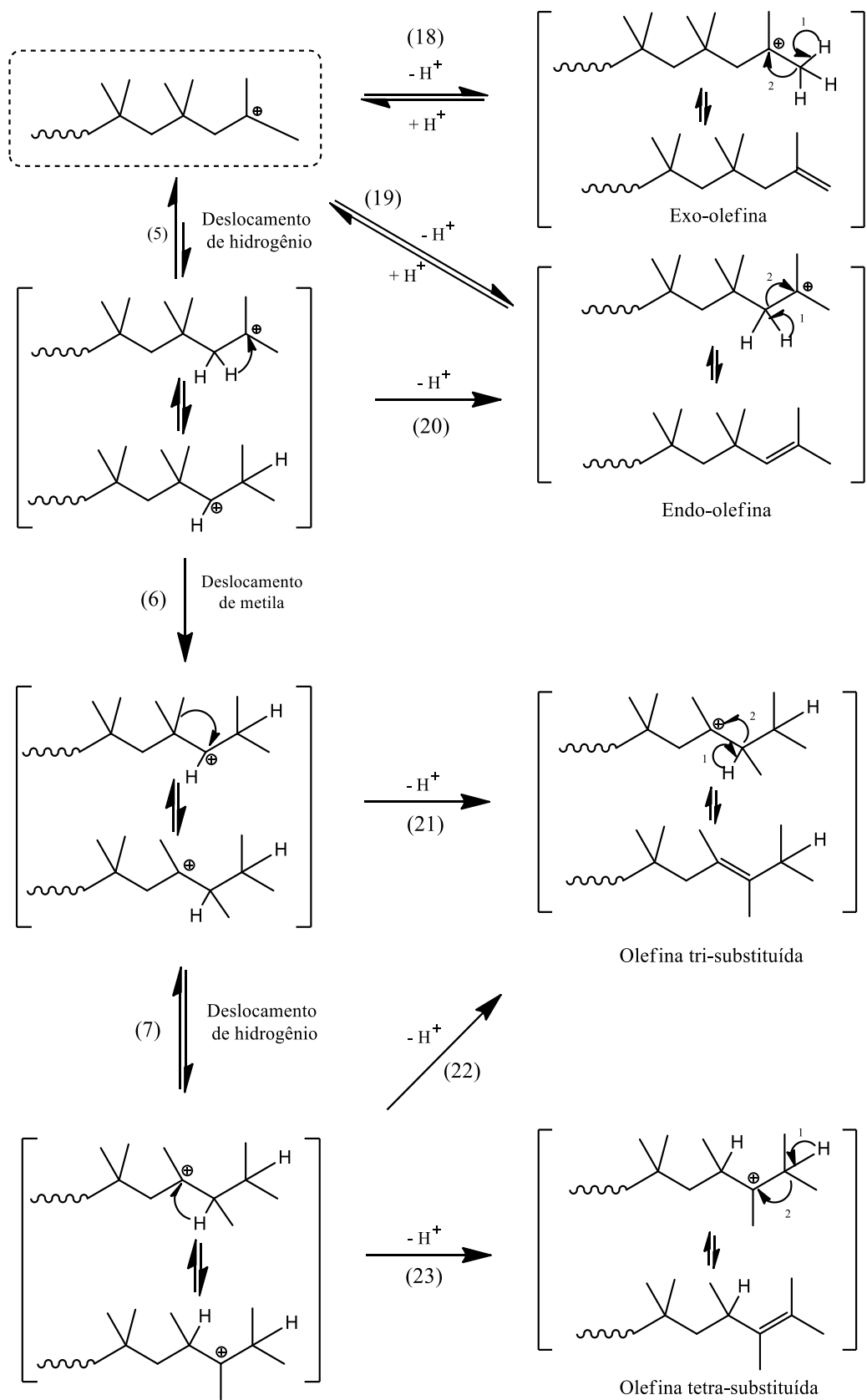


Figura 18: Ilustração esquemática da isomerização do PIB (Parte C) (adaptado de DIMITROV *et al.*, 2011).

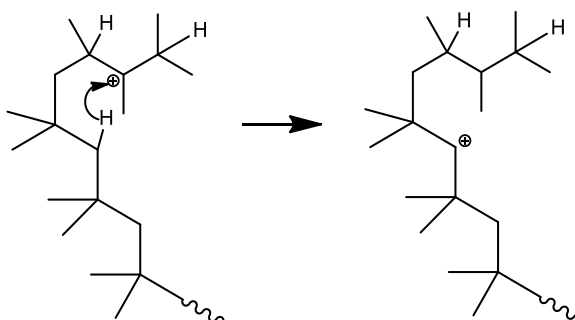


Figura 19: Ilustração esquemática da etapa de "backbiting".

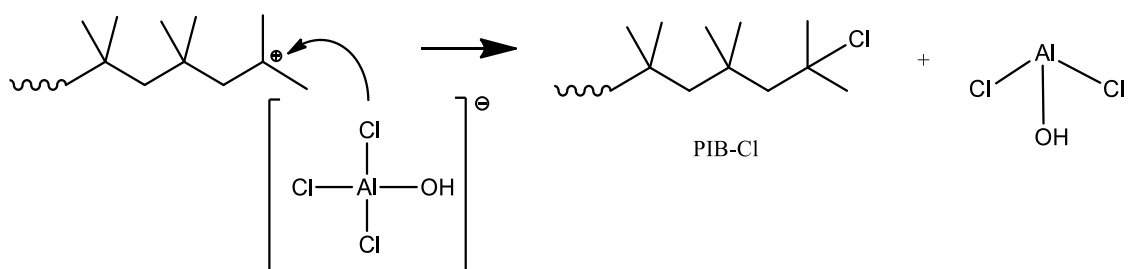


Figura 20: Ilustração esquemática da formação de PIB-Cl (adaptado de DIMITROV; EMERT; FAUST, 2012).

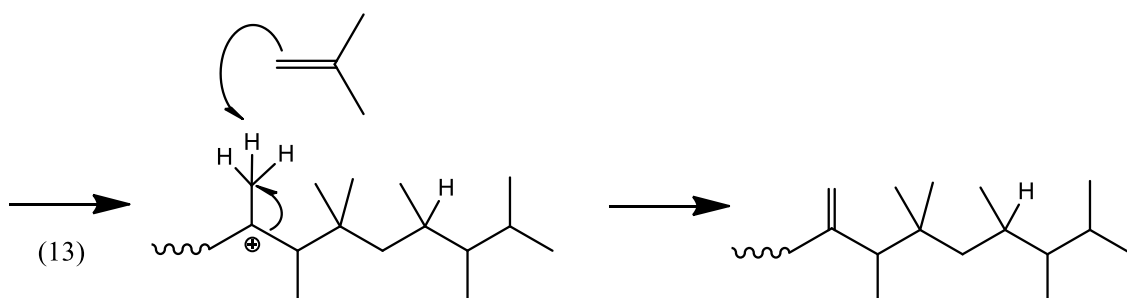


Figura 21: Ilustração esquemática da formação da olefina acoplada.

2.3.2. Poli(isobuteno) funcionalizado

O HR-PIB funcionalizado é utilizado comercialmente para a produção de aditivos de lubrificantes e gasolina, como o Glissopal® (BASF) e o Keropur® (Ultravis). O Keropur é obtido por intermédio da hidroformilação do HR-PIB, seguida da hidroaminação e formação do PIBA (poli(isobuteno) aminado), enquanto o Glissopal é produzido por meio da reação com anidrido maléico e subsequente formação do PIBSA (RACH, 2010), como pode observado na Figura 22. Para que as produções do PIBA e do PIBSA sejam possíveis, é preciso que o PIB seja tão reativo quanto possível (EATON,

1991); caso contrário, condições de reação a elevadas temperaturas podem ser necessárias, comprometendo a viabilidade comercial da reação (BASF, 1999). Como o C-PIB apresenta elevado teor de insaturações internas, o PIBSA é produzido em duas etapas, sendo a primeira uma etapa de cloração e a segunda uma etapa de reação do intermediário clorado com o anidrido maléico. O HR-PIB é capaz de produzir o PIBSA em uma única etapa, pois reage diretamente com o anidrido maléico, sem requerer o processo de produção do intermediário clorado.

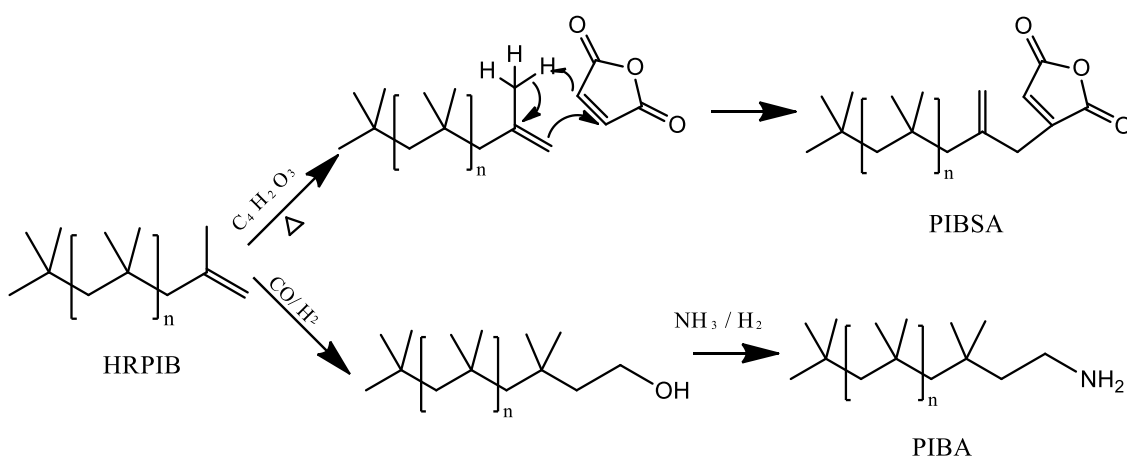


Figura 22: Processo esquemático para funcionalização do HR-PIB (adaptado de RACH, 2010).

2.4. Estudo bibliométrico do PIB (Artigos)

276 trabalhos publicados foram encontrados nas bases de dados do Scopus, fazendo uso das palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (CAZUMBÁ, FARIAS e PINTO, 2018). A Figura 23 apresenta a frequência de publicação no intervalo compreendido entre 1934 e 2018. É possível notar que o número de trabalhos relacionados com a produção de PIB é relativamente pequeno, considerando os quase 100 anos de pesquisa na área. observam-se em média menos de cinco documentos publicados por ano. Por isso, pode-se caracterizar a área relacionada à produção do PIB como uma área pouco estudada (imatura) e que desperta pouco interesse acadêmico, ou ainda que as estratégias usadas para obtenção do produto já estão bem estabelecidas e não deixam muitas lacunas para investigações. Por outro lado, os trabalhos sugerem que existe um interesse continuado na área, para o desenvolvimento de condições de processo mais favoráveis para a produção do PIB, embora estes estudos

estejam centralizados em algumas poucas instituições, como mostrado adiante. Contudo, a melhor interpretação dos dados parece ser a de que há poucos atores comerciais no setor, que concentram a maior parte da produção acadêmica e tecnológica da área, justificando o aparentemente baixo interesse pela produção acadêmica na área, como mostrado a seguir.

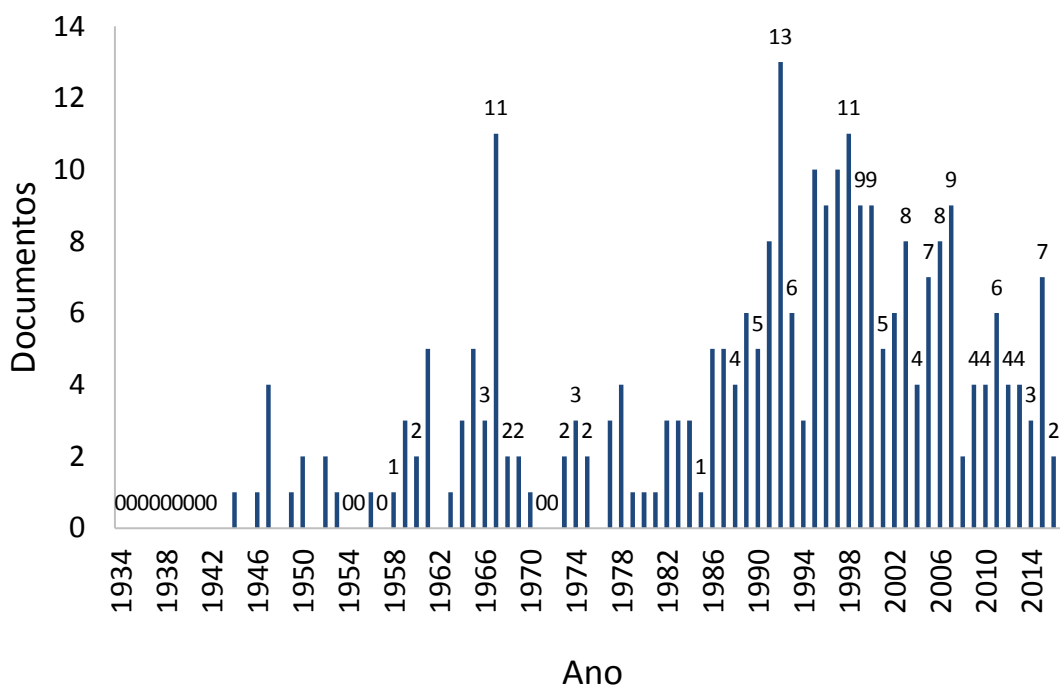


Figura 23: Documentos publicados entre os anos de 1934 e 2017, segundo busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "Isobutylene Polymerization" e "Isobutene Polymerization" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

Como já informado, o mercado de PIB tem sido impulsionado pela publicação de um conjunto de especificações americanas a partir do início dos anos 1990, voltadas para a especificação de aditivos e de desempenho para óleos lubrificantes de motores de automóveis de passeio, conhecido como especificações GF (oil specification, 2018). Isso explica o crescimento expressivo do número de publicações a partir do ano de 1990 na Figura 23.

A Figura 24 mostra os países de origem dos documentos identificados. Pode-se observar a grande incidência de trabalhos publicados por autores dos Estados Unidos, Rússia, Alemanha, China, República Checa e Reino Unido. Esse perfil pode ilustrar a importância estratégica do mercado de PIB nesses países, considerando que grande número de aplicações do PIB está associado à produção de aditivos para combustíveis e

óleos lubrificantes e que esses países abrigam grandes empresas que atuam no setor automobilístico.

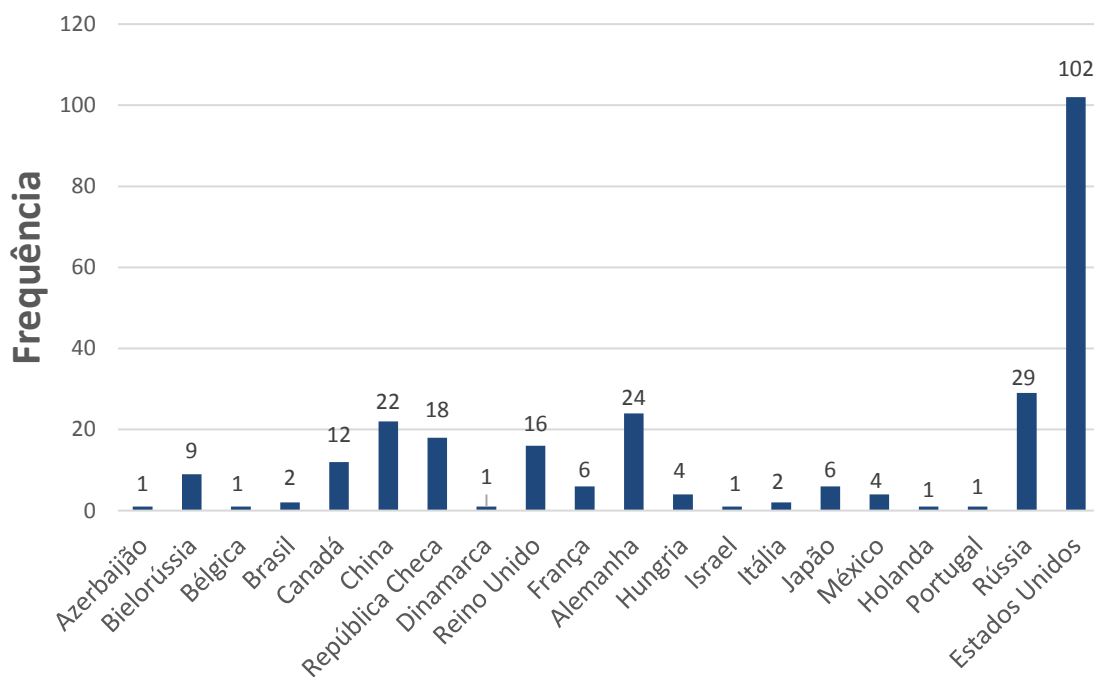


Figura 24: Distribuição dos países produtores dos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

2.4.1. Sistema catalítico

A Figura 25 mostra os catalisadores mais usados nos trabalhos avaliados. Alguns dos trabalhos disponíveis na literatura reportaram o uso de mais de um catalisador, de maneira que a frequência total de uso de catalisadores resulta em número superior ao do número de artigos avaliados. Observa-se na Figura 25 que o BCl_3 é o catalisador mais utilizado, representando mais de 23 % das referências consideradas, seguido do TiCl_4 e do AlCl_3 , com mais de 19 % das referências cada. Além disso, é possível observar a incidência marcante de catalisadores do tipo metalocênicos e dicloreto de etilalumínio. Portanto, os catalisadores estudados não refletem a prática comercial, concentrada majoritariamente nos catalisadores AlCl_3 e BF_3 . A baixa frequência de uso do BF_3 nos estudos acadêmicos está provavelmente associada à toxicidade e riscos operacionais relacionados à manipulação desse reagente. Os estudos também refletem o interesse pelo desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para esse processo.

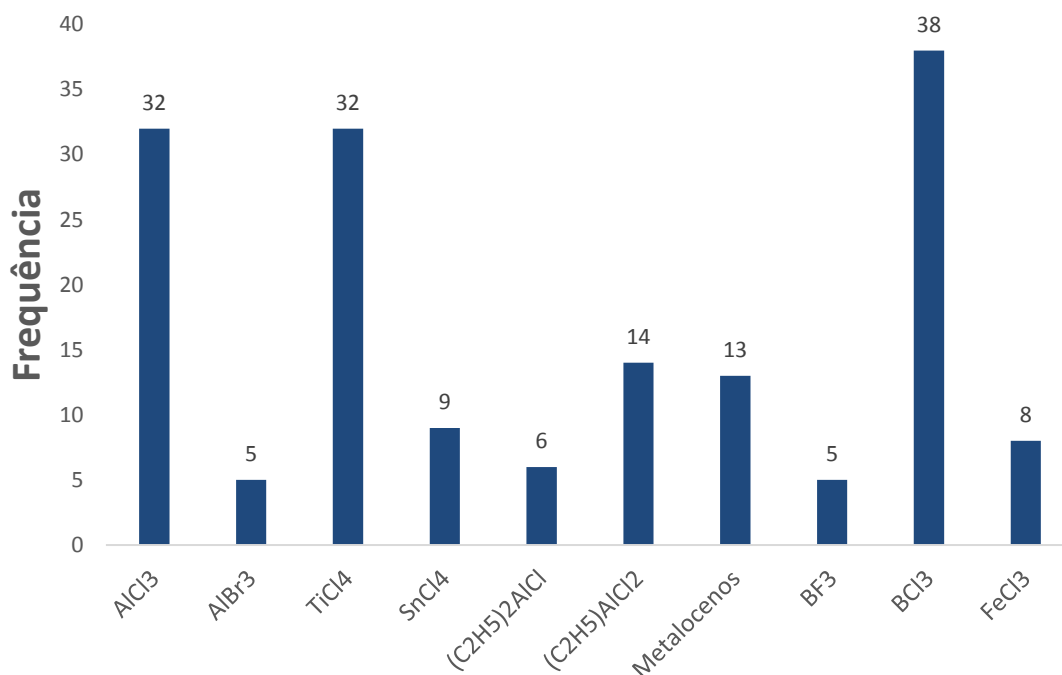


Figura 25: Distribuição de catalisadores nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

2.4.2. Solventes

Como a polimerização catiônica do isobuteno ocorre em solução, é preciso que o monômero, o catalisador e o polímero sejam solúveis no solvente. O solvente precisa ser inerte, para que seja possível evitar a etapa de terminação da cadeia. Além disso, o solvente deve ser capaz de manter a alta atividade da cadeia polimérica em crescimento, apresentando constante dielétrica compatível para ativação adequada do carbocátion. Solventes muito polares solvatam excessivamente o carbocátion e podem impedir o crescimento da cadeia por fatores estéricos e eletrônicos. Para controlar a polaridade do meio, realiza-se frequentemente a mistura de solvente polares (clorometano e diclorometano) com solventes apolares (n-hexano e n-pentano). A Figura 26 mostra que hidrocarbonetos saturados, como o n-hexano, e hidrocarbonetos halogenados, como o clorometano e o diclorometano, são extensamente utilizados nos trabalhos. Como no caso anterior, alguns dos trabalhos disponíveis na literatura reportaram o uso de mais de um solvente e de misturas de solventes, de maneira que a frequência total de uso de solventes resulta em número superior ao do número de artigos avaliados.

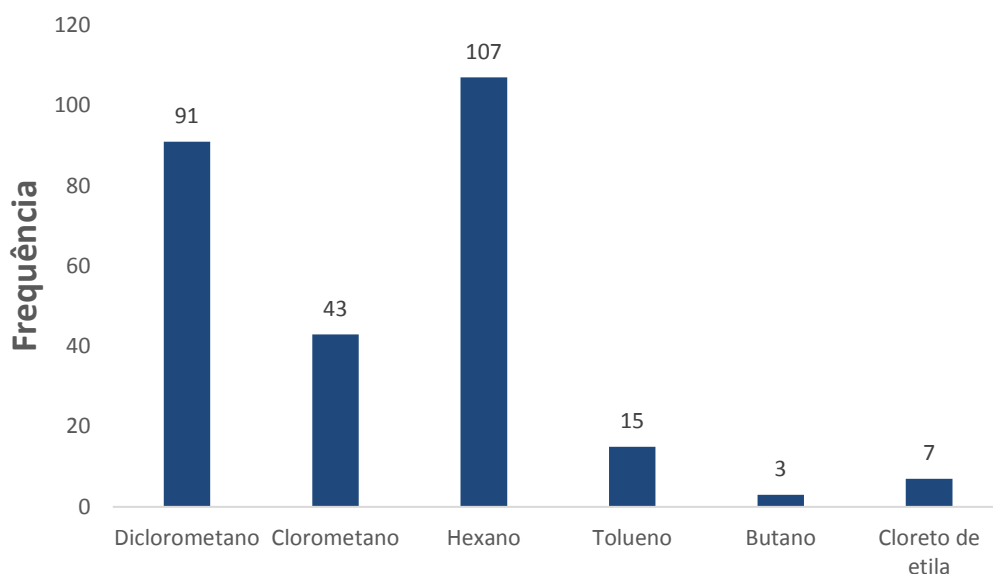


Figura 26: Distribuição de solventes nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

2.4.3. Temperatura

A busca por condições mais apropriadas para a síntese do PIB justifica a ampla faixa de temperaturas de reação investigadas, como mostrado na Figura 27. O intervalo de temperaturas varia de $-227\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $325\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo que as temperaturas mais utilizadas são de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, compatíveis com o uso de catalisadores à base de BF_3 em ambientes industriais. Ainda que uma grande parcela dos trabalhos publicados reporte a polimerização do isobuteno a temperaturas extremamente baixas, é possível notar na Figura 27 uma forte tendência para que as polimerizações sejam conduzidas a temperaturas mais elevadas e superiores a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para afetar positivamente a viabilidade econômica do processo.

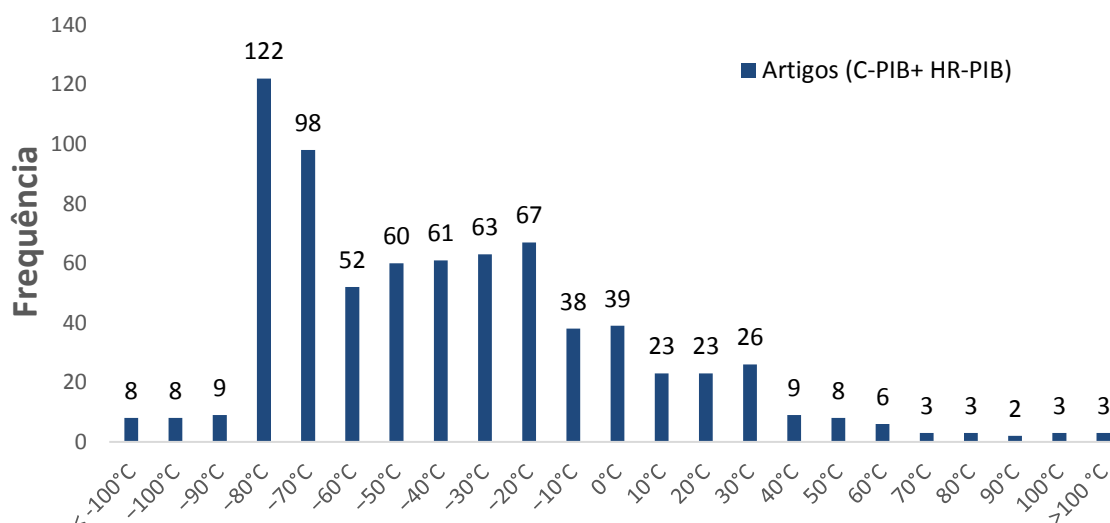


Figura 27: Distribuição de temperaturas nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

2.4.4. Massas molares

Sabe-se que a massa molar do polímero está intimamente relacionada com a temperatura de polimerização, visto que temperaturas mais baixas levam à produção de PIBs com maiores massas molares médias, enquanto temperaturas mais elevadas promovem a produção de PIBs com menores massas molares médias (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010) (LIU et al., 2010) (ZHU et al., 2016b). Essa relação existente entre a temperatura e as massas molares médias é devida principalmente ao efeito da temperatura sobre as taxas de transferência de cadeia e terminação, que aumentam mais rapidamente com a temperatura que as taxas de propagação (ODIAN, 2004).

Dos 276 artigos consultados, 196 reportaram as distribuições de massas molares do produto final. A Figura 28 mostra a frequência dos trabalhos analisados em termos dos grupos de massas molares definidos anteriormente. A incidência de trabalhos associados à produção de PIB com baixas e médias massas molares médias é maior do que a incidência de trabalhos associados à produção de PIB com altas massas molares médias.

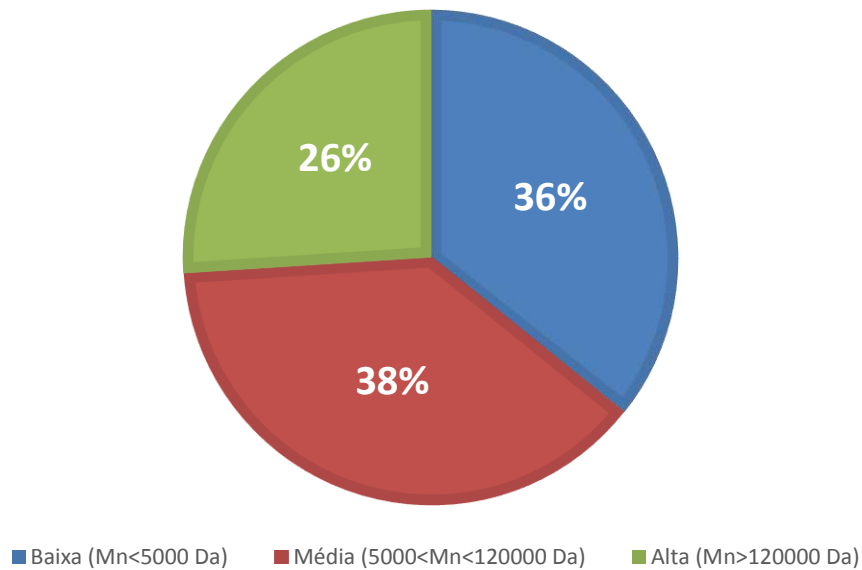


Figura 28: Distribuição de massas molares médias nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

2.4.5. HR-PIB

HR-PIB comercial é obtido principalmente com o uso do catalisador BF_3 e isopropanol ou 2-butanol como cocatalisadores a temperaturas abaixo de 0°C . Por isso, a comunidade acadêmica (Figura 29) tem investigado outros sistemas catalíticos que permitam a produção de HR-PIBs a temperaturas mais elevadas, conforme pode ser observado na Figura 30. Comparando as faixas de temperatura resultante da análise de todos os artigos as faixas de temperatura resultantes dos artigos relacionados à produção de HR-PIB, é possível identificar um deslocamento do perfil de temperaturas para regiões de maior temperatura (Figura 31). Isso está associado ao fato de que o interesse comercial pelo HR-PIB é mais recente, quando as temperaturas de reação usadas pelos processos de polimerização catiônica do isobuteno já haviam se deslocado para valores maiores.

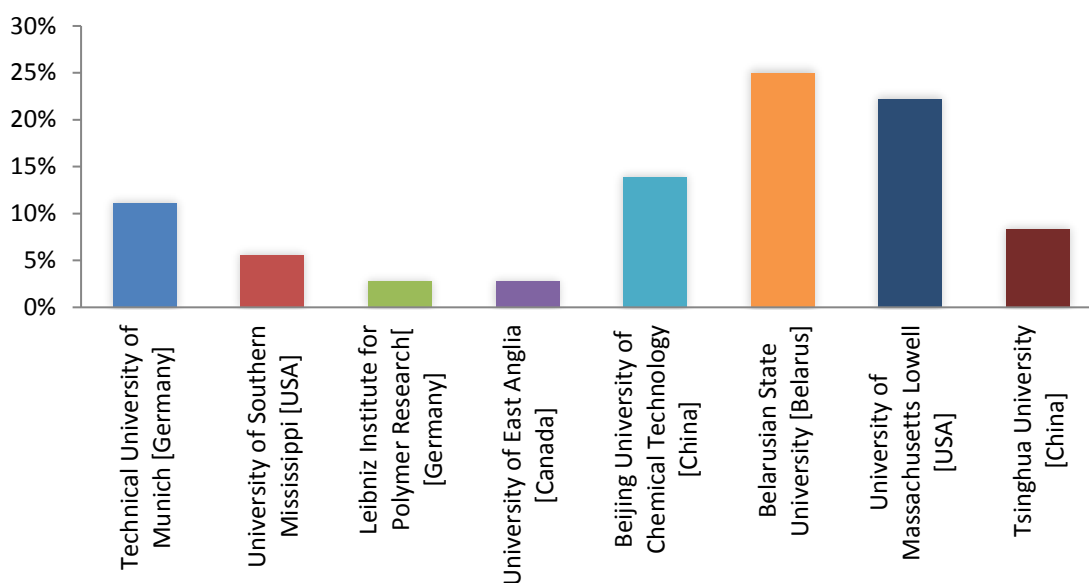


Figura 29: Distribuição de universidades autoras de artigos associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

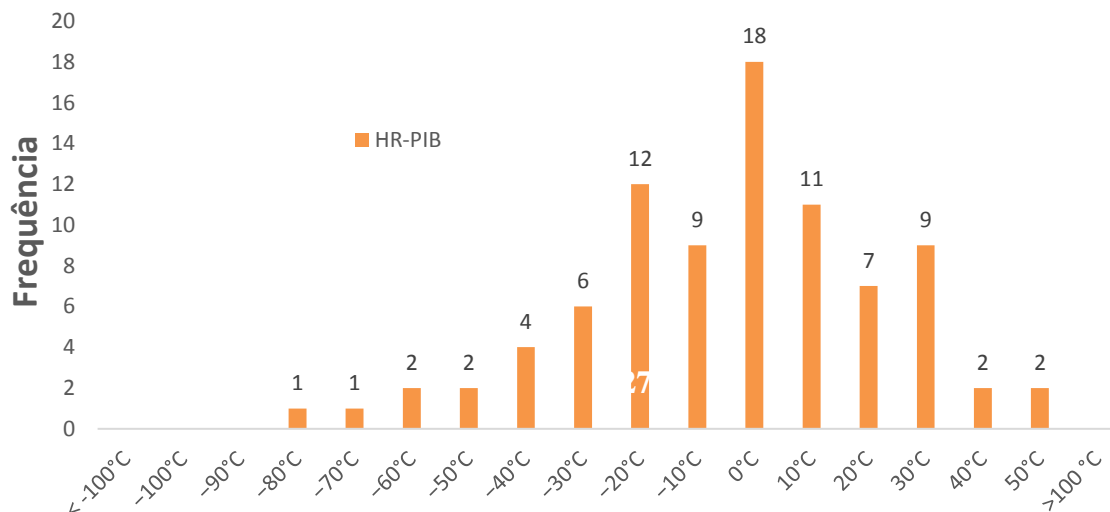


Figura 30: Distribuição de temperaturas associadas à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

A Figura 32 apresenta a frequência de uso dos principais catalisadores empregados para a produção de HR-PIB. Em relação a esses catalisadores, os compostos derivados do tricloreto de alumínio têm sido largamente estudados, tais como o tricloreto de alumínio (AlCl_3), os cloretos de alquil-alumínio (RAlCl_2 ou R_2AlCl) e o cloreto de ferro. Isso é surpreendente, porque o BF_3 é o catalisador mais usado comercialmente para esse fim, sendo o AlCl_3 amplamente usado para a produção do C-PIB. Portanto, a literatura busca formas de viabilizar o uso do AlCl_3 para a produção de HR-PIB comercial, dada a maior simplicidade da manipulação desse composto em ambiente industrial.



Figura 31: Distribuição de faixas de temperatura em artigos associados à produção de HR-PIB e C-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

Observa-se na Figura 33 que os principais cocatalisadores adicionados ao sistema catalítico para promover a produção de HR-PIB são o dialquil éter e a água. A água é empregada como doador de elétrons interno e é responsável por formar o complexo catalítico e promover a iniciação da polimerização, enquanto o dialquil éter é utilizado como doador de elétrons externo e é responsável por estabilizar o carbocátion formado

na posição vinílica terminal. Normalmente, a água é empregada com o dialquil éter para que seja possível obter o efeito combinado dos doadores de elétrons interno e externo.

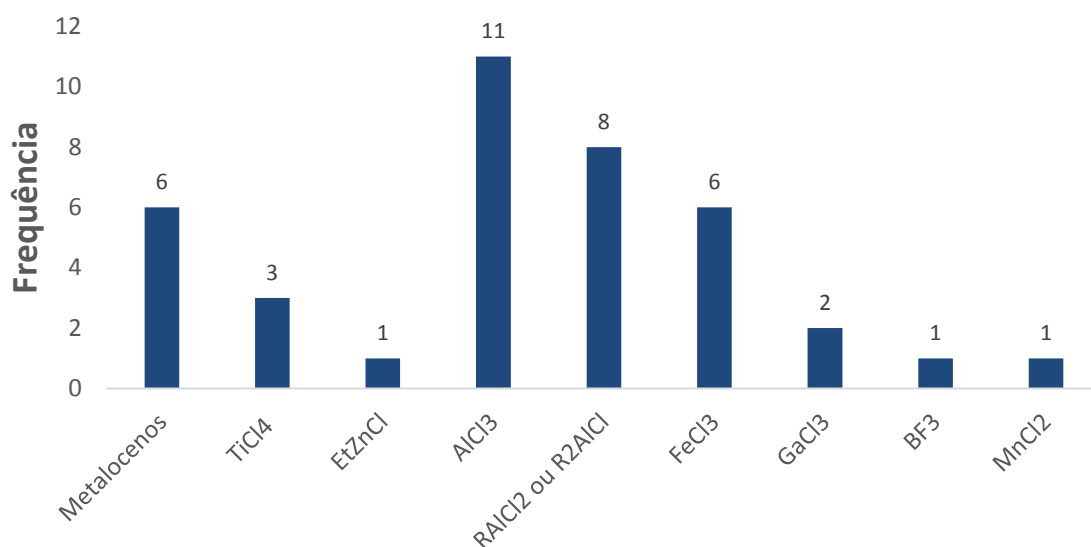


Figura 32: Distribuição de catalisadores em artigos associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

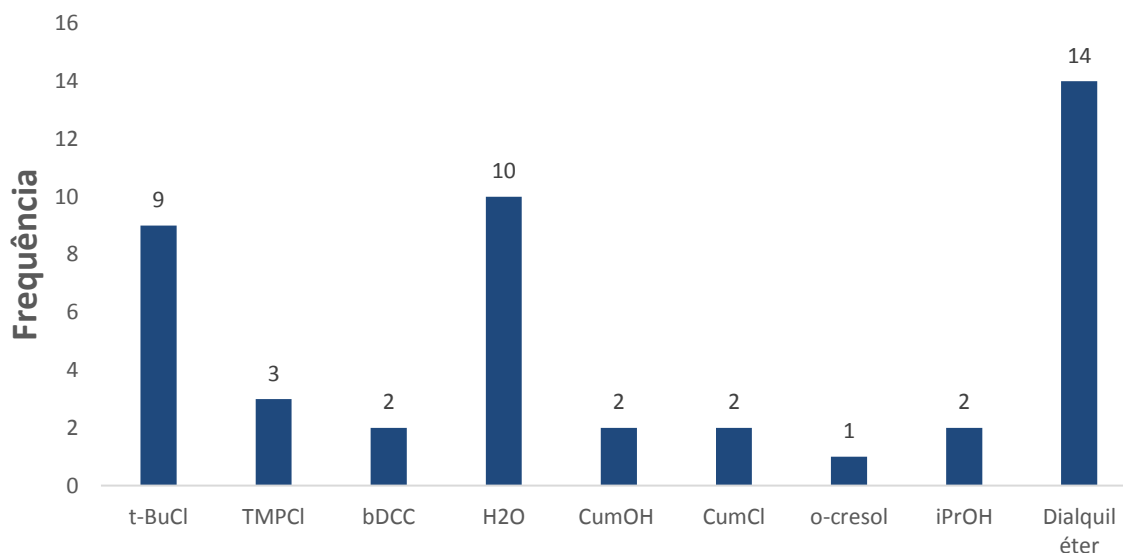


Figura 33: Distribuição de cocatalisadores associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

A Figura 34 mostra a frequência de citações a diferentes solventes na polimerização catiônica do isobuteno para a produção do HR-PIB. Nota-se que o diclorometano e o n-hexano são os solventes mais comuns. O emprego de n-hexano decorre do fato de que ele tem sido empregado com frequência em misturas com diclorometano, para controle da polaridade do meio. Como já informado, solventes muito polares permitem melhor solvatação do carbocátion, tornando a espécie em crescimento mais estável e reduzindo a ocorrência de isomerização interna, o que favorece a formação de HR-PIB.

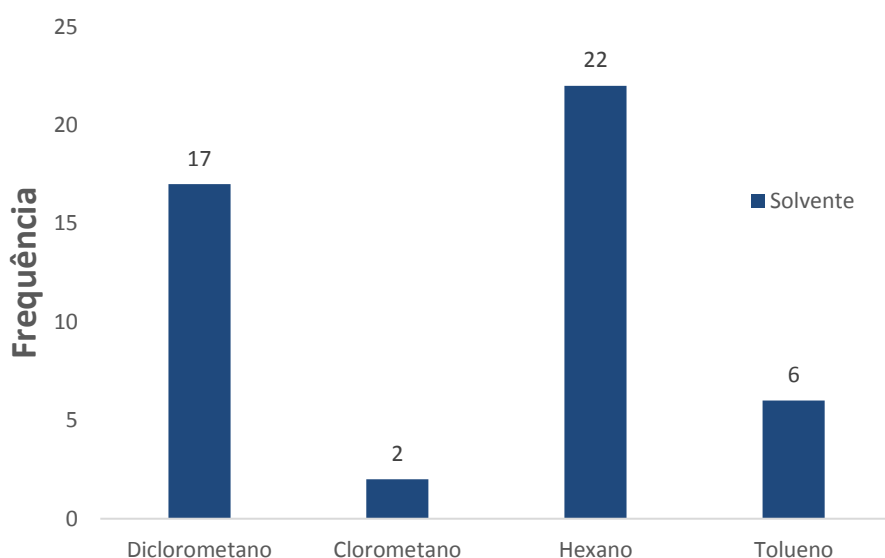


Figura 34: Distribuição de solventes associados à produção de HR-PIB nos documentos identificados por meio da busca conduzida na base Scopus com as palavras-chave "*Isobutylene Polymerization*" e "*Isobutene Polymerization*" (busca realizada no dia 20 de Setembro de 2017).

2.4.6. Conclusões parciais do estudo bibliométrico dos artigos

Apesar do número relativamente pequeno de artigos públicos relacionados com a síntese de PIB, existem muitas lacunas e oportunidades de estudo em torno deste tema. Há grande incidência de trabalhos publicados por instituições dos Estados Unidos, Rússia, Alemanha, China, República Checa e Reino Unido. Observou-se que os catalisadores mais amplamente empregados para a polimerização catiônica do isobuteno são o BCl_3 , o AlCl_3 e o TiCl_4 , contrariando a prática industrial. Observou-se ainda a

importância do emprego de misturas de solventes com diferentes polaridades (principalmente diclorometano e n-hexano), com a finalidade de controlar a polaridade do meio. Além disso, a maioria dos trabalhos publicados reporta a condução da polimerização do isobuteno em temperaturas extremamente baixas, principalmente ao redor de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. No entanto, observou-se tendência da condução de polimerizações em temperaturas mais elevadas, superiores a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para tornar os processos mais econômicos.

A síntese de HR-PIB tem despertado muito interesse industrial por possibilitar a funcionalização direta do PIB com anidrido maléico, dispensando a etapa prévia de cloração. A principal rota comercial de produção do HR-PIB emprega BF_3 como catalisador e isopropanol ou 2-butanol como cocatalisadores em temperaturas negativas. A despeito disso, algumas instituições têm estudado a viabilidade de produzir HR-PIB a temperaturas mais altas e empregando sistemas catalíticos à base de AlCl_3 , empregando ainda dialquil éter e água como doadores de elétron. Diante do que foi exposto, parece relevante realizar estudos sobre a viabilidade de produção de HR-PIB por meio do emprego de AlCl_3 em n-hexano, buscando compreender a influência dos teores de água no meio, do tipo de solvente, do tipo de cocatalisador e da pureza da carga sobre a natureza do produto final sintetizado.

2.5. Estudo bibliométrico do PIB (Patentes)

Ao longo de um período de 83 anos (1935- 2018) não foi identificado um número expressivo de patentes através da busca utilizando as palavras chaves: *Isobutylene Polymerization*, *Isobutene Polymerization*, *PolyIsobutylene*, *PolyIsobutene*, *Highly reactive polyisobutylene*, *Polyisobutylene-succinimide*, *Isobutenyl succinic*, *PIBSA e PIBA* (CAZUMBÁ, FARIAS e PINTO, 2018). Ao todo foram identificadas 87 patentes, representando um pouco mais de 1 patente por ano. No entanto 27 dessas patentes não foram possíveis ser acessadas online ou encontravam se disponíveis apenas em outra língua (Chinês, Coreano ou Alemão). Por meio da Figura 35 é possível observar que o período que mais rendeu publicação foi de 2001 a 2009.

Por apresentar grande interesse comercial, uma parcela expressiva das patentes relacionadas a produção e síntese do PIB pertence a empresas tais como BASF, EXXON, IG, TEXACO, BP, PHILIPS, TOA, COSDEN e etc (Figura 36). Mais de 35% das patentes

pertencem a BASF (31 patentes), seguido da IG FARBENINDUSTRIE AG com 5,7 % (5 patentes), EXXON com 4,5 % (4 patentes) e a Universidade de Beijing, STANDARD OIL, TEXACO (CHEVRON) e BP CHEM detém 3,4 % (3 patentes cada), a PHILLIPS e a TOA com 2,2 % (2 patentes cada) e a COSDEN com 1,1 % (1 patente).

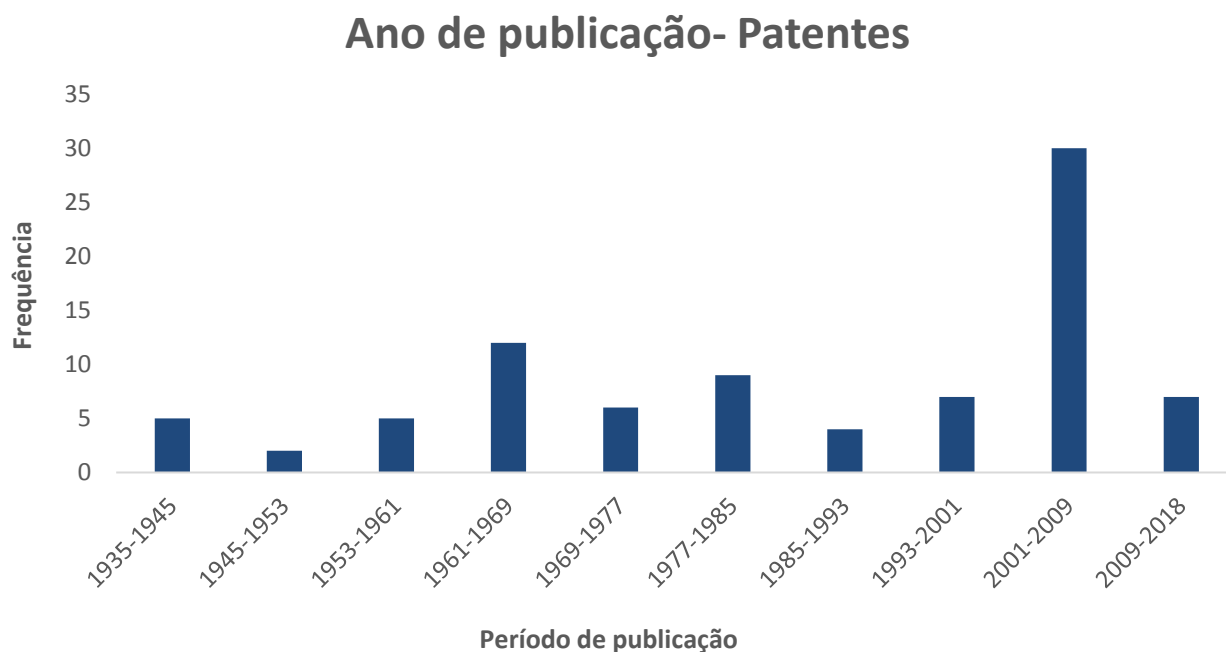


Figura 35: Distribuição da produção de patentes de PIB

2.5.1. Temperatura

As patentes normalmente reportam amplas faixas de temperatura. Para que fosse possível melhor analisar o perfil de temperatura das patentes relacionadas com o HR-PIB e C-PIB foi contabilizado a frequência de “aparecimento” de uma dada temperatura dentro da faixa reportada. Mediante disso, é possível observar na Figura 37 que a maioria das patentes operam numa faixa em torno de -40°C a 40°C sendo a temperatura de -10°C a mais frequente. O perfil de temperatura das patentes referentes ao HR-PIB é muito semelhante ao perfil de temperatura das patentes totais, com a temperatura variando também de -40°C a 40°C . Já o perfil de temperatura do C-PIB o perfil de temperatura é mais uniforme para temperatura abaixo de 50°C .

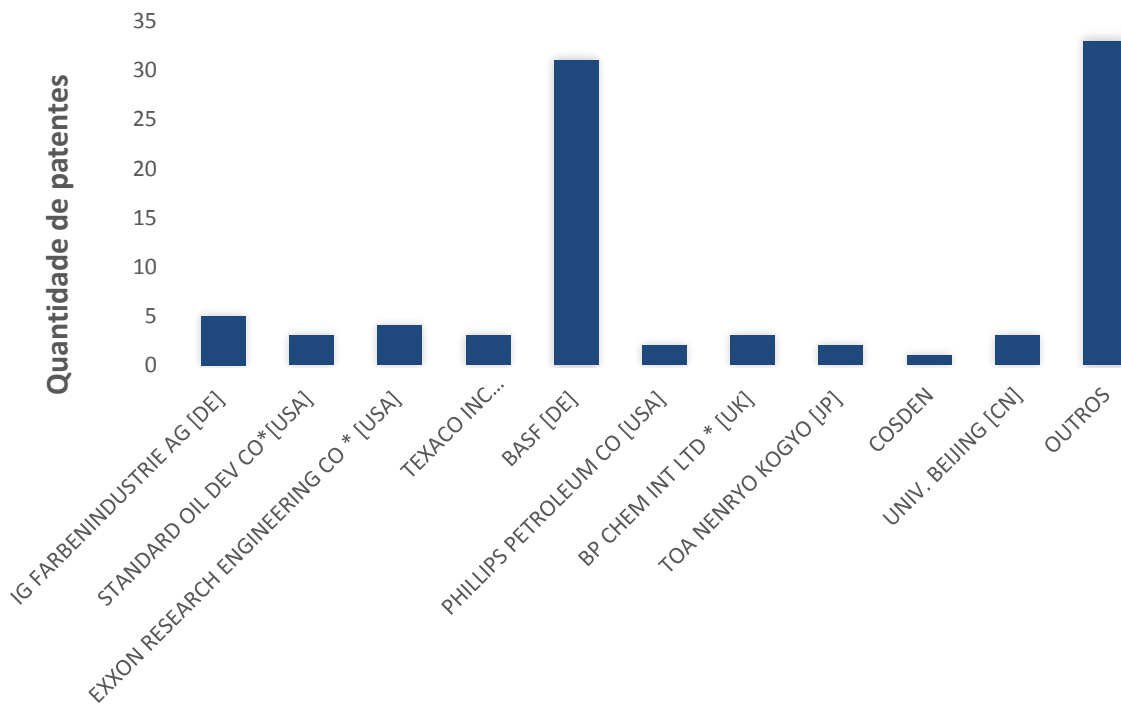


Figura 36: Principais empresas e grupos de pesquisa que detém patentes relacionadas a PIB

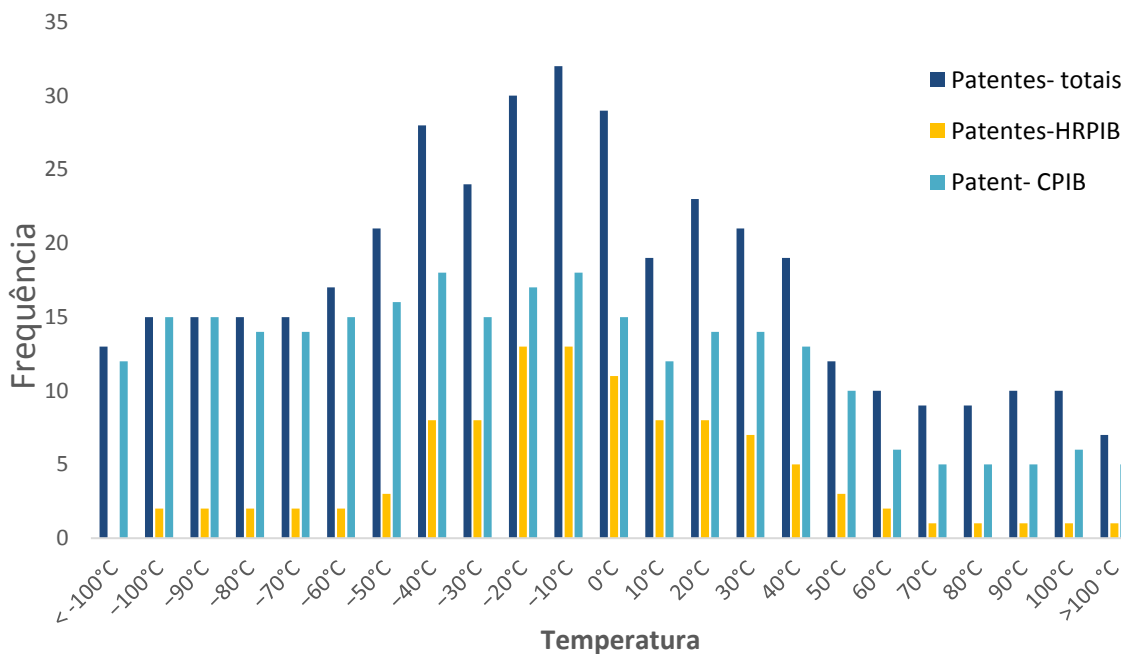


Figura 37: Comparação entre os perfis de temperatura das patentes totais, C-PIB e HR-PIB

2.5.2. Sistema catalítico

Um grande número de processos industriais reportam o uso do BF_3 como catalisador (Figura 38). As reações de polimerização catiônica com BF_3 normalmente ocorrem a temperatura abaixo de 0°C e o tempo de polimerização é muito rápido (< 4 min). O curto tempo de polimerização favorece a formação de grupamentos vinílicos terminais (FINK, 2010).

O complexo catalítico do BF_3 é normalmente formado por hidrocarbonetos oxigenados, como álcool primário (metanol e etanol), álcool secundário (isopropanol e 2-butanol) e éteres dialquílicos (éter metil-t-butílico). Por meio da Figura 39 observa-se que os álcoois secundários e primários são os que apresentam maior incidências dentre os co-catalisadores reportados pelas patentes.

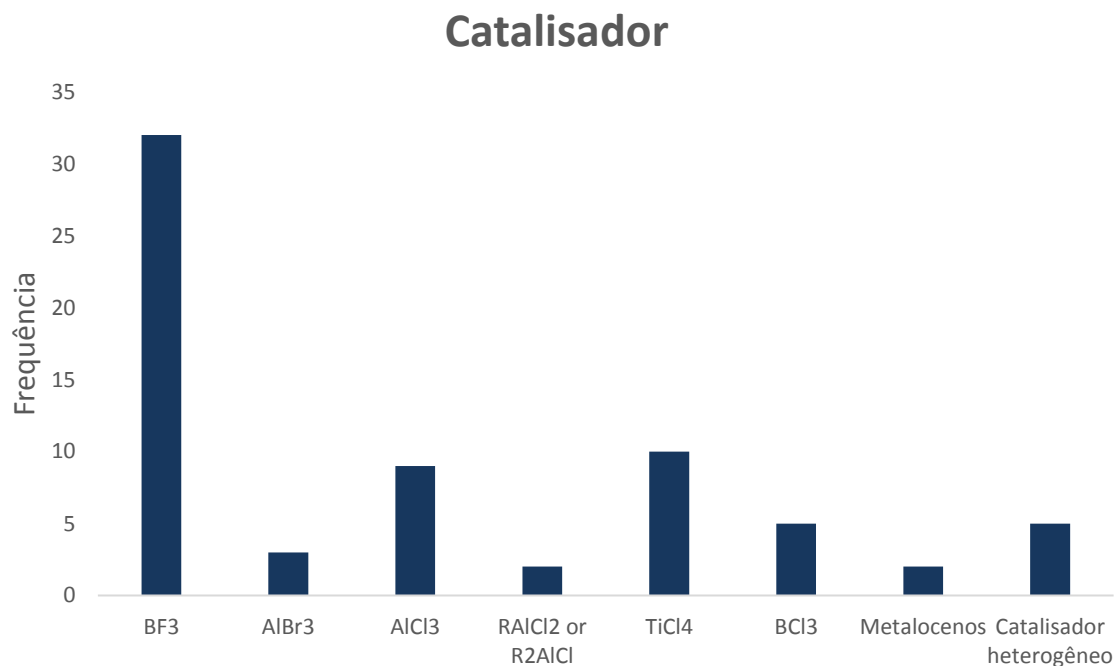


Figura 38. Principais catalisadores reportados pelas patentes

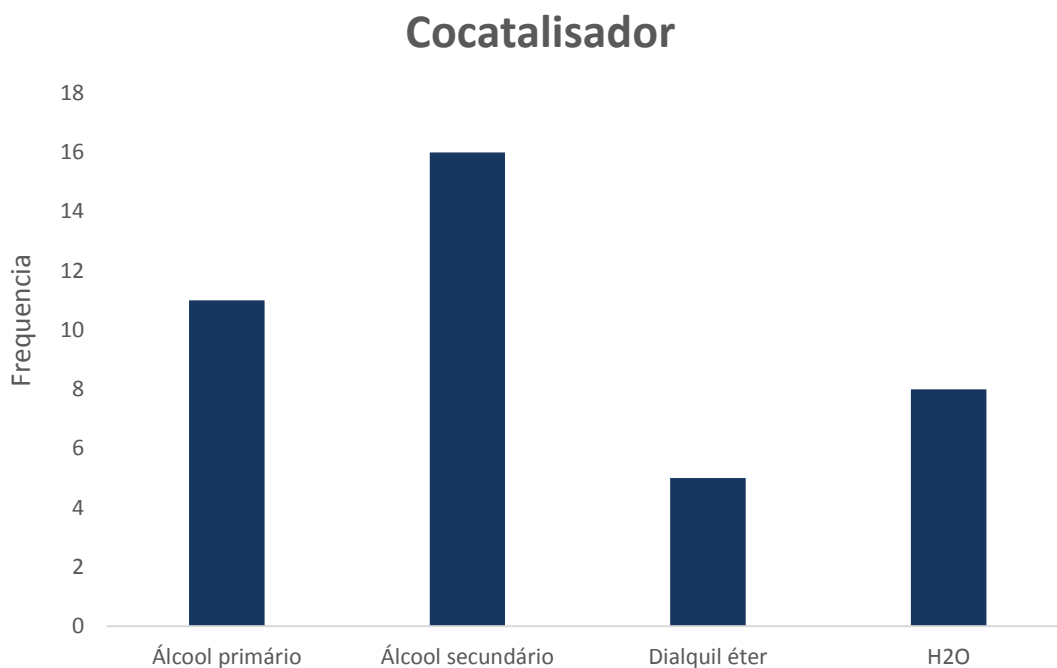


Figura 39. Principais cocatalisadores reportados pelas patentes

2.5.3. HR-PIB

Das 87 patentes em estudo, 36% (32 patentes) são relacionadas com a produção de PIB altamente reativo (HR-PIB), sendo 53% (17 patentes) dessas patentes utilizam BF_3 como catalisador (Figura 40). Os catalisadores de ácido de Lewis como o TiCl_4 , BCl_3 e AlCl_3 foram reportados de forma mais generalista por algumas patentes, ou seja, com o intuito de não apresentar todas as informações reais das condições experimentais, as patentes procuram descrever algumas informações de forma mais geral, como é o caso dos catalisadores, indicando que um dado processo serve para uma classe de catalisadores.

Novamente, a formação do complexo catalítico para a produção de HRPIB é acompanhada da introdução de hidrocarbonetos oxigenados (álcoois e éteres dialquílicos), em principal, álcoois secundários como o isopropanol e o 2-butanol (Figura 41).

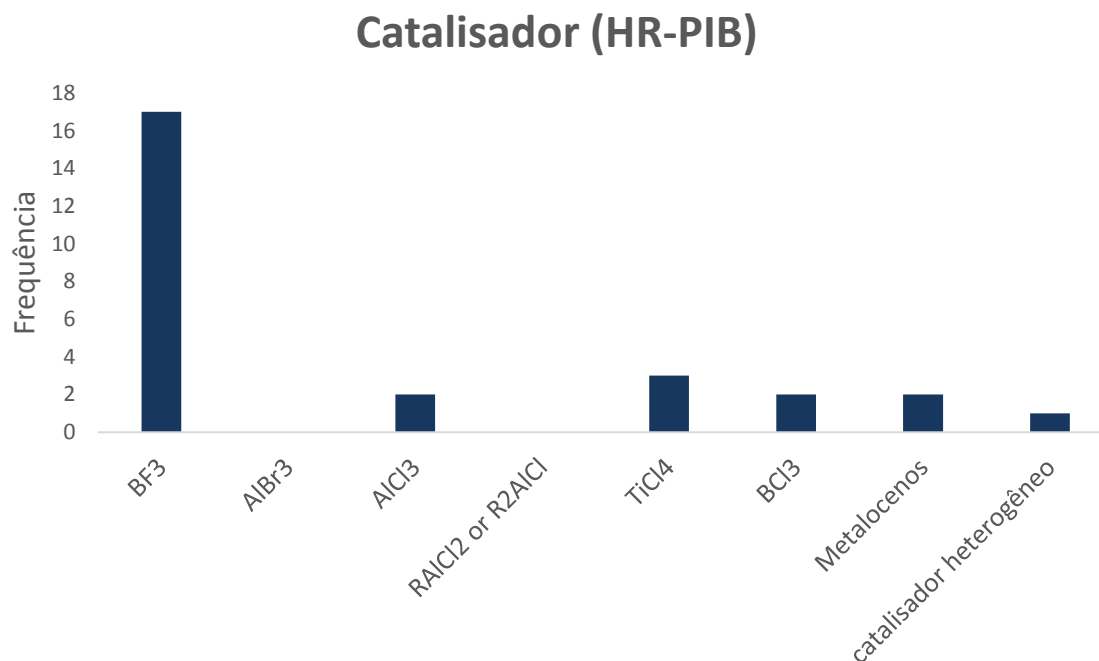


Figura 40. Principais catalisadores reportados pelas patentes para a produção de HR-PIB

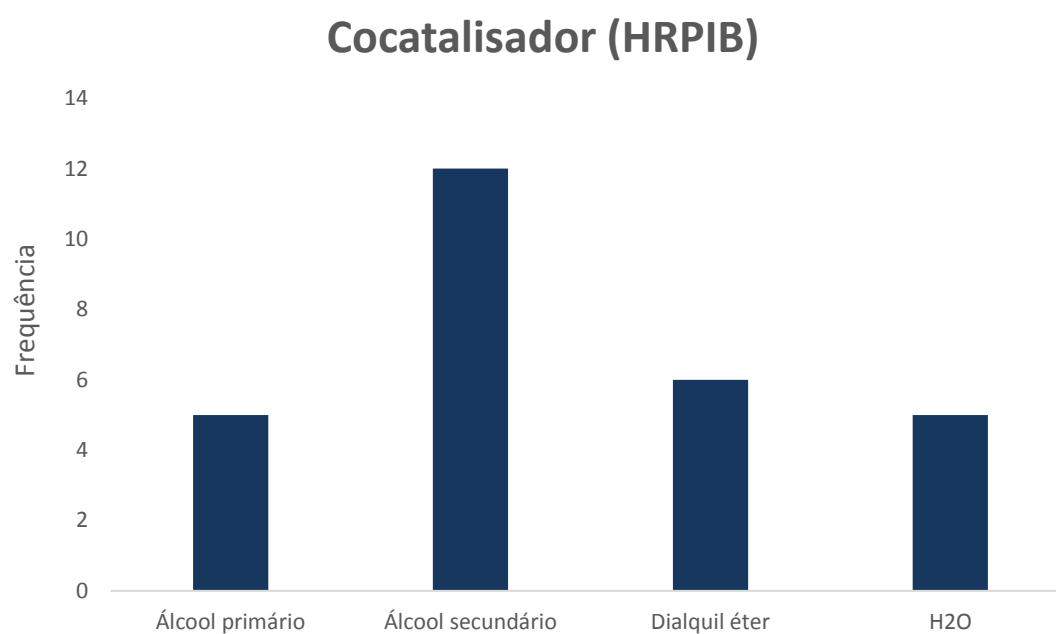


Figura 41. Principais catalisadores reportados pelas patentes para a produção de HRPIB

2.5.4. Conclusões parciais do estudo bibliométrico das patentes

Os catalisadores de ácidos de Lewis, tais como BCl_3 , TiCl_4 e AlCl_3 são extensamente reportados pelos artigos. No entanto, nas patentes observamos a presença marcante do BF_3 e em menor proporção do TiCl_4 e do AlCl_3 . A pouca representatividade do BF_3 nos artigos pode ser justificada não só pela sua dificuldade de manipulação, pois o BF_3 é um catalisador gasoso, bem como o elevado potencial de corrosão, podendo comprometer os equipamentos do laboratório. Tendo isso em vista, os sistemas em escala de bancada buscam trabalhar preferencialmente com solventes líquidos ou sólidos. Como vimos, a maioria das patentes que realizam o emprego de BF_3 é de domínio da BASF, representando mais de 35 % das patentes analisadas neste estudo.

O perfil de temperatura também despertou muita curiosidade durante o estudo bibliométrico. Como reportado anteriormente, o mercado do PIB antes era voltado para a produção de borracha butílica e para isso era preciso operar a temperaturas extremamente baixas ($-78\text{ }^\circ\text{C}/-80\text{ }^\circ\text{C}$), pois quanto menor a temperatura maior a massa molar do polímero e para aplicações como a borracha butílica é preciso massas molares elevadas, na ordem de 10^6 . No decorrer dos anos, outras aplicações do PIB tais como aditivos de óleo lubrificante, gasolina e selantes foram descobertas e hoje em dia essas aplicações tem dominado uma maior parcela do mercado. Tais aplicações requerem um PIB com massa molar baixa a média, permitindo que os sistemas operem a uma temperatura mais elevada (ex. $-10\text{ }^\circ\text{C}$).

Novamente por meio do estudo das patentes, observou-se que a síntese de HR-PIB tem despertado muito interesse. A principal rota comercial de produção do HR-PIB emprega BF_3 como catalisador e isopropanol ou 2-butanol (álcoois secundários).

2.6. Produção de PIB com catalisadores à base de AlCl_3

WATERMAN *et al.* (1946) foram aparentemente os primeiros a empregar AlCl_3 como catalisador da polimerização do isobuteno em solução, utilizando meio apolar (n-pentano) e uma extensa faixa de temperaturas ($-78\text{ }^\circ\text{C}$ a $16\text{ }^\circ\text{C}$). Observaram que a viscosidade (e indiretamente a massa molar média) do PIB era maior quando o polímero era produzido a baixas temperatura de reação. Observaram ainda que os polímeros provenientes das reações conduzidas a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ apresentavam pálida coloração amarela, sendo altamente resistentes e pegajosos.

ZLÁMAL *et al.* (1961) discutiram os efeitos associados ao uso de diferentes solventes, como benzeno e cloreto de etila, na polimerização do isobuteno catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por etanol a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores observaram que, na presença do etanol, o benzeno e o cloreto de etila não afetavam a reação devido à baixa basicidade de ambos os solventes. No entanto, na ausência de etanol, o uso do benzeno ou do n-hexano como solventes exerceu enorme diferença na evolução das reações. O efeito foi associado ao fato de que o benzeno aumentava a condutividade do complexo catalítico, atuando como um doador de elétrons, enquanto o n-hexano reduzia a constante dielétrica do meio e o grau de dissociação das espécies iônicas formadas.

BEARD *et al.* (1964) discutiram rotas de iniciação da polimerização catiônica de isobuteno com o AlCl_3 como catalisador, sem o uso de cocatalisador. Os autores sugeriram três possíveis rotas de iniciação da polimerização: iniciação por impurezas (água), iniciação direta e iniciação pelo solvente. A última forma de iniciação foi considerada como a mais provável, visto que os resultados das experiências qualitativas indicaram que a água não era necessária para a iniciação da polimerização de isobuteno por AlCl_3 em diclorometano.

O trabalho desenvolvido por KENNEDY rendeu a publicação de 7 artigos no ano de 1967, relacionados com a polimerização catiônica do isobuteno em meio apolar (n-pentano) e a baixas temperaturas ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). O primeiro trabalho propôs um mecanismo cinético para a polimerização catiônica do isobuteno, considerando a existência das etapas de iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. A etapa de terminação proposta pelo autor podia ocorrer por expulsão de prótons (terminação espontânea) ou por meio da reação entre o contra-íon e a cadeia em crescimento. Neste caso, a espécie ativa não era destruída, pois uma nova espécie ativa era formada. Foi observado também que a polimerização era extremamente rápida, iniciando-se imediatamente após a introdução do catalisador, mas também cessando muito rapidamente a baixas conversões, o que impunha a adição continuada de catalisador para aumentar o rendimento. (KENNEDY; SQUIRES, 1967a)

O segundo trabalho publicado por KENNEDY em 1967 estava relacionado aos efeitos resultantes da presença de n-alcenos na carga (propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexano e 2-octeno) sobre o rendimento e as massas molares médias do PIB. O autor observou que 1-alcenos (1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno) comprometem o andamento da reação de polimerização, diminuindo o rendimento sem afetar as massas molares médias. O propeno foi identificado como o composto menos prejudicial ao sistema, pois gera um

carbocátion não substituído e pouco estável, quando comparado aos demais alcenos, que formam íons mais estáveis por conterem dois hidrogênios alílicos secundários. Por outro lado, o 2-octeno foi identificado como o composto mais prejudicial ao processo, já que as massas molares médias do PIB caíam consideravelmente com o aumento da concentração de 2-octeno no meio. (KENNEDY; SQUIRES, 1967b)

O terceiro trabalho publicado por KENNEDY em 1967 investigou efeitos resultantes da presença de alcenos ramificados na carga, com ênfase particular na influência de fatores estéricos sobre o rendimento e as massa molares médias do produto final. Os etilenos ramificados mono-substituídos (3-metil-1-buteno, 3,3-dimetil-1-buteno e 4-metil-1-penteno) não afetaram a polimerização do isobuteno. Por outro lado, os etilenos ramificados 2,2-dissubstituídos (2-metil-1-penteno, 2-etil-1-hexeno, 2,4,4-trimetil-1-penteno e 2,4,4-trimetil-2-penteno) influenciaram significativamente as taxas de polimerização e aumentaram as reações de transferência de cadeia, resultando em produtos com massas molares médias mais baixas.(KENNEDY; SQUIRES, 1967c)

O quarto trabalho publicado por KENNEDY em 1967 teve a finalidade de investigar os efeitos associados à presença de dienos conjugados (butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2,5-dimetil-2,4-hexadieno e ciclopentadieno) na carga sobre as massas molares médias e o rendimento em reações de polimerização de isobuteno. Observou-se que o principal efeito causado pelos dienos foi o retardamento das taxas de reação (envenenamento) e a redução das massas molares médias do produto final (por reações de transferência de cadeia). O butadieno foi classificado como o dieno menos danoso ao sistema, enquanto o isopreno foi considerado como o mais danoso.(KENNEDY; SQUIRES, 1967d)

O quinto trabalho publicado por KENNEDY em 1967 investigou os efeitos associados à presença de várias olefinas cíclicas e bicíclicas sobre o rendimento e as massas molares médias na polimerização catiônica do isobuteno. Verificou-se que as olefinas cíclicas podem retardar as taxas de reação e favorecer a ocorrência de reações de transferência de cadeia, resultando em polímeros com massas molares médias menores. Observou-se ainda que o potencial de interferência no sistema de reação é função do tamanho do anel e que a substituição de radicais alquila e arila no anel potencializa a ocorrência de reações de transferência de cadeia.(KENNEDY; BANK; SQUIRES, 1967a)

O sexto trabalho publicado por KENNEDY em 1967 investigou os efeitos associados à presença de vários cloretos alílicos (cloreto de alila e cloreto de metaleta) e

haletos de alquila (cloreto de isopropila e cloreto de isobutila) na carga sobre o rendimento e as massas molares médias do produto final. Neste estudo observou-se que os cloretos alílicos e haletos de alquila atuam como agentes de transferência de cadeia, aumentando a dispersividade da distribuição de massa molar. (KENNEDY; BANK; SQUIRES, 1967b).

Finalmente, KENNEDY investigou o efeito da presença de HCl e de cloretoetilbenzeno sobre o rendimento e as massas molares médias do produto final na polimerização catiônica do isobuteno. As massas molares médias do PIB diminuíram com o aumento das quantidades dos haletos. Foi postulado em particular que o HCl funciona como um agente promotor de transferência de cadeia. (KENNEDY; SQUIRES, 1967e)

VALITOV *et al.* (1969) investigaram a polimerização seletiva do isobuteno presente numa corrente industrial que continha uma mistura de hidrocarbonetos (como n-butano e n-butenos). Os autores observaram que a seletividade do processo para a polimerização do isobuteno é aumentada em temperaturas mais baixas. O isobuteno era quase totalmente consumido da corrente de hidrocarbonetos quando o tempo de polimerização era curto, não havendo consumo significativo dos outros hidrocarbonetos (principalmente n-butenos). O consumo total de isobuteno presente nessa corrente industrial foi observado para tempos de polimerização inferiores a 5 min. Acima deste tempo, reações com outros hidrocarbonetos poderiam ser favorecidas.

MARTYNOVA *et al.* (1973) realizaram o estudo das taxas de polimerização de isobuteno em uma mistura que continha n-butano e n-butenos, usando $AlCl_3$ sólido e uma solução de $AlCl_3$ em cloreto de etila (2 wt%) como catalisadores, em diferentes temperaturas (-35 a - 43 °C). Foi admitida a hipótese de que a reação ocorre por um mecanismo misto: heterogêneo na superfície do catalisador, no primeiro caso; e homogêneo na solução, em presença de cocatalisador, no segundo caso. Foram propostas neste estudo duas equações para a representação quantitativa da taxa de polimerização do isobuteno em solventes mistos de n-butano e n-butenos.

TUGUSHEV *et al.* (1977) investigaram a relação entre a atividade e a condutividade elétrica do complexo catalítico formado pelo $AlCl_3$ em meios constituídos por frações de petróleo. Os autores observaram a relação existente entre o aumento da condutividade e o aumento da atividade do complexo catalítico, quando diluídos em solventes adequados, em particular dicloroetano.

BERLIN *et al.* (1988) estudaram a termodinâmica da polimerização do isobuteno iniciada com $AlCl_3$ em condições adiabáticas, para determinar os limites de aquecimento

da mistura e da remoção externa de calor. Este estudo mostrou ainda que um dos modos de remover o calor da reação e manter a temperatura reacional controlada é por meio da ebulição do solvente e do monômero.

TOMAN *et al.* (1989) observaram que, ao misturar o AlCl_3 e o diclorometano à temperatura ambiente, a dissolução ocorria lentamente. Dessa maneira, foi realizado o acompanhamento da solubilidade do AlCl_3 em diclorometano durante 18 dias por espectrofotometria. Resultados mostraram que ocorreu o aumento da absorbância com o decorrer do tempo, indicando a dissolução do AlCl_3 em diclorometano. Foram realizadas polymerizações do isobuteno com essas soluções de AlCl_3 em diclorometano após o período de 18 dias e foi possível observar no polímero formado a presença do grupo terminal $-\text{CH}_2\text{Cl}$, indicando a ocorrência da interação entre o AlCl_3 e o diclorometano neste período.

FREITAS *et al.* (1996) realizaram o estudo do mecanismo cinético da polimerização catiônica do isobuteno em solução e por precipitação em um reator contínuo encamisado. O modelo da polimerização em solução considerou que todas as espécies alimentadas e geradas eram solúveis no solvente. Por outro lado, o modelo da polimerização por precipitação considerou que apenas o polímero formado não era solúvel no solvente. Dessa maneira, à medida que a polimerização ocorre, o polímero precipita da fase solvente. Os autores foram capazes de reproduzir dados experimentais disponíveis e observaram que esses sistemas de reação são estáveis dinamicamente, de forma que comportamentos oscilatórios devem estar associados à existência de problemas operacionais, como alimentação de impurezas e mau controle das condições de reação.

NELE *et al.* (1997) desenvolveram um modelo matemático capaz de descrever o funcionamento de um reator industrial autotérmico. Os resultados obtidos sugeriram que a presença de impurezas na corrente de alimentação é o principal responsável pela complexidade industrial observada. Foi ainda investigado o efeito da presença de impurezas sobre a estabilidade da operação do processo e as propriedades do produto final. Observou-se que a presença de impurezas influencia a produtividade do reator mas afeta pouco a qualidade do polímero. Contudo, durante oligomerizações (baixas molares médias baixas), tanto a qualidade do polímero quanto a produtividade do reator podem ser afetadas pela existência de impurezas na corrente de alimentação.

CAI *et al.* (2001) realizaram o estudo do desempenho catalítico do AlCl_3 imobilizado em um suporte de alumina. Os autores observaram que a atividade, a seletividade e as massas molares médias do produto dependiam da estrutura porosa e da

granulometria do catalisador. À medida que as partículas de catalisador se tornavam mais finas, observou-se aumento na conversão de isobuteno, mas redução da seletividade, resultando em polímeros com menores massas molares médias e maiores índices de polidispersão.

LI *et al.* (2007) investigaram o efeito da concentração dos doadores de elétrons externos (benzoato de metila, MB, benzoato de etila, EB, e acrilato de metila, MA) e do tempo de polimerização sobre a conversão do monômero e a cinética de polimerização do isobuteno catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por água em misturas de n-hexano e diclorometano a $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Na presença de doadores de elétron, foram obtidos polímeros com altas massas molares médias e distribuições de massas molares estreitas. Por outro lado, pôde ser observado que o aumento da concentração de doadores de elétrons promovia a redução das taxas de polimerização.

LIU *et al.* (2010) observaram a formação de PIBs com altos teores vinílicos (maiores que 60 %) em polimerizações catiônicas do isobuteno iniciadas pelo complexo catalítico formado entre o AlCl_3 e a água em diclorometano, na presença de doadores de elétrons externos (MB, EB e MA) na temperatura de -50°C . A formação da insaturação interna foi evitada com a adição de quantidade suficiente de dialquil éter. Além disso, a insaturação interna pode ainda ser reduzida com tempos curtos de polimerização.

LI *et al.* (2010) investigaram o efeito da adição do EB como cocatalisador na polimerização catiônica do isobuteno em misturas de n-hexano e diclorometano em várias temperaturas (-80 até $-30\text{ }^\circ\text{C}$). Os autores observaram que o EB podia promover o aumento das massas molares médias e a redução dos índices de polidispersão do polímero devido à diminuição das taxas das reações de transferência de cadeia e de terminação durante a polimerização. O aumento da concentração de EB reduziu a conversão de monômero e as taxas globais de polimerização. A redução da taxa de polimerização foi causada pela maior estabilização do carbocátion na presença do EB.

VASILENKO *et al.* (2010) estudaram a polimerização catiônica do isobuteno catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por 2-fenil-2-propanol (CumOH) na presença de doadores de elétrons externos (isopropil éter, éter dibutílico e acetato de etila) em misturas de n-hexano e diclorometano em várias temperaturas (-60 até $-20\text{ }^\circ\text{C}$). Neste trabalho, os autores observaram que o aumento da temperatura levou à diminuição gradual da conversão de monômero, à diminuição das massas molares médias e à redução do índice de polidispersão ($\text{IP} < 2$). Os autores observaram ainda que o aumento da temperatura não afetou os teores de grupos terminais vinílicos.

Acredita-se que a formação do grupamento vinílico terminal é decorrente da estabilização do carbocátion da cadeia polimérica em crescimento, conseguida com a introdução do doador de elétron externo. Uma redução dramática no teor vinílico terminal pode ocorrer por meio da diminuição da basicidade do doador de elétrons, sendo que os doadores de elétrons com basicidade moderada ($pK_a = -3.59$) apresentam melhores desempenho. Por outro lado, o uso de bases fortes, como a piridina, não influencia os teores vinílicos terminais, mas diminuem muito as taxas de reação devido à forte complexação com o ácido de Lewis (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010). Para evitar a interação da base com o catalisador de ácido de Lewis, o que pode comprometer a formação da instauração vinílica terminal e a propagação da cadeia polimérica, uma alternativa possível é a alimentação de bases altamente impedidas estericamente, como por exemplo 1,2,2,6,6-pentametil piperidina ($pK_a = 11,25$) e 2-terc-butilpiridina ($pK_a = 5,69$) (STOREY; CHOATE, 1997). De modo geral, acredita-se que o uso de CumOH, quando combinado com o complexo de $AlCl_3$ com o éter dibutílico ($AlCl_3OBU_2$), gera um sistema de iniciação muito eficiente para a síntese de HR-PIB (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010).

DIMITROV *et al.* (2012) estudaram a polimerização catiônica do isobuteno catalisada por $AlCl_3$ e cocatalisada por CumOH na presença de doadores de elétrons externos, como o éter dibutílico, em misturas de n-hexano e diclorometano em várias temperaturas (-40 até 0 °C). Os autores observaram que em curto tempo de polimerização (3 min) foi possível obter altos teores vinílicos terminais, tanto na ausência quanto na presença de CumOH. Dessa maneira, os estudos sugeriram que o CumOH não atua como iniciador com $AlCl_3 \cdot Bu_2O$, mas sim a água, por meio da formação de complexo catalítico com o $AlCl_3$. Os autores observaram ainda que o rendimento e o teor vinílico terminal eram afetados também pelo tipo de doador de elétrons externo introduzido no sistema. Em particular, quando os doadores de elétrons apresentavam reatividades similares, a eficiência dos doadores de elétrons dependia do grau de impedimento estérico. Como os éteres são os doadores de elétrons mais usados na polimerização catiônica do isobuteno, quanto mais estericamente impedidos são os éteres, maiores são as conversões alcançadas e menores são os teores vinílicos terminais.

A polaridade do solvente também pode promover o aumento da conversão e do teor vinílico terminal. DIMITROV *et al.* (2012) observaram que, em solventes apolares, como n-hexano, a formação de complexo catalítico é dificultada.

VASILENKO *et al.* (2012) estudaram a polimerização catiônica do isobuteno catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por CumOH ou H_2O na presença do éter dibutílico como doador de elétron externo em solventes apolares (tolueno e n-hexano) a temperaturas elevadas (-20 até 30 °C). Os autores observaram a redução do índice de polidispersão com o aumento da temperatura. Além disso, este estudo mostrou que é possível sintetizar PIBs com baixas massas molares médias e com alto teores de vinílico terminal (superiores a 80 %) em meio apolar a temperaturas elevadas por meio do uso dos sistemas catalíticos CumOH/ $\text{AlCl}_3\text{OBu}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{AlCl}_3\text{OBu}_2$.

KOSTJUK *et al.* (2012) estudaram a polimerização catiônica do isobuteno catalisada por complexos de metais ligados a nitrilas e associados a ânions fracamente coordenados (WCA) e por ácido de Lewis constituído por AlCl_3 e H_2O na presença do éter dibutílico como doador de elétrons externo em solventes apolares (tolueno) a temperaturas elevadas (0 até 30 °C). Os autores observaram que a baixa nucleofilicidade dos complexos metálicos associados a WCA desfavorece a desprotonação do carbocátion da espécie em crescimento, o que reduz consideravelmente a ocorrência e as taxas de transferência de cadeia, possibilitando a síntese de PIBs com altas massas molares médias. Além disso, os complexos metálicos associados a WCA possibilitaram a síntese de PIBs com altos teores de vinílicos terminais (superiores a 86 %) a temperatura ambiente, sendo essa considerada uma alternativa factível para a produção de HR-PIB, em lugar das rotas que operam com BF_3 a temperaturas criogênicas (-10 a -100 °C).

SHIMAN *et al.* (2013) estudaram a polimerização catiônica do isobuteno catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por H_2O na presença de éteres lineares (éter dibutílico e éter dietílico), ramificados (éter metil terc-butílico, tBuOMe), di-isopropil éter (iPr_2O) e compostos cíclicos (THF) em soluções com tolueno ou diclorometano a temperaturas elevadas (-20 até 10 °C). Os autores observaram que os complexos de AlCl_3 com éteres lineares (Bu_2O) ou moderadamente ramificados (iPr_2O) de basicidade moderada (pK_a entre -4,3 e -5,4) forneceram PIBs com maiores teores vinílicos terminais. Acredita-se que os complexos $\text{AlCl}_3\text{Bu}_2\text{O}$ e o $\text{AlCl}_3\text{iPr}_2\text{O}$ poderiam ser usados para a síntese de HR-PIB com teores vinílicos terminais superiores a 70% em n-hexano.

KOSTJUK *et al.* (2015) estudaram a polimerização catiônica do isobuteno catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por éter isopropílico e éter dibutílico em solventes apolares (tolueno, com constante dielétrica $\epsilon = 2,38$, e n-hexano, com $\epsilon = 1,88$) a temperaturas elevadas (0 até 20 °C). Os autores observaram que o aumento da temperatura diminuiu as massas molares médias, enquanto o índice de polidispersão

diminui. A polimerização em tolueno foi significativamente mais rápida do que em n-hexano. Sabe-se que polimerizações rápidas favorecem a formação de insaturações terminais; dessa maneira, os PIBs obtidos em tolueno apresentaram maiores teores vinílicos terminais que os obtidos em n-hexano. Foi investigado o efeito da variação da temperatura sobre os teores vinílicos terminais para cada solvente. Em n-hexano, o aumento da temperatura promoveu a redução do teor vinílico terminal, enquanto que em tolueno o aumento da temperatura proporcionou o aumento das insaturações terminais. Apesar das constantes dielétricas serem semelhantes, o que pode tornar o tolueno tão diferente do n-hexano é a capacidade de solvatação das espécies em crescimento, que minimiza a ocorrência de isomerização do carbocátion. Essa maior capacidade de solvatação garante melhor solubilidade do complexo catalítico em tolueno, quando comparado com o n-hexano.

ZHU *et al.* (2016) estudaram os efeitos causados pelo uso de diferentes misturas e pelo tempo de residência na polimerização catiônica do isobuteno conduzida em um reator de microfluxo, catalisada por AlCl_3 e cocatalisada por éter isopropílico e EB, em misturas de n-hexano e diclorometano na temperatura de $-30\text{ }^\circ\text{C}$. O trabalho mostrou que, em apenas 2 segundos de polimerização, foi possível obter altas conversões ($> 70\%$), baixos índices de polidispersão ($\text{IP} < 2$) e altos teores de vinílicos terminais ($> 70\%$).

Por tudo o que foi visto, observa-se que a síntese do PIB por meio do emprego de AlCl_3 vem sofrendo grandes transformações, com aumento das temperaturas de reação e o uso de solventes menos tóxicos e agressivos ao ambiente. Além disso, nos últimos 10 anos tem sido realizada uma busca continuada para promover a produção de HR-PIB por meio do emprego de AlCl_3 e de variados cocatalisadores, com a finalidade de obter rotas alternativas às rotas comerciais atuais, à base de BF_3 .

2.7. Comentários finais

Neste capítulo foram apresentados os principais sistemas catalíticos utilizados para a síntese de C-PIB e HR-PIB. Foram também discutidas as influências do meio solvente, da temperatura e da pureza da carga na síntese de PIB. Com base no que foi exposto, o estudo da polimerização catiônica do isobuteno em meio apolar e a altas temperaturas (superiores a $0\text{ }^\circ\text{C}$), por meio do emprego de AlCl_3 e cocatalisadores, constitui uma oportunidade tecnológica. Como a maioria dos trabalhos reportados na

literatura realizaram a síntese do PIB em tubos de ensaio de até 30 mL, foi observada a necessidade de investigar a influência de algumas variáveis operacionais no sistema de reação em meio agitado. Desse modo, no presente trabalho buscou-se inicialmente compreender a influência do modo de alimentação dos reagentes, do volume do reator, do tempo e da temperatura de polimerização, da adição de cocatalisador, da presença de água, da natureza do solvente e da pureza da carga sobre aspectos da cinética da polimerização catiônica do isobuteno em solução.

Capítulo III – Materiais e Métodos

Os insumos químicos utilizados para a condução das reações de polimerização e caracterização dos produtos obtidos são apresentados a seguir.

- Monômeros
 - Isobuteno (Linde, 99,9 % pureza, São Paulo- Brasil)
 - Isobuteno (Braskem, 46,4 % pureza de Isobuteno, São Paulo- Brasil)
 - Cloreto de alumínio (Merck, 98% pureza, Darmstadt- Germany).
- Cocatalisadores
 - Água destilada;
 - Éter etílico (Labsynth, 95 % de pureza, São Paulo- Brasil);
 - Éter isopropílico (Sigma Aldrich, ≥ 99 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Éter dibutílico (Sigma Aldrich, ≥ 99 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Éter isoamílico (Sigma Aldrich, 99 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Difenil éter (Sigma Aldrich, ≥ 99 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Isopropanol (Vetec, 99 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Metanol (Synth, 100 % de pureza, São Paulo- Brasil);
 - Butanol (Sigma Aldrich, 99 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Éter de petróleo (Synth, 100 % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Tetrahidrofurano (THF) (Vetec, $\geq 99,8$ % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Ciclohexil-dimetoxi-metilsilano (CHDMS) (Rio de Janeiro- Brasil).
- Solventes
 - n-Hexano comercial (Arlanxeo, 95 % pureza, Rio de Janeiro- Brasil);
 - Tolueno (Isotar, $\geq 99,5$ % pureza, São Paulo- Brasil);
 - Diclorometano (Sigma Aldrich, $\geq 99,8$ % pureza, São Paulo- Brasil).
- Inibidor de reação
 - Etanol (Anidrol, 99,5% pureza, São Paulo- Brasil).
- Purificador da solução polimérica
 - Hidróxido de sódio em pastilha (Tedia, ≥ 97 % pureza, Rio de Janeiro- Brasil)
- Demais insumos
 - Água destilada para o preparo da solução de NaOH;

- Etilenoglicol usado como fluido do banho de aquecimento (Synth, $\geq 99,8$ % pureza, São Paulo- Brasil);
- Tetrahidrofurano (THF) grau HPLC/Spectro (Vetec, $\geq 99,8$ % pureza, São Paulo- Brasil);
- Nitrogênio gasoso (Air Products, 99,999 % de pureza, São Paulo- Brasil);
- Nitrogênio líquido (WhiteMartins, 100 % pureza, Rio de Janeiro- Brasil);
- Peneira molecular (Merck, 100% pureza, São Paulo- Brasil).

3.1. Unidade Experimental

As reações de polimerização catiônica do isobuteno em solução foram realizadas no aparato experimental apresentado na Figura 42. Os principais componentes da unidade experimental são:

1. Reator autoclave de 1000 mL- Brawsitec Usinagem, Rio de Janeiro- Brasil
2. Banho de resfriamento - Fluxo Tecnologia, Rio de Janeiro- Brasil
3. Agitador mecânico, para garantir a homogeneização do sistema reacional - Büchi Glass Brasil, Valinhos, São Paulo- Brasil;
4. Seção de tratamento do solvente;
5. Seção de carregamento do solvente;
6. Placa de agitação IKA C-MAG HS7- Ika, Rio de Janeiro- Brasil;
7. Saída de solvente;
8. Entrada de reagentes;
9. Painel de controle.

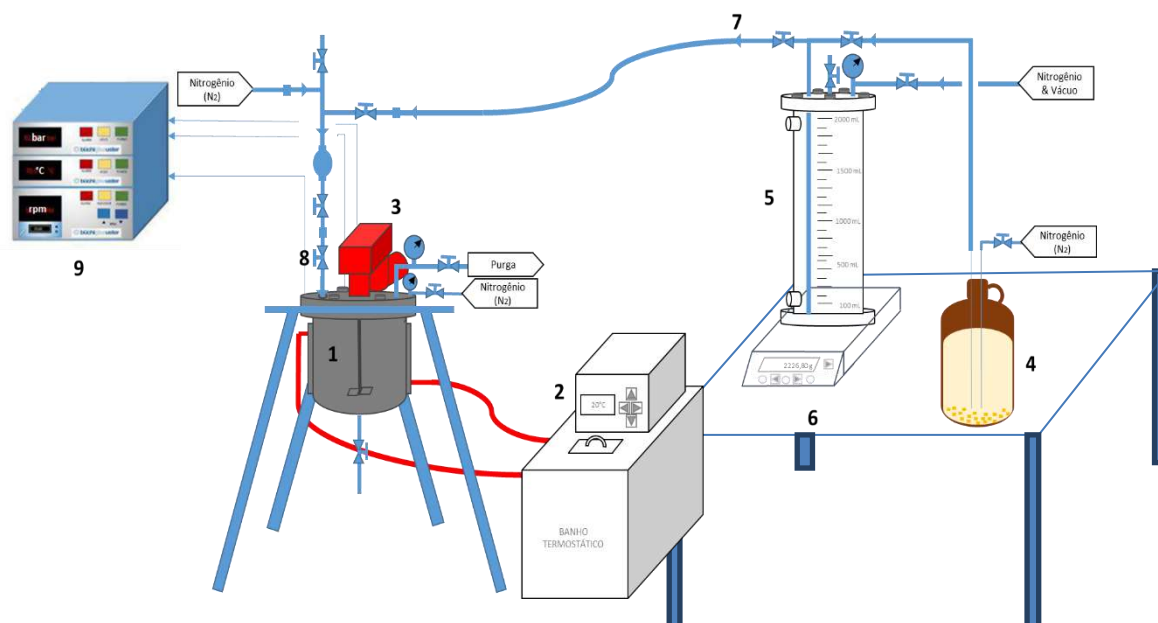


Figura 42: Esquema ilustrativo da unidade de polimerização catiônica do isobuteno em solução.

3.2. Demais equipamentos

Para o preparo das misturas reacionais, secagem e caracterização foram utilizados os equipamentos descritos a seguir:

- *Glove box*, usada para manipulação de reagentes em ambiente inertizado (Figura 43);
- Balança MW2103i com pesagem máxima de 210 g e precisão de 0,001 g - Bel Engineering, São Paulo- Brasil;
- Estufa de circulação a temperatura de 60 °C – Quimis, São Paulo- Brasil .



Figura 43. Fotografia da *glove box* usada para manipulação de reagentes.

3.3. Metodologia

A unidade experimental apresentada na Figura 42 opera em modo batelada. Dessa maneira, era preciso introduzir as quantidades desejadas dos reagentes de uma única vez no reator, antes de iniciar os experimentos. Em particular, o monômero encontrava-se no estado gasoso nas condições ambientes de pressão e temperatura, mas encontrava-se no estado líquido no cilindro de armazenamento do isobuteno (2 bar, temperatura ambiente). Para que a transferência do monômero fosse possível, foi montada uma unidade de coleta (Figura 44 e Figura 45) em que o monômero era transferido para um recipiente coletor (bala) com capacidade de 50 mL no estado líquido.

Para garantir a transferência apropriada da massa de monômero para o reator, a unidade de coleta era inicialmente limpa com nitrogênio gasoso por 1 min, e em seguida era submetida a vácuo. Após fazer vácuo, a unidade era pesada, introduzida em um recipiente e engatada ao cilindro de armazenamento de isobuteno. Após a abertura da válvula de alimentação de isobuteno, para que o isobuteno fosse deslocado para o interior da unidade de coleta, era colocado nitrogênio líquido no interior do recipiente em que a unidade de coleta (bala) foi originalmente introduzida. A unidade de coleta ficava portanto banhada por nitrogênio líquido, para que a temperatura do meio fosse suficiente baixa para manter o isobuteno no estado líquido e a baixa pressão. A contagem do tempo era então iniciada e o tempo de transferência do monômero foi padronizado como igual a 3 min. Após a conclusão da etapa de transferência, a válvula de alimentação era fechada, a conexão era desfeita e aguardava-se o aquecimento da unidade de coleta até a temperatura ambiente, quando a unidade era pesada novamente e a massa de isobuteno de alimentação era aferida.

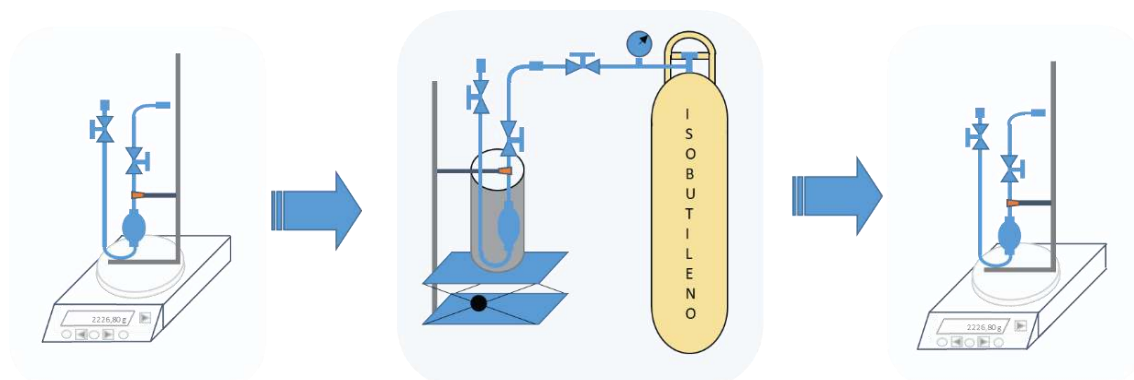


Figura 44: Esquema ilustrativo da unidade de coleta de monômero.



Figura 45: Fotografia da unidade de coleta de monômero

Como a polimerização catiônica do isobuteno ocorre em solução, o monômero e o polímero precisam ser solúveis no solvente introduzido no reator. O catalisador AlCl_3 , por sua vez, apresenta baixa solubilidade no n-hexano, de maneira que apenas a fração solúvel participa da polimerização, já que é preciso que a espécie iônica seja formada para que a polimerização seja iniciada. Na prática, a concentração de alimentação do catalisador é aquela correspondente à solubilidade do AlCl_3 em n-hexano na temperatura da reação (0,005 g de AlCl_3 em 100 g de n-hexano a 20 °C (Chemister, 2019)), não sendo possível variar a concentração de catalisador de forma independente, como em outros sistemas de reação.

A Figura 46 ilustra a metodologia global usada para conduzir as polimerizações do isobuteno em solução. Inicialmente, era necessário fazer a purificação do solvente com auxílio de peneiras moleculares, para remover oxigênio e outros compostos oxigenados do meio de reação, já que o sistema catalítico é muito sensível à presença de impurezas; A remoção de oxigenados e umidade, em particular, era necessária para que não ocorresse a contaminação do catalisador e para que reações de terminação e transferência de cadeia não fossem favorecidas, levando à produção de distribuições de massas molares largas.

A pesagem do catalisador sólido era realizada na *glove box*, sob atmosfera inerte, para evitar o contato prévio do catalisador com a umidade e o ar. Por ser um sólido iônico, o catalisador apresenta baixa solubilidade no solvente, o que impunha algumas dificuldades à operação da unidade. No decorrer do estudo experimental, observou-se

também que a ordem de adição do catalisador alterava significativamente as características do polímero formado, justificando a importância de realizar um estudo sobre o modo de adição dos insumos (catalisador, solvente e monômero).

Após o término da polimerização, eram introduzidos 5 mL de etanol para cada 25 mL de solvente, para que o crescimento das cadeias poliméricas fosse interrompido. Como a polimerização catiônica de isobuteno a temperaturas superiores a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ promove a formação de cadeias poliméricas com baixas massas molares médias, a coagulação do produto era dificultada, resultando provavelmente em perda de parte do polímero produzido. Além disso, o aspecto oleoso e pegajoso do produto fazia com que parte do polímero ficasse retido nas paredes internas dos vasos de reação e de coagulação. Para reduzir as perdas, era realizada a evaporação forçada do solvente com auxílio de placa de aquecimento, seguida da secagem em estufa. Por conta dessas características, o rendimento da reação não caracterizava necessariamente a conversão global de monômero.

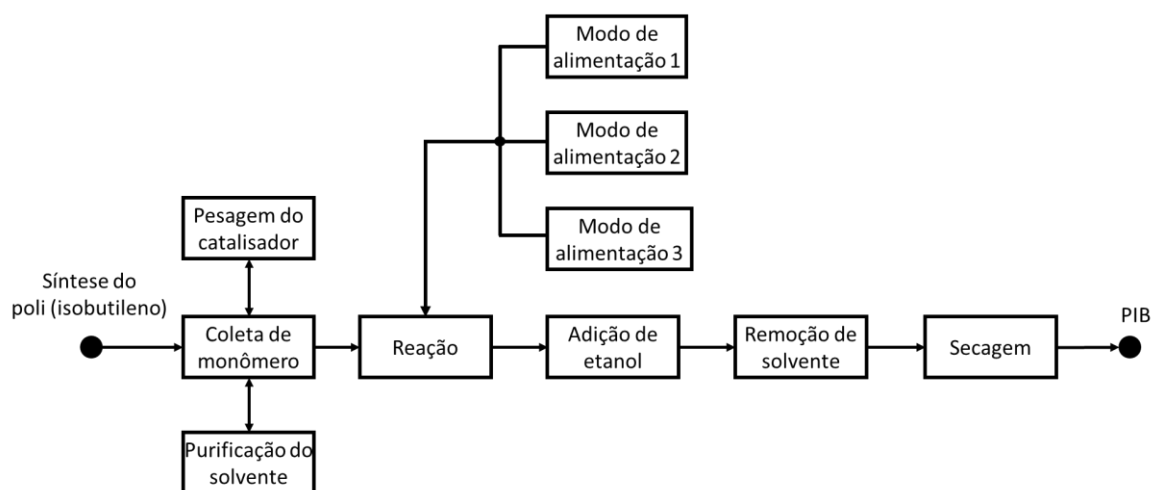


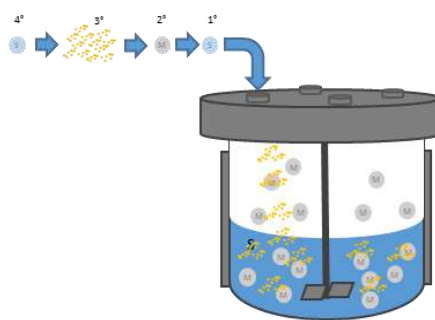
Figura 46: Metodologia experimental da polimerização catiônica do isobuteno em solução.

3.3.1. Síntese de PIB na ausência de doador de elétrons

A síntese do PIB conduzida na ausência de doador de elétrons normalmente favorece a produção de C-PIB. É importante notar que o teor de água remanescente no solvente, mesmo após a secagem em peneiras moleculares, ficava em torno de 30 ppm. Industrialmente, 20 ppm de água é suficiente para promover a complexação do AlCl_3 em solução e iniciar a polimerização catiônica, não sendo necessária, portanto, a adição de maiores quantidades de água no meio.

3.3.1.1. Modo de alimentação 1 (Metodologia 1)

O modo de alimentação 1 (Figura 47) foi baseado no procedimento tradicional, em que o solvente é adicionado previamente, seguido da alimentação do monômero e, finalmente, do catalisador (JORGE, 2017). A agitação era acionada para que o monômero se dispersasse mais eficientemente no solvente. Aproximadamente 10 minutos depois da adição do solvente, era realizada a alimentação do catalisador sólido na linha, que era então carregado por uma quantidade adicional de solvente. Nesse momento, iniciava-se a contagem do tempo da polimerização. Quando era necessária a adição de água, por conta da receita experimental praticada, a água era adicionada juntamente com o catalisador e carregada com o solvente.



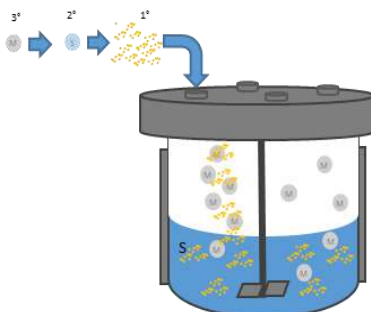
Metodologia 1

Figura 47: Esquema ilustrativo da Metodologia 1 de alimentação dos reagentes.

3.3.1.2. Modo de alimentação 2 (Metodologia 2)

O modo de alimentação 2 (Figura 48) propunha que a alimentação do monômero fosse feita ao final. Neste caso, o catalisador sólido era introduzido na linha e carregado com solvente no início do procedimento experimental, fazendo-se o acionamento da agitação para que o catalisador dispersasse no solvente. Aproximadamente 10 minutos depois da adição do solvente, era realizada a alimentação de monômero, sem auxílio de nitrogênio. Para isso, era preciso que a pressão interna do reator antes da adição do monômero estivesse suficientemente baixa e na faixa de 0,2 a 0,3 bar. Como a bala que continha isobuteno encontrava-se a uma pressão ao redor de 1,7 bar, a bala era posicionada verticalmente durante a transferência e a força da gravidade e a diferença de pressões permitiam a rápida transferência do conteúdo armazenado para o interior do

reator. Por fim, o cronômetro era acionado. Se fosse necessária a adição de água, por conta da receita experimental praticada, a água era adicionada juntamente com o catalisador e carregada com o solvente.

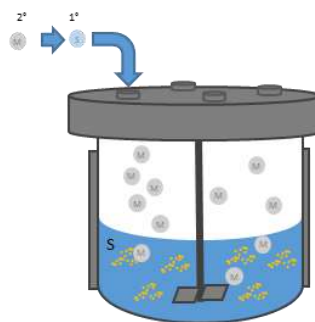


Metodologia 2

Figura 48: Esquema ilustrativo da Metodologia 2 de alimentação dos reagentes.

3.3.1.3. Modo de alimentação 3 (Metodologia 3)

O modo de alimentação 3 (Figura 49) considerava que o reator se encontrava saturado com catalisador, não havendo a necessidade de introduzir mais catalisador, já que o catalisador que participava da reação era uma pequena parcela que se encontrava solúvel no solvente, de maneira que era possível supor que uma parte do catalisador sólido permaneceria na linha de alimentação e no interior do reator na forma de sólido cristalino. Dessa maneira, este modo de alimentação propunha a adição de solvente, seguida do acionamento da agitação, para que o catalisador presente no meio se dispersasse no solvente alimentado. Aproximadamente 10 minutos depois da adição de solvente, era realizada a alimentação de monômero por carregamento com nitrogênio gasoso, seguida do acionamento do cronômetro. Se fosse necessária a adição de água, por conta da receita experimental praticada, a água era adicionada juntamente com o catalisador e carregada com o solvente.



Metodologia 3

Figura 49: Esquema ilustrativo da Metodologia 3 de alimentação dos reagentes.

3.3.2. Síntese de PIB na presença de um doador de elétrons

A síntese do PIB na presença de um doador de elétrons foi realizada com emprego da Metodologia 2. Neste cenário, o catalisador era introduzido na linha e carreado com o solvente na primeira carga do reator. Se fosse necessária a adição de água, por conta da receita experimental praticada, a água era adicionada juntamente com o catalisador e carreada com o solvente. Em seguida, era realizado o acionamento da agitação, para que o catalisador se dispersasse no solvente. Aproximadamente 10 minutos depois da adição do solvente, era realizada a adição do doador de elétrons externo (aqui chamado de cocatalisador, como éteres e álcool secundário) na linha de alimentação, seguida da introdução da carga de monômero, que carreava o doador de elétrons. Por fim, o cronômetro era acionado. Para que a alimentação de monômero fosse feita sem auxílio do nitrogênio, era preciso que a pressão interna do reator antes da adição do monômero estivesse na faixa entre 0,2 e 0,3 bar.

3.4. Condução dos experimentos

Inicialmente foram realizados ensaios exploratórios com o objetivo de verificar a adequação dos procedimentos experimentais adotados. Em função da baixa solubilidade do AlCl_3 em n-hexano, a quantidade de catalisador alimentada estava relacionada diretamente com o limite de solubilidade do catalisador no solvente, de forma que a variação da quantidade de catalisador presente no meio dependia essencialmente das mudanças dos volumes de solvente usados e das temperaturas de reação. Nos ensaios experimentais iniciais, a concentração de monômero foi mantida ao redor de 15 wt%. No

entanto, devido ao longo tempo necessário para secagem e remoção do solvente residual do produto final, a concentração de monômero foi alterada posteriormente para 30 wt%.

Com o decorrer dos experimentos, foi observado que o modo de alimentação era uma das principais variáveis operacionais capazes de interferir no rendimento do produto e nas propriedades do polímero obtido. Além disso, como não era possível retirar alíquotas durante a reação, foram realizados estudos sobre a influência do volume e do tempo de polimerização nas propriedades do PIB, conduzindo experimentos por tempos diferentes e usando o modo de alimentação 2.

Após o estudo sobre os modos de alimentação, o modo de alimentação 2 foi estabelecido como a metodologia mais adequada para conduzir o estudo cinético sobre a polimerização catiônica do isobuteno, já que a Metodologia 2 permitiu obter melhor reprodutibilidade experimental que as outras duas metodologias consideradas. A concentração de monômero foi então fixada em cerca de 30 wt%. A quantidade de catalisador introduzida era aquela suficiente para garantir a saturação no meio reacional. O volume de solvente foi fixado em 100 mL e a temperatura foi variada de 0 a 30 °C. O conjunto de experimentos realizados está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos experimentos realizados.

Experimentos realizados	
Experimento	Especificação
EXP-01	28,57 g monômero / 90 min / 20 °C / Metodologia 1 / n-Hexano / 250 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-02	31,28 g monômero / 90 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 250 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-03	32,38 g monômero / 90 min / 20 °C / Metodologia 3 / n-Hexano / 250 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-04	30,9 g monômero / 90 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-05	30,76 g monômero / 90 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 250 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-06	31,19 g monômero / 90 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-07	31,25 g monômero / 10 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador

EXP-08	30,77 g monômero / 20 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-09	32,56 g monômero / 40 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-10	31,31 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-11	30,34 g monômero / 10 min / 30°C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-12	30,3 g monômero / 20 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-13	30,16 g monômero / 40 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-14	30,43 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-15	30,09 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-16	31,34 g monômero / 60 min / 10°C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-17	30,39 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-18	28,66 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-19	29,22 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL Bu ₂ O
EXP-20	31,03 g monômero / 60 min / 10 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25µL Bu ₂ O
EXP-21	29,12 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL Bu ₂ O
EXP-22	28,33 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL Bu ₂ O
EXP-23	26,68 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL iPr ₂ O
EXP-24	31,77 g monômero / 60 min / 10 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL iPr ₂ O
EXP-25	29,51 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL iPr ₂ O
EXP-26	28,86 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL iPr ₂ O
EXP-27	27,05 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 330 µL Bu ₂ O
EXP-28	22,7 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / CH ₂ Cl ₂ (40 wt%)+ n-Hexano (60 wt%) / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 330 µL Bu ₂ O

EXP-29	29,54 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / Tolueno (40 wt%)+ n-Hexano (60 wt%) / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 330 μ L Bu ₂ O
EXP-30	29,17 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / Tolueno / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-31	30,97 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / Tolueno / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 330 μ L Bu ₂ O
EXP-32	25,51 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Ph ₂ O
EXP-33	30,01 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Am ₂ O
EXP-34	24,94 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L CHDMS
EXP-35	29,00 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Éter de petróleo
EXP-36	29,87 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Metanol
EXP-37	23,14 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Isopropanol
EXP-38	29,11 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Ph ₂ O
EXP-39	28,46 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L THF
EXP-40	30,53 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Am ₂ O
EXP-41	31,06 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L CHDMS
EXP-42	27,37 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Éter de petróleo
EXP-43	26,09 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Isopropanol
EXP-44	30,79 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 μ L Bu ₂ O
EXP-45	24,11 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 1,5 μ L água / 25 μ L iPr ₂ O
EXP-46	31,9 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 2,5 μ L água / 25 μ L iPr ₂ O
EXP-47	29,26 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 1,5 μ L água / 25 μ L iPr ₂ O
EXP-48	32,03 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 2,5 μ L água / 25 μ L iPr ₂ O
EXP-49	25,61 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 1,5 μ L água / 25 μ L CHDMS

EXP-50	30,58 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 2,5 µL água / 25 µL CHDMS
EXP-51	25,63 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 1,5 µL água / 25 µL CHDMS
EXP-52	31,81 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / 2,5 µL água / 25 µL CHDMS
EXP-53	29,88 g monômero / 60 min / 20 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL CHDMS
EXP-54	14,64 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 46% IB / Sem água / Sem cocatalisador
EXP-55	15,14 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 46% IB / Sem água / 25 µL iPr ₂ O
EXP-56	7,44 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 46% IB / Sem água / 25 µL Bu ₂ O
EXP-57	21,90 g monômero / 60 min / 0 °C / Metodologia 2 / CH ₂ Cl ₂ / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 330 µL Bu ₂ O
EXP-58	28,99 g monômero / 60 min / 30 °C / Metodologia 2 / n-Hexano / 100 mL / 99,9% IB / Sem água / 25 µL Metanol

3.5. Caracterizações

3.5.1. Análise do rendimento

A análise do rendimento foi realizada por meio do método gravimétrico, que consiste na pesagem da massa de polímero formado na reação. Para cada análise, foi utilizado um recipiente de vidro, previamente identificado e pesado (m_1). Após o término da reação, o crescimento da cadeia polimérica era inibido com a adição de etanol na solução reacional, seguido da evaporação do solvente. A solução reacional rica em polímero, ainda com resquícios de solvente, era então inserida dentro do recipiente de vidro, pesado e levado para estufa a 60 °C para a secagem e remoção do solvente, até a obtenção de massa constante. Após esse procedimento, o recipiente de vidro com polímero seco era pesado novamente (m_2). Para calcular o rendimento correspondente a cada reação, por meio dos seguintes cálculos:

Equação 3.5.1.Cálculo do rendimento.

$$r(\%) = \left(\frac{m_{ps}}{m_{monômero}} \right) * 100 \%$$

Equação 3.5.2. Cálculo da massa de polímero seco.

$$m_{ps} = m_2 - m_1$$

sendo r , o rendimento; m_{ps} , a massa de polímero seco obtida ao final da etapa de secagem; $m_{monômero}$, a massa de monômero adicionada no reator no início do procedimento experimental; m_2 , a massa de polímero seco no recipiente de vidro; e m_1 , a massa do recipiente de vidro vazio.

3.5.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As distribuições de massas molares dos materiais poliméricos foram obtidas com auxílio de um cromatógrafo Viscotek, São Paulo- Brasil, modelo GPC Max VE2001 equipado com coluna linear KF-804L e KF-805L, fornecidas pela Shodex (Nova York, EUA), com tamanho máximo de poro de $1,5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$ e $5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$, e com detector refratométrico Viscotek, São Paulo- Brasil, modelo VE3580, operando a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A fase móvel utilizada foi o solvente tetrahidrofurano (THF).

A cromatografia de permeação em gel permite obter a distribuição de massas molares de uma dada amostra, por meio da eluição da amostra através de uma série de colunas recheadas com geis porosos, com tamanhos de poros variados. Uma cadeia polimérica com elevado volume hidrodinâmico, decorrente do maior tamanho de cadeia, tem dificuldade para penetrar nos poros da coluna do GPC, atravessando mais rapidamente a coluna e sendo detectada mais rapidamente. Por sua vez, cadeias poliméricas menores apresentam menores volumes aparentes e penetram maior quantidade de poros, percorrendo distâncias mais longas até alcançar o final da coluna, apresentando por consequência maiores tempos de eluição (MCKENNA; SOARES, 2012).

Após a obtenção da distribuição de massas molares, é possível calcular as massas molares numérica (M_n) e ponderal (M_w) médias, por meio das Equações (3.5.3) a (3.5.12).

A massa molar numérica (M_n) associa o número de moléculas por unidade de massa do polímero. O M_n é influenciado pela quantidade de moléculas de baixa massa molar. Já a massa molar ponderal (M_w) é influenciada mais significativamente por

moléculas grandes, que contribuem para maiores intensidades de espalhamento de luz do que as moléculas menores.

Equação 3.5.3. Cálculo da massa molar numérica média em função do número de mols.

$$M_n = \frac{\sum M_i * N_i}{\sum N_i}$$

Equação 3.5.4. Cálculo da massa molar ponderal média em função do número de mols.

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 * N_i}{\sum M_i * N_i}$$

em que M_i é massa molar em cada tempo de eluição e N_i é a quantidade molar de moléculas poliméricas que apresentaram essa mesma massa molar. Para facilitar os cálculos, é conveniente transformar as variáveis para a base mássica.

Equação 3.5.5. Conversão de mol para massa.

$$W_i = M_i * N_i$$

Equação 3.5.6. Conversão da massa molar numérica média para a base mássica- passo 1.

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum N_i}$$

Equação 3.5.7. Conversão da massa molar numérica média para a base mássica- passo 2.

$$M_n = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}}$$

Dividindo todos por $\sum W_i$:

Equação 3.5.8. Conversão da massa molar numérica média para a base mássica- passo 3.

$$M_n = \frac{\sum W_i / \sum W_i}{\sum W_i / M_i \sum W_i}$$

Temos que:

Equação 3.5.9. Conversão da massa molar numérica média para a base mássica

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum W_i / M_i}$$

em que w_i é a fração mássica eluída em cada tempo e M_i é a massa molar respectiva para cada tempo. De forma análoga, para a massa molar ponderal média (M_w) é possível escrever:

Equação 3.5.10. Conversão da massa molar ponderal média para a base mássica- Passo 1.

$$M_w = \frac{\sum W_i * M_i}{\sum W_i}$$

Equação 3.5.11. Conversão da massa molar ponderal média para a base mássica- Passo 2.

$$M_w = \frac{\sum W_i * M_i / \sum W_i}{\sum W_i / \sum W_i}$$

Dividindo todos por $\sum W_i$, obtém-se:

Equação 3.5.12. Conversão da massa molar ponderal média para a base mássica.

$$M_w = \frac{\sum w_i * M_i}{\sum w_i}$$

em que w_i é a fração mássica eluída em cada tempo e M_i a massa molar respectiva para cada tempo.

3.5.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As vibrações associadas às ligações químicas existentes entre dois átomos, decorrentes por exemplo do estiramento ou deformação angular, causam o aparecimento de bandas de absorção nos espectros de infravermelho por conta do fenômeno da

ressonância. Essas bandas são usualmente expressas em termos de transmitância ou absorvância na faixa de comprimentos de onda característica do infravermelho, entre 400 a 4000 cm^{-1} (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005). Análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de comprovar a ocorrência das reações desejadas e verificar a formação de insaturação vinílica terminal, que caracteriza se o polímero formado é convencional ou reativo.

Os espectros de FTIR dos produtos foram obtidos com auxílio do espectrômetro Thermo Electron Corporation, Waltham, Massachusetts -USA, modelo Nicolet 6700. Os espectros foram registrados no intervalo entre 400 e 4000 cm^{-1} , utilizando a técnica de pastilha de KBr (1,0 mg da amostra em 100 mg de KBr seco). Os espectros foram registrados como médias de 128 varreduras, conduzidas com resolução de 4 cm^{-1} em modo de transmitância.

O espectro FTIR de uma amostra de C-PIB comercial (C-PIB 24 fornecido pela Braskem, utilizado como padrão) é apresentado na Figura 50 para facilitar a identificação das principais bandas observadas. O sinal largo posicionado entre 3300 e 3700 cm^{-1} corresponde ao grupamento O-H presente na água e revela a presença de umidade na amostra (LOPES; FASCIO, 2004). O pico localizado entre 2840 e 3000 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H de um átomo de carbono do tipo sp^3 (LOPES; FASCIO, 2004). A banda relacionada ao estiramento do grupamento C=C encontra-se posicionada entre 1620 e 1680 cm^{-1} (LOPES; FASCIO, 2004). Quando é feito o acompanhamento das reações, esse grupamento indica o consumo da insaturação do monômero, além de estar relacionado à ocorrência da insaturação vinílica terminal, o que torna a análise mais complexa. O sinal localizado ao redor de 887 cm^{-1} identifica a presença de insaturação vinílica terminal correspondente ao estiramento do grupamento $=\text{CH}_2$ (PRATAP *et al.*, 1992). Já o grupamento $-\text{CH}_2-$ resultante da deformação angular tipo tesoura pode ser observado em torno de 1465 cm^{-1} (LOPES; FASCIO, 2004). O grupamento $-\text{CH}_2-$ resultante de vibrações de estiramento do tipo simétrico apresenta um dubleto e pode ser identificado entre 1365 e 1390 cm^{-1} (LOPES; FASCIO, 2004). Por fim, o grupamento $-\text{CH}_2-$ presente em $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ apresenta sinal em torno de 1224 cm^{-1} (PRATAP *et al.*, 1992).

A técnica de FTIR permite identificar qualitativamente a presença de ligação vinílica terminal na amostra, mas resulta em análises quantitativas pouco precisas, por conta da sobreposição de picos. Para melhor correlacionar a intensidade das diferentes regiões do espectro, foi feito o cálculo da razão da área de integração do pico "A",

referente às ligações C-H (C_{sp^3}) (entre 2755 e 3088 cm^{-1}), e o do pico “B”, referente ao grupamento vinila terminal (entre 877 e 902 cm^{-1}). Como pode ser observado na Figura 51 e Tabela 2, o pico característico do grupamento vinila terminal é muito mais intenso em amostra comercial de HR-PIB (Figura 52) fazendo com que a razão A/B no HR-PIB seja menor. Dessa maneira, a razão A/B pode ser relacionada ao teor de ligação vinílica terminal presente na amostra.

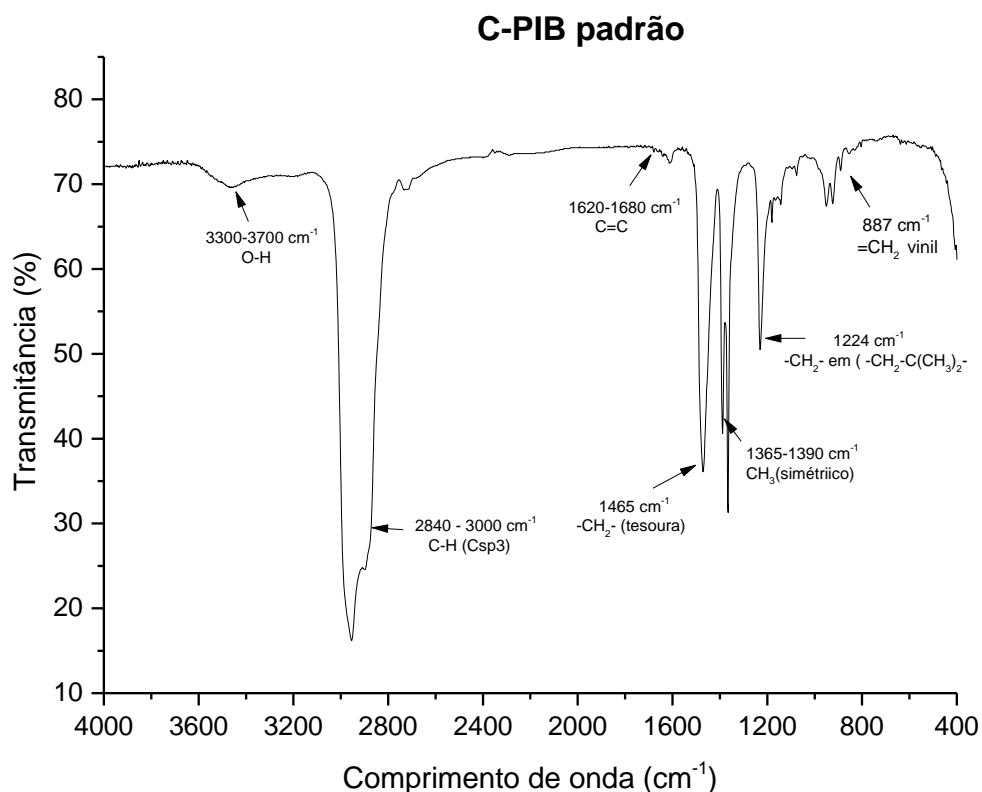


Figura 50: Espectro de FTIR de amostra comercial de C-PIB.

Tabela 2: Áreas e razões dos picos A e B de espectros de FTIR de amostras de C-PIB e HR-PIB comerciais.

Áreas e razões dos picos A e B			
Pico	Região	C-PIB	HR-PIB
A	2755 - 3088 cm^{-1}	8009,60	9653,61
B	877 - 902 cm^{-1}	18,99	210,73
A/B		421,83	45,81

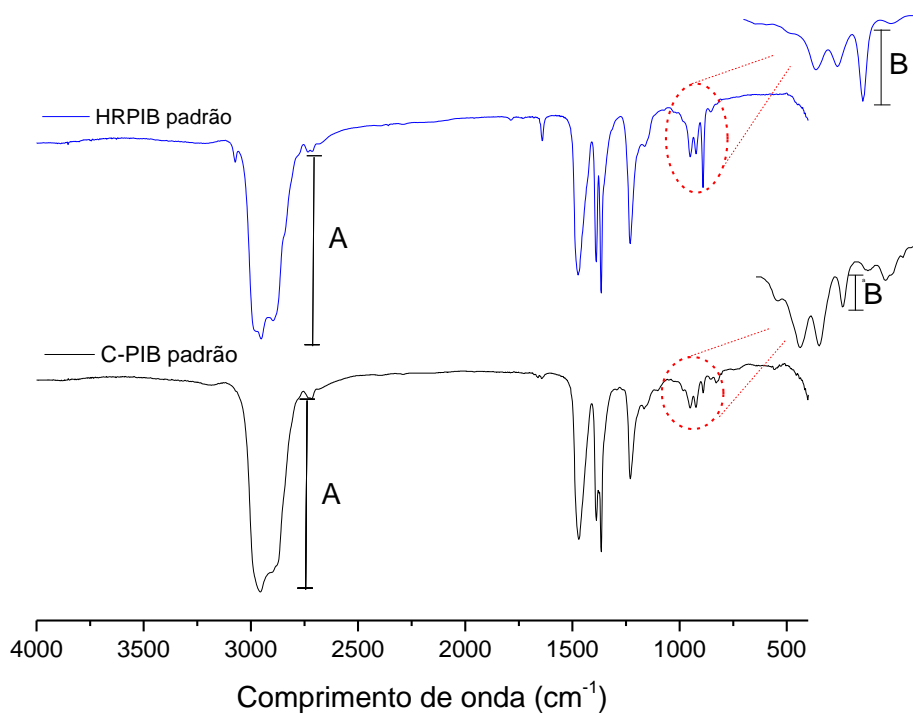


Figura 51: Espectros de FTIR de amostras comerciais de C-PIB e HR-PIB.

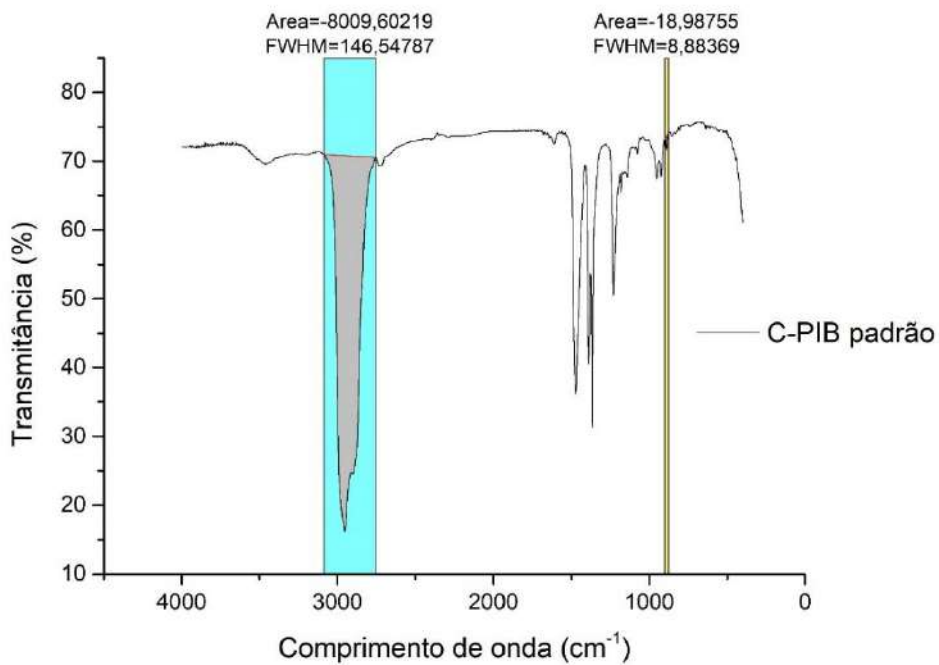


Figura 52: Esquema ilustrativo da metodologia de cálculo das áreas dos espectros de FTIR de amostras de PIB.

3.5.4. Ressonância magnética nuclear (RMN)

As caracterizações por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) de amostras dos polímeros produzidos foram realizadas com auxílio do equipamento Varian MR 400 MHz, Palo Alto, Califórnia- USA, conduzida com a frequência de 400 MHz a temperatura ambiente com intervalo de tempo de 1 s e sonda de 5 mm. Os polímeros sintetizados foram solubilizados em clorofórmio deuterado (Sigma, 99,8 % de pureza, São Paulo-Brasil), no qual 10 mg do polímero sintetizado foi solubilizado em 1 mL de clorofórmio deuterado.

Para a caracterização dos deslocamentos químicos e interpretação quantitativa dos espectros de (RMN ^1H) foi utilizado o software MestreNova® versão 12.0 (Mestrelab, Santiago de Compostela, Espanha).

A técnica de RMN é extensamente utilizada para a identificação das estruturas moleculares presentes nas cadeias de polímero. A Figura 53 mostra oito possíveis estruturas presentes no PIB. A Figura 55 e a Figura 56 mostram as regiões em que ocorrem os deslocamentos químicos associados a cada um dos átomos de hidrogênio identificados. Cabe enfatizar que apenas a estrutura de *exo*-olefina caracteriza a produção de HR-PIB, quando presente em fração maior que 70 %. A Figura 55 e a Figura 56 associam os deslocamentos químicos reportados na Tabela 3 com os espectros de RMN ^1H de amostras comerciais de C-PIB e HR-PIB, respectivamente. A Figura 57 enfatiza que os picos característicos a1 e a2 são mais intensos em amostras de HR-PIB que em amostras de C-PIB. No entanto, nem todas as oito possíveis estruturas estão presentes simultaneamente em espectros de RMN ^1H de amostras de PIB. SIMISON et al. (2006) e UMMADISETTY et al. (2011) sugeriram que quatro dessas estruturas apresentam maior probabilidade de ocorrência (Figura 54) e propuseram uma forma quantitativa para determinação do teor de vinílicos terminais. O desempenho do procedimento proposto foi avaliado com base nas amostras comerciais disponíveis, como descrito a seguir.

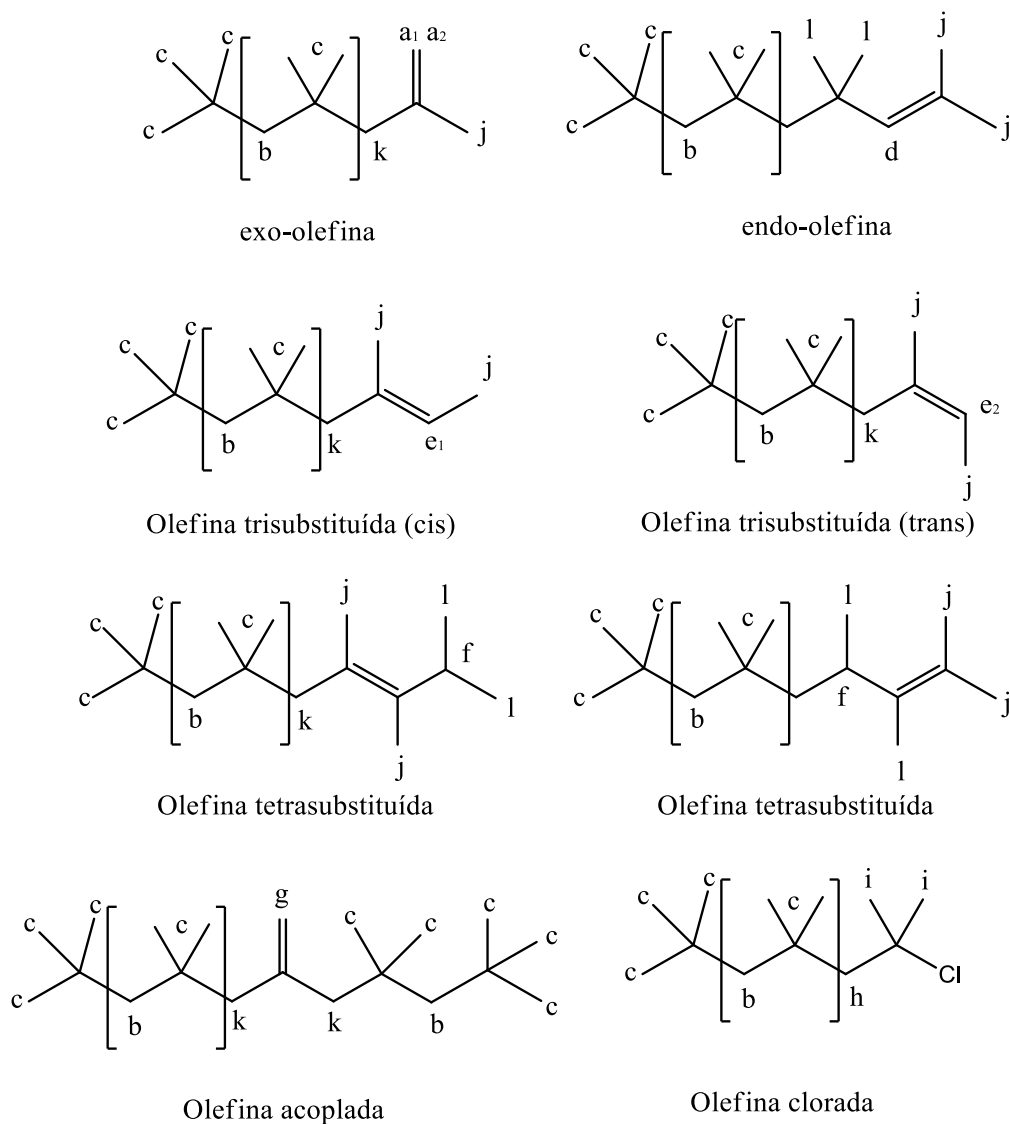


Figura 53: Possíveis estruturas moleculares presentes em amostras de PIB.

Tabela 3: Deslocamentos químicos de átomos de hidrogênio de amostras de PIB, segundo análises de RMN ^1H . (SIMISON *et al.*, 2006) (UMMADISETTY *et al.*, 2011).

Sigla	Deslocamento Químico teórico	Sigla	Deslocamento Químico teórico
a1	4,85 ppm	f	2,85 ppm
a2	4,64 ppm	g	4,82 ppm
b	1,42 ppm	h	1,96 ppm
c	1,11 ppm	i	1,5-1,6 ppm
d	5,15 ppm	j	1,6 ppm
e1	5,37 ppm	k	2-2,1 ppm
e2	5,17 ppm	l	1 ppm

Em virtude da sobreposição dos picos, diferentes expressões podem ser propostas para as análises quantitativas. A Tabela 3 mostra que alguns picos apresentam deslocamentos químicos muito próximos, como no caso dos átomos de hidrogênio posicionados em “a1” e “g” ilustrados no espectro de RMN ^1H de amostra do C-PIB padrão (Figura 55). Levando isso em consideração, SIMISON *et al.* (2006) e UMMADISETTY *et al.* (2011) propuseram expressões semelhantes para calcular os teores de insaturações vinílicas terminais.

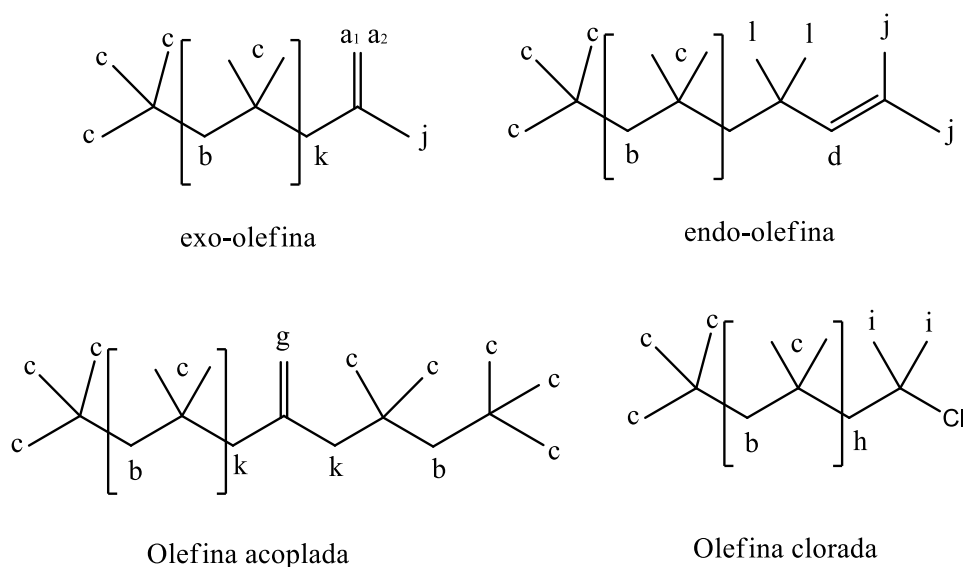


Figura 54. Estruturas moleculares mais prováveis em amostras de PIB, segundo SIMISON *et al.* (2006) e UMMADISETTY *et al.* (2011).

Na estrutura da exo-olefina os átomos de hidrogênio característicos estão posicionados em “a1” e “a2”, enquanto na estrutura de endo-olefinas os átomos de hidrogênio característicos estão posicionados em “d”, “l” ou “j”. Na estrutura de olefina acoplada, os átomos de hidrogênio característicos estão posicionados em “g”, enquanto na estrutura de olefina clorada os átomos de hidrogênio característicos estão posicionados em “h” ou “i”. Assim, SIMISON *et al.* (2006) propôs o cálculo do teor de vinílicos terminais considerando o grupamento de exo-olefina, caracterizado pelo pico característico em “a2”. O grupamento de endo-olefina foi caracterizado pelo pico posicionado em “d”. O grupamento de olefina clorada foi obtido por meio da deconvolução dos picos ilustrados na Figura 58 e na Figura 59. Como os átomos de hidrogênio posicionados em “i” e “j” podem sobrepor suas áreas (Tabela 2), a Equação 3.5.13 foi usada para caracterizar a área do pico que não deve ser associada ao átomo de

hidrogênio da olefina clorada. O número 6 descreve o número de átomos de hidrogênio distintos que contribuem com o sinal nessa região.

Equação 3.5.13: Área deconvoluída do pico associado à olefina clorada.

$$A_{PIB-Cl} = A_{(1,65-1,72ppm)} - 6A_{PIB-endo}.$$

Por fim, a caracterização quantitativa da forma olefina acoplada pode ser obtida de forma similar. Como os picos dos átomos de hidrogênio posicionados em “a1” e “g” se sobrepõem, a deconvolução do pico associado à forma olefina acoplada precisa ser realizada. Como é possível obter a área equivalente ao pico da exo-olefina, a área do pico “a2” deve ser próxima da área do pico “a1”. Dessa forma:

Equação 3.5.14: Área deconvoluída do pico associado à olefina acoplada.

$$A_{PIB-acoplado} = (A_{(5,0-4,75ppm)} - A_{PIB-exo})/2.$$

Finalmente, a fração de exo-olefina pode ser calculada na forma proposta por SIMISON *et al.* (2006):

Equação 3.5.15: Fração de insaturações vinílicas terminais, segundo SIMISON *et al.* (2006).

$$F_{PIB-exo} = \frac{A_{PIB-exo}}{(A_{PIB-exo} + A_{PIB-endo} + A_{PIB-Cl}/6 + 2A_{PIB-acoplado})}$$

onde $A_{PIB-exo} = A_{(4,64 ppm)}$, $A_{PIB-endo} = A_{(5,15 ppm)}$.

UMMADISETTY *et al.* (2011) propuseram cálculos dos teores de vinílicos terminais e das áreas características dos grupamentos exo-olefina, endo-olefina e olefina acoplada de modos similares aos propostos por SIMISON *et al.* (2006). Na região de deslocamento químico entre 1,95 e 2,05 ppm, que contém o pico “h”, normalmente há o acoplamento dos sinais de dois outros átomos de hidrogênio, associados aos grupamentos exo-olefina e olefina acoplada, decorrente da presença do pico característico em “k”, que está presente em ambos. Dessa maneira, o cálculo proposto para as áreas características do grupamento olefina clorada deve ser obtido na forma:

Equação 3.5.16: Área deconvoluída do pico associado à olefina clorada, segundo UMMADISETTY *et al.* (2011).

$$A_{PIB-Cl} = A_{(1,95-2,05ppm)} - 2A_{PIB-exo} - 2A_{PIB-acoplado}$$

Finalmente, a fração de exo-olefina pode ser calculada na forma proposta por UMMADISETTY *et al.* (2011):

Equação 3.5.17: Fração de insaturações vinílicas terminais, segundo UMMADISETTY *et al.* (2011).

$$F_{PIB-exo} = \frac{A_{PIB-exo}}{(A_{PIB-exo} + A_{PIB-endo} + \frac{A_{PIB-Cl}}{2} + A_{PIB-acoplado})}$$

onde, $A_{PIB-exo} = A_{(4.64 ppm)}$

$A_{PIB-endo} = A_{(5.15 ppm)}$,

$A_{PIB-acoplado} = A_{(5,0-4.75pp)} - A_{PIB-exo}$.

Além das duas formas de cálculo apresentadas, a maneira com que se obtêm as áreas com o *software* MestreNova® pode provocar desvios nos resultados. Diante disso, foram feitas comparações entre diferentes formas de calcular os teores vinílicos terminais a partir de espectros de RMN ¹H, usando como padrão a amostra comercial de C-PIB. Em particular, foi feita também a deconvolução dos picos individuais, com base em somas de curvas Lorentzianas, como ilustrado na Figura 58, com auxílio do *software* MestreNova®. As análises foram feitas em duplicata e os resultados são mostrados na Tabela 4, sem deconvolução, e na Tabela 5, com deconvolução. Por base nos resultados da Tabela 4 e da Tabela 5, pode ser observado que o cálculo que não utiliza as áreas deconvoluídas apresenta maiores desvios padrões e está sujeito a maiores incertezas. Por isso, a metodologia proposta por UMMADISETTY *et al.* (2011), com o emprego da deconvolução das áreas, foi definida como metodologia padrão de análise de vinílicos no presente trabalho. Sendo assim, o cálculo do teor vinílico da amostra padrão de HR-PIB foi realizada aplicando a deconvolução Lorentziana, conforme podemos observar na Figura 59.

Tabela 4: Comparação de metodologias de cálculo dos teores de vinílicos terminais de amostras de PIB a partir de RMN ¹H, sem deconvolução das áreas dos picos.

Sem deconvolução			
Metodologias	C-PIB padrão (1)	C-PIB padrão (2)	Desvio Padrão (entre as duplicatas)
Simison, 2006	14,72%	19,02%	3,04%
Ummadisety,2013	35,59%	45,16%	6,77%
Desv. Pad (entre as metodologias)	14,76%	18,49%	

Tabela 5: Comparação de metodologias de cálculo dos teores de vinílicos terminais de amostras de PIB a partir de RMN ¹H, com deconvolução das áreas dos picos.

Com deconvolução			
Metodologias	C-PIB padrão (1)	C-PIB padrão (2)	Desv.Pad(entre a duplicata)
Simison, 2006	19,94%	10,42%	6,73%
Ummadisety,2013	8,48%	6,40%	1,47%
Desv. Pad (entre as metodologias)	8,10%	2,84%	

As Figura 55, Figura 56 e Figura 57 apresentam os espectros de RMN ¹H de amostras de C-PIB e HR-PIB comerciais, enquanto as Figura 58 e Figura 59 apresentam de forma esquemática a estratégia adotada para a deconvolução das áreas dos picos, adotada para análise quantitativa dos teores de vinílicos terminais de todas as amostras consideradas.

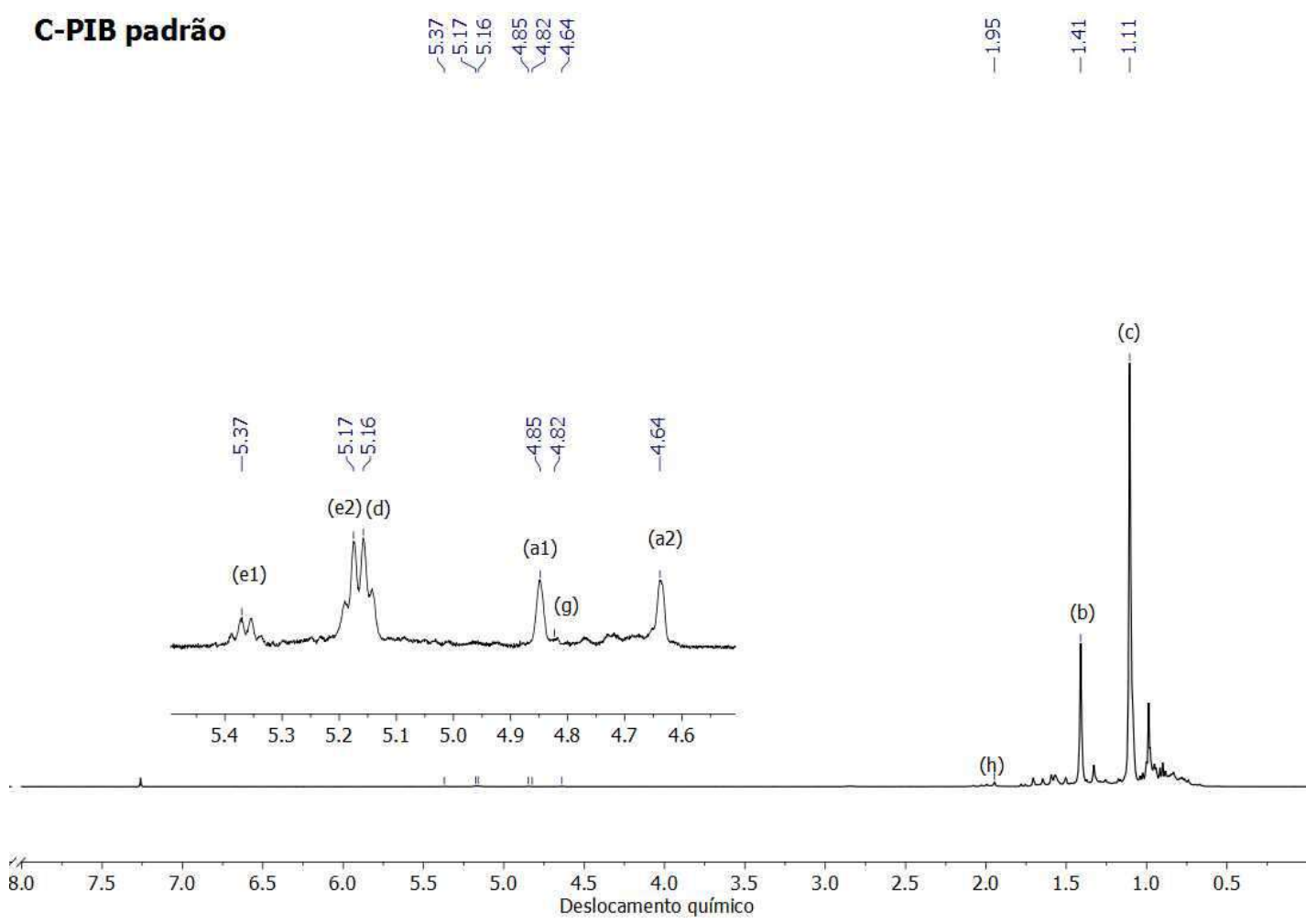


Figura 55: Espectro de RMN ^1H de amostra comercial de C-PIB.

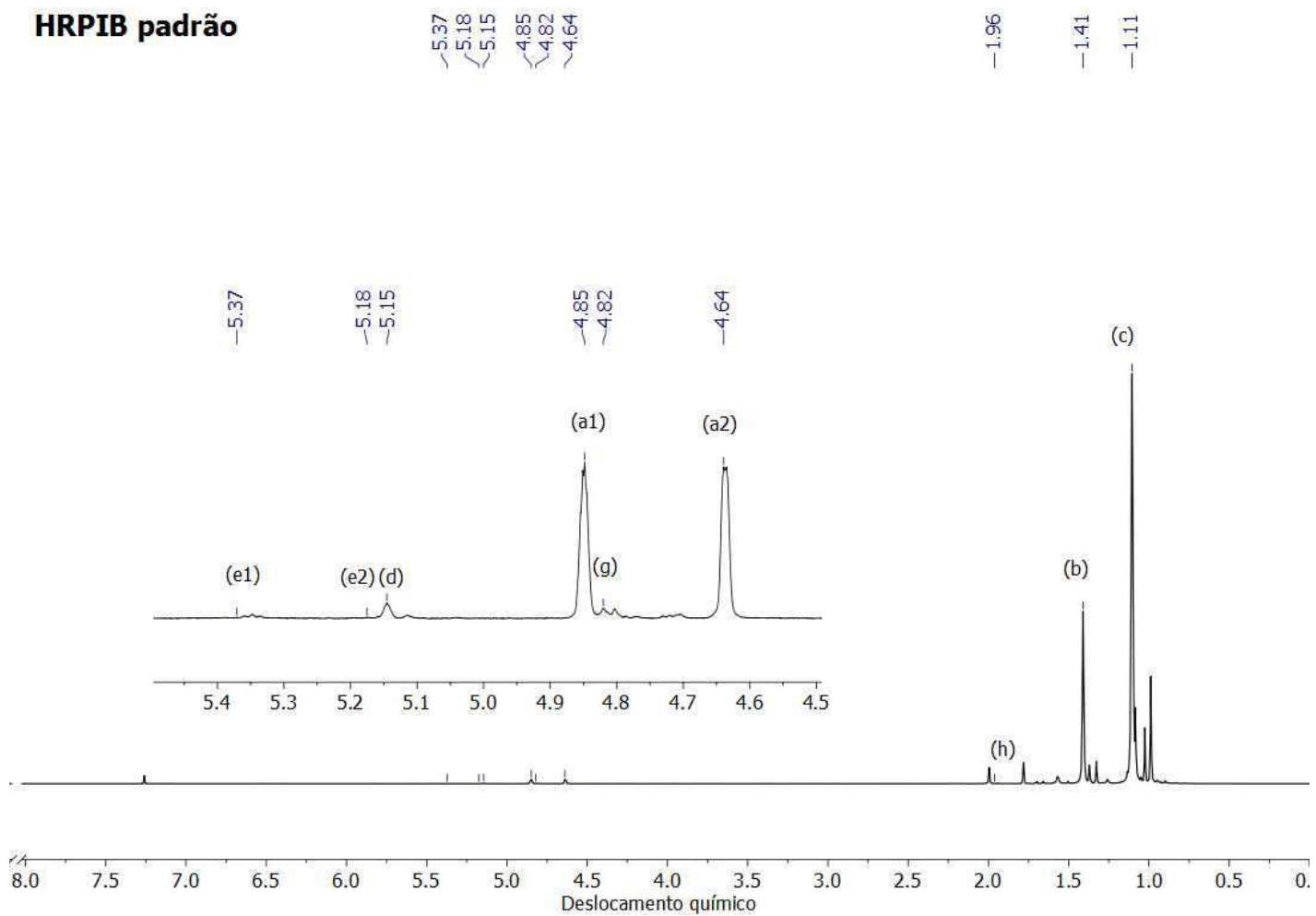


Figura 56: Espectro de RMN ^1H de amostra comercial de HR-PIB.

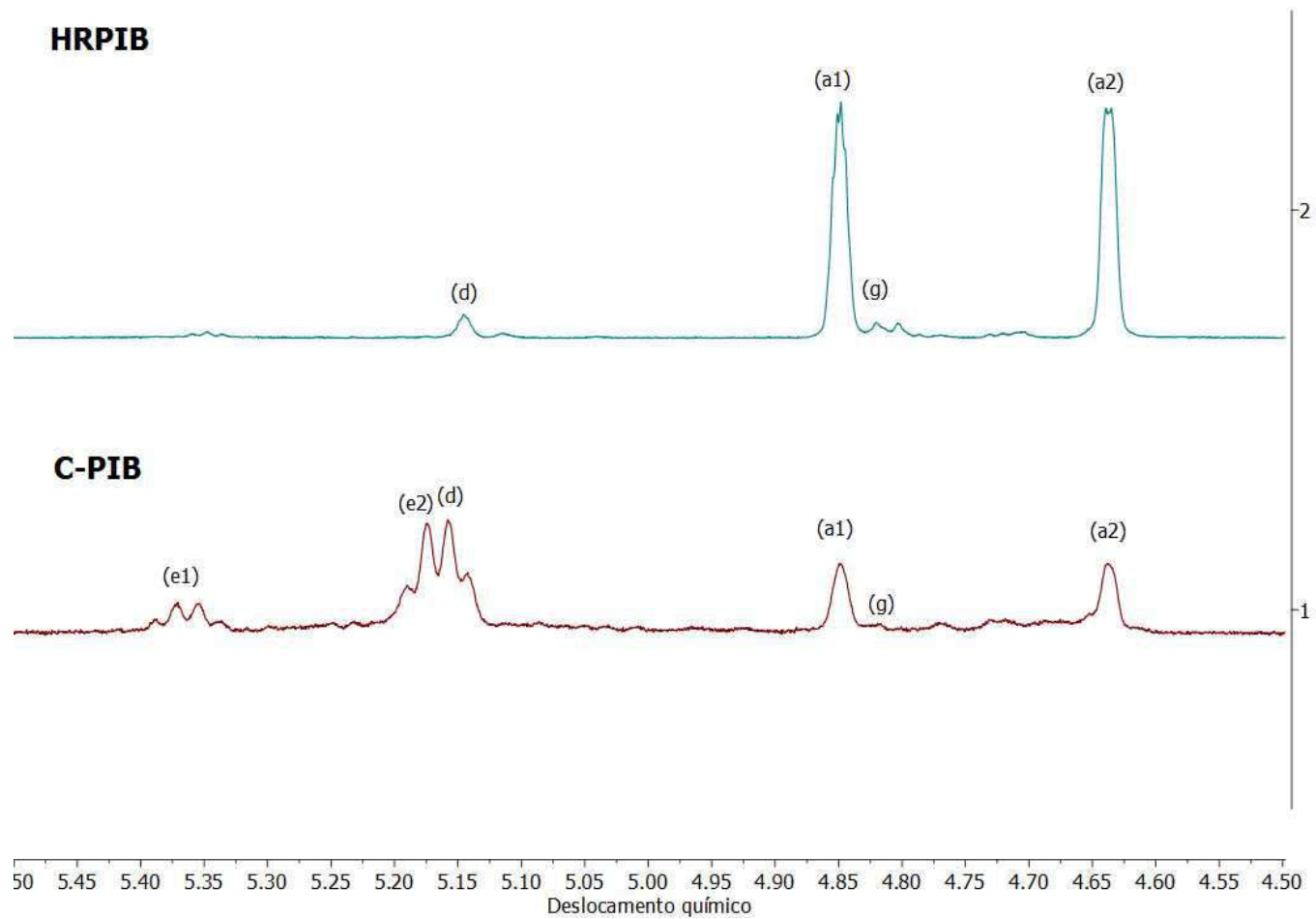


Figura 57: Comparação entre espectros de RMN ^1H de amostras comerciais de C-PIB e HR-PIB.

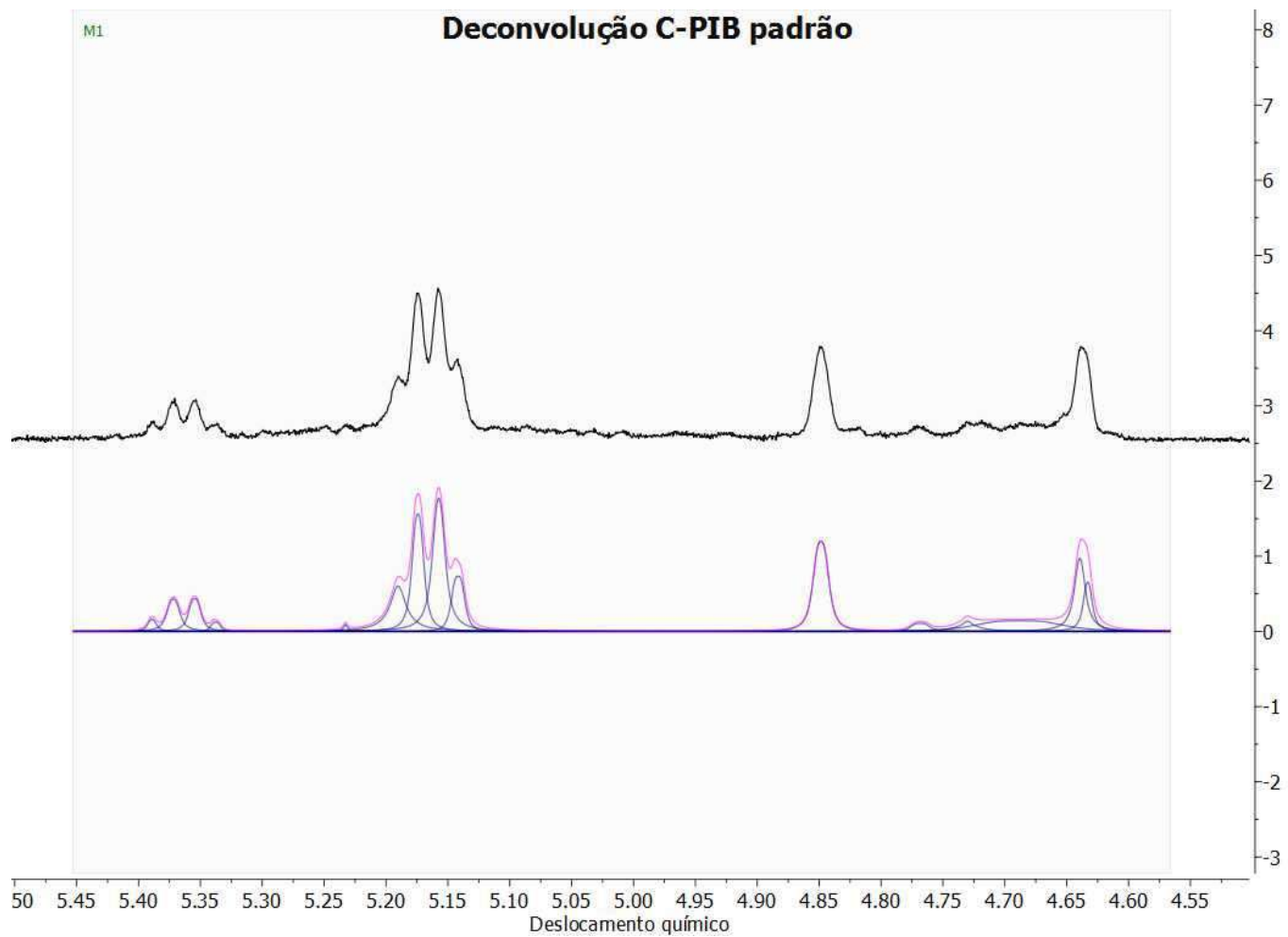


Figura 58: Ilustração esquemática da deconvolução de espectro de RMN ^1H de amostra comercial de C-PIB.

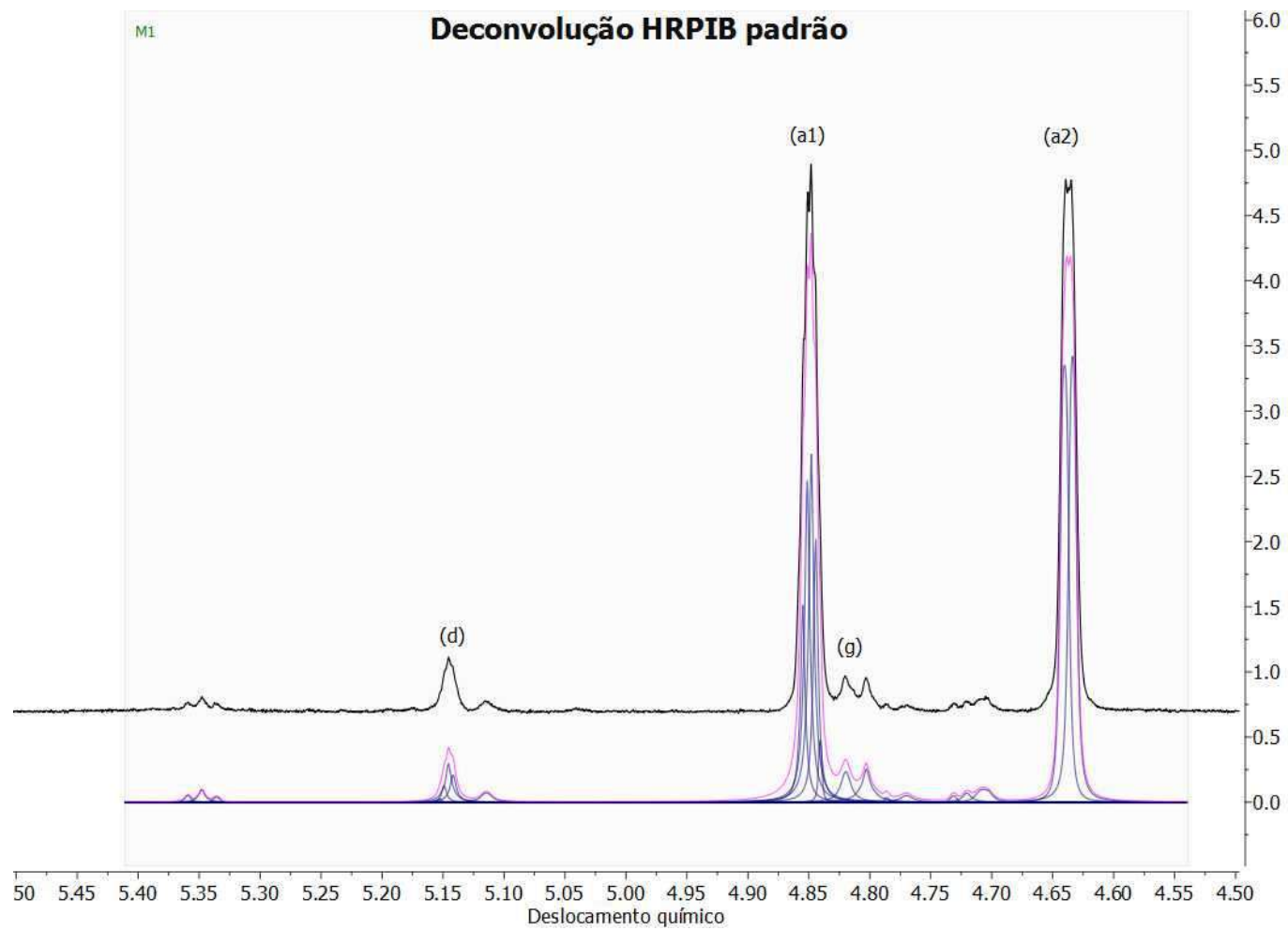


Figura 59: Ilustração esquemática da deconvolução de espectro de RMN ^1H de amostra comercial de HR-PIB.

Capítulo IV – Resultados e discussões

Este capítulo tem a finalidade de apresentar e discutir os resultados experimentais obtidos e relacionados aos ensaios de polimerização catiônica do isobuteno em solução. A Figura 60 ilustra esquematicamente as diferentes fases do estudo.

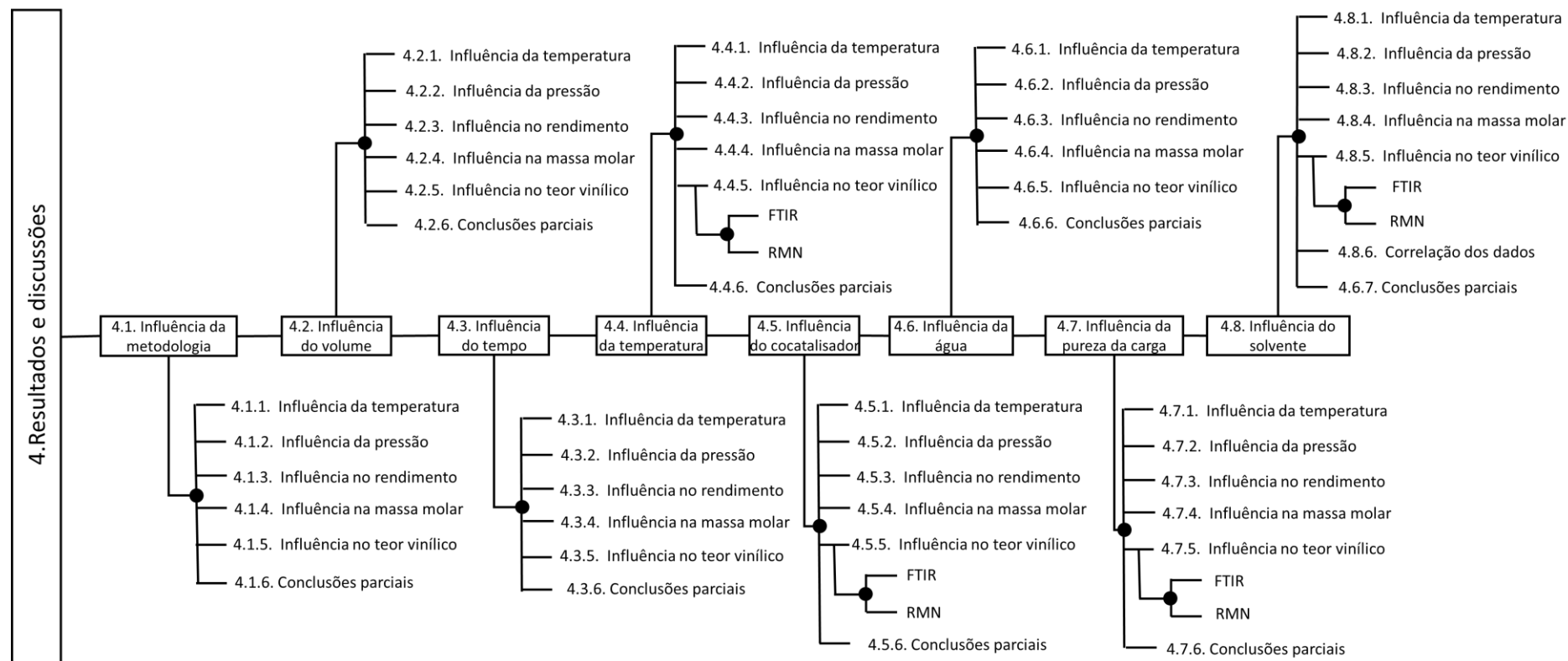


Figura 60: Representação esquemática das diferentes fases do estudo proposto.

4.1. Influência da metodologia de adição de reagentes

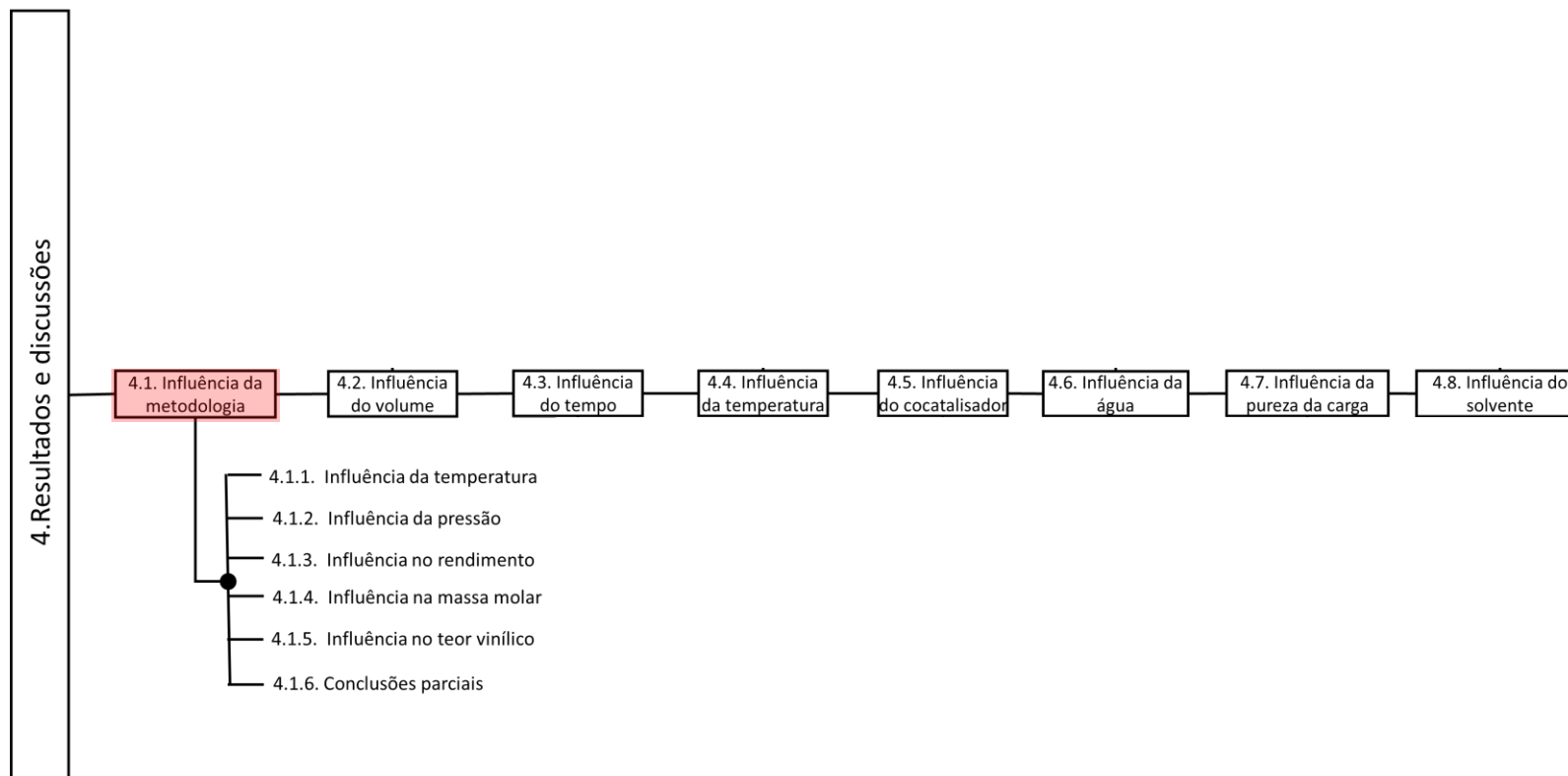


Figura 61: Representação esquemática dos estudos de metodologia propostos

Inicialmente, a polimerização catiônica do isobuteno foi conduzida por meio de ensaios que utilizaram três metodologias distintas (Figura 62), cloreto de alumínio como catalisador, 250 mL de hexano, temperatura de 20 °C e tempo de reação de 1 h e 30 min. Como apresentado anteriormente, a Metodologia 1 consistiu na alimentação de solvente, seguido da alimentação de monômero e de catalisador, carregado por parte do solvente. Na Metodologia 2, o catalisador e o solvente foram previamente alimentados no reator, sendo o monômero adicionado posteriormente ao reator. Por último, a Metodologia 3 considerou que o reator se encontrava saturado com catalisador, visto que parte do catalisador ficava retida no interior do reator, não havendo a necessidade de adicionar nova quantidade de catalisador no sistema, já que a pequena fração de catalisador solubilizada no solvente é que de fato inicia a polimerização do isobuteno.

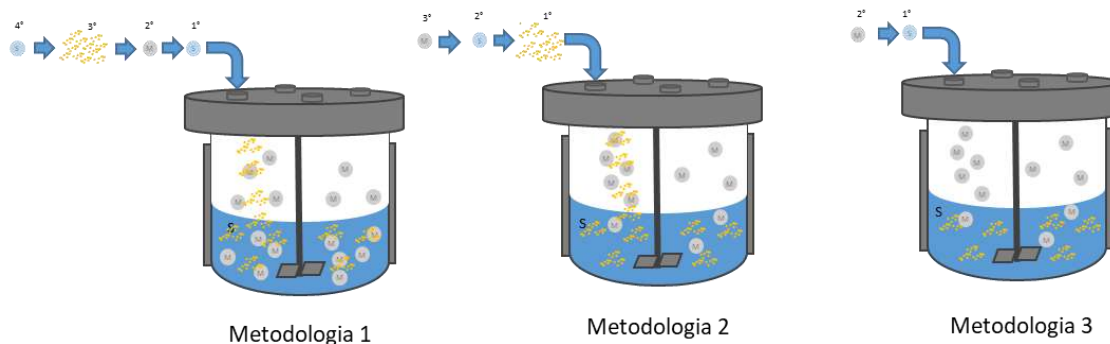


Figura 62: Esquema ilustrativo das 3 metodologias de alimentação de reagentes utilizadas.

4.1.1. Influência sobre os perfis de temperatura

Como a reação de polimerização é muito exotérmica, o sistema de controle de temperatura não era capaz de manter a temperatura da reação constante ao longo de toda a reação, gerando perfis dinâmicos de temperatura. É possível notar na Figura 63 que a metodologia de adição dos reagentes afetou significativamente os perfis de temperaturas obtidos. A Metodologia 2 causou maior incremento de temperatura (5,5 °C), quando comparada com as Metodologias 1 e 3, que apresentaram incrementos de temperatura de 3 °C e 0,5 °C respectivamente. O maior incremento de temperatura pode ser associado às maiores taxas de reação, decorrentes da presença de maiores quantidades de espécies iniciadoras disponíveis, já que na Metodologia 2 o catalisador pode ser parcialmente solubilizado pelas correntes de monômero e de solvente. Além disso, o arrasto de catalisador pela corrente de monômero pode proporcionar um início de reação em

concentrações de monômeros mais elevadas, dadas as altas taxas de reação características das polimerizações catiônicas (SU, 2013). O menor incremento da temperatura observado com a Metodologia 3 pode ser decorrente do esgotamento de espécies ativas no meio, já que nesta metodologia não era realizada a introdução de mais catalisador no sistema. Isso pode indicar que não ocorria acúmulo significativo de catalisador sólido nas linhas de alimentação.

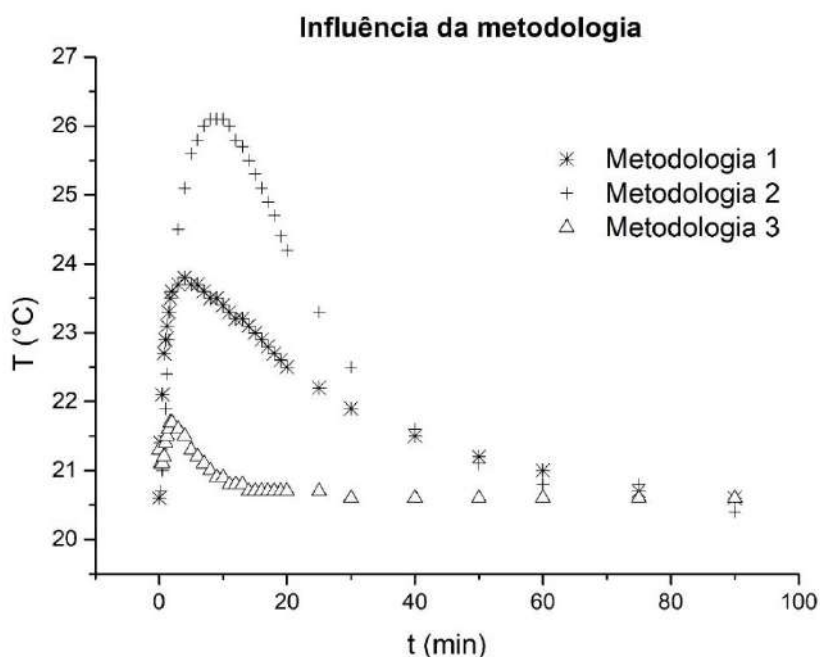


Figura 63: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.

4.1.2. Influência sobre os perfis de pressão

Com base no sistema de reação utilizado, era possível também acompanhar o perfil dinâmico de pressões ao longo da reação. O meio reacional era formado por uma fase líquida e uma fase gasosa. A fase líquida era mais rica no solvente n-hexano, enquanto a fase gasosa era mais rica no monômero isobuteno. A concentração de isobuteno na fase líquida era definida pelo limite de saturação do monômero no meio. À medida que o monômero dissolvido no solvente era consumido, o monômero presente na fase gasosa se dissolvia na fase líquida. O esgotamento do monômero nas fases líquida e

gasosa, decorrente do consumo do monômero na fase líquida, causava a redução da pressão do reator. No entanto, a temperatura da reação era também capaz de afetar a pressão do meio, por conta da mudança das pressões de vapor. Nesse caso, o aumento da temperatura causado pela reação pode promover o aumento da pressão do meio, embora esse efeito seja limitado pelo consumo crescente de monômero.

Os perfis de pressão apresentados na Figura 64 ilustram o comportamento da pressão com o decorrer do tempo de reação, ocorrendo maior redução da pressão com o aumento da conversão do monômero e do rendimento em polímero. Os perfis de pressão da Figura 64 mostram que a Metodologia 2 de adição de reagentes foi a que resultou em maior redução da pressão, seguida da Metodologia 1 e da Metodologia 3, nessa ordem, corroborando as observações feitas anteriormente a respeito do efeito da metodologia de adição de reagentes sobre os perfis dinâmicos de temperatura.

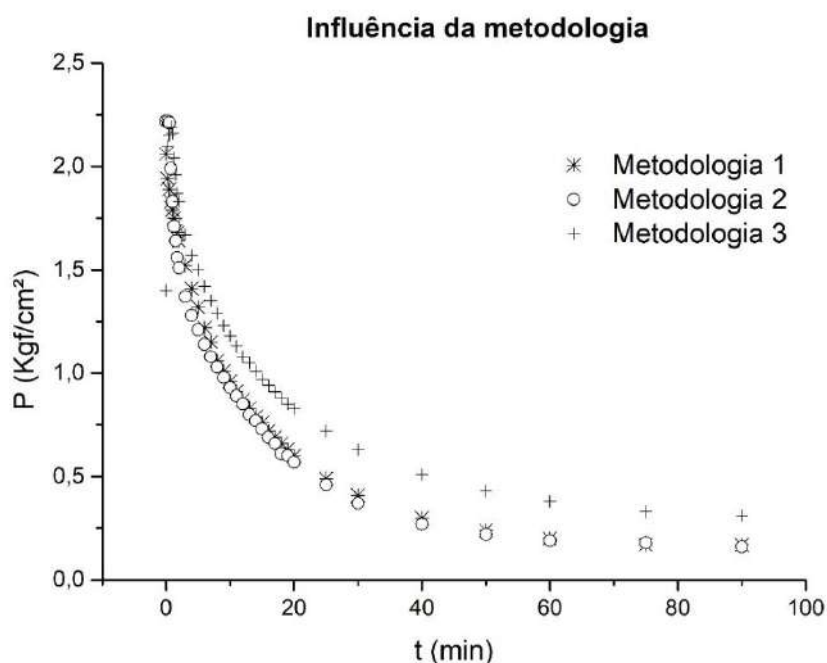


Figura 64: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.

4.1.3. Influência sobre o rendimento em polímero

Pode ser observado na Tabela 6 que os rendimentos em polímero corroboram os resultados anteriores, já que a Metodologia 2 de adição de reagentes resultou nas maiores

quantidades de polímero recuperado, enquanto a Metodologia 3 resultou nas menores quantidades de polímero recuperado.

Tabela 6: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.

Influência da metodologia					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-01	Metodologia 1	51,0%	969,3	2492,8	2,6
EXP-02	Metodologia 2	60,7%	767,7	2226,1	2,9
EXP-03	Metodologia 3	22,3%	13812,5	26233,5	1,9

T= 20°C; Tempo de polimerização= 90min; pureza da carga: 99,99% (m/m); Solvente: Hexano; Volume: 250ml

4.1.4. Influência sobre as distribuições de massas molares

É possível observar na Tabela 6 que a metodologia de adição de reagentes também afeta as distribuições de massas molares dos produtos finais. Diferente das polimerizações aniônicas, as polimerizações catiônicas são mais propensas a formação de polímero com distribuição de massa molar larga, associado ao aumento do índice de polidispersão motivado por reações de transferência de cadeia e terminações (SZWARC; BEYLEN, 1993). Na Tabela 6 pode ser observado que amostras comerciais de C-PIB e HR-PIB apresentam índices de polidispersão mais baixos, quando comparado com os polímeros sintetizados neste estudo, isso decorre possivelmente por processos industriais serem conduzidos a temperaturas mais controladas e modo contínuo, com baixo tempo de residência no reator, garantindo uma maior uniformidade da distribuição de cadeias polimerizadas (ZHU et al., 2016a). As amostras produzidas com o emprego das Metodologias 1 e 2 de alimentação de reagentes apresentaram maiores índices de polidispersão por conta das mais relevantes variações de temperatura ao longo da reação.

A Tabela 6 e a Figura 65 mostram que o emprego da Metodologia 3 de alimentação de reagentes resultou em massas molares médias quase 10 vezes superiores àquelas obtidas por meio do emprego das Metodologias 1 e 2. Isso decorre certamente das menores quantidades de espécies iniciadoras, mostrando uma vez mais que não parecia haver acúmulo pronunciado de catalisador sólido nas linhas de alimentação.

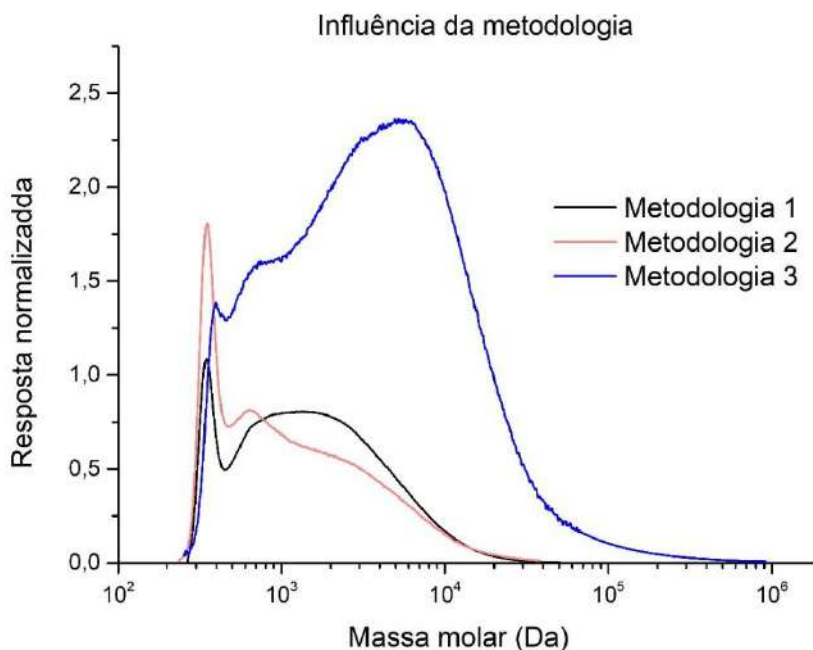


Figura 65: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre as distribuições de massas molares dos produtos resultantes das polymerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.

4.1.5. Influência sobre os teores de vinílico

Com base nos espectros FTIR das amostras, apresentados no Capítulo VI (Figura 157), foi realizado o cálculo da razão das áreas dos picos referentes aos átomos de carbono sp³ (A) e aos grupamentos vinílicos terminais (B), como mostrado na Tabela 7 e discutido no Capítulo III, com o objetivo de eliminar os efeitos de linha de base e de minimizar a influência do tamanho da cadeia da amostra sobre o cálculo dos teores de vinila. O valor negativo das áreas é decorrente da linha de base do espectro de FTIR de transmitância por comprimento de onda apresentar um valor mais alto que do sinal de transmitância da amostra. Como pode ser observado, existe uma variação significativa do teor de grupos vinila presentes em amostras de HR-PIB, quando comparadas com amostras de C-PIB, sugerindo que o teor de vinílicos aumenta com a redução da razão A/B. Pode-se observar na Tabela 7 que todas as metodologias de alimentação de reagentes analisadas levaram a amostras com altas razões A/B, sugerindo a produção de C-PIB. Embora a Metodologia 1 tenha aparentemente resultado em amostras de PIB com maior reatividade que as demais, as condições experimentais por meio do emprego de cloreto de alumínio e água

em meio apolar, permite apenas obtermos polímero com baixa reatividade (CAZUMBÁ, FARIAS e PINTO, 2018).

Tabela 7: Influência da metodologia de alimentação de reagentes sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com 250 mL de solvente a 20 °C durante 1 h e 30 min.

Pico	Área relativa calculada				
	C-PIB	HR-PIB	EXP-01 Metodologia 1	EXP-02 Metodologia 2	EXP-03 Metodologia 3
A	-8.009,60	-9.653,61	-10.136,54	-6.778,71	-8.306,91
B	-18,99	-210,73	-39,74	-15,53	-18,35
A/B	421,83	45,81	255,08	436,42	452,67

Temperatura: 20°C, tempo de polimerização:90min, Sem cocatalisador, solvente: hexano, volume: 250mL

4.1.6. Conclusões parciais

Nesta seção foram avaliadas as influências da metodologia de adição de reagentes sobre os perfis dinâmicos de pressão e temperatura, o rendimento em polímero e as distribuições de massas molares e teores de vinílicos dos produtos finais. Observou-se a alta correlação do rendimento em polímero com os perfis dinâmicos de temperatura e pressão, visto que o maior rendimento está relacionado ao aumento da conversão de monômero, decorrente do maior consumo de monômero e respectiva redução da pressão e aumento da temperatura. Foi possível certificar que os produtos formados eram de fato C-PIBs, já que foi possível identificar as mesmas quantidades relativas dos grupamentos característicos presentes em amostras comerciais de C-PIB. Além disso, observou-se a correlação dos saltos de temperatura com as massas molares médias e os índices de polidispersão, indicando que as trajetórias de temperatura afetam as propriedades dos produtos finais. Com base em tudo o que foi discutido, a Metodologia 2 de adição de reagentes se mostrou mais adequada para a condução do estudo, por resultar em maiores rendimentos e propriedades similares às de amostras de C-PIB produzidas comercialmente com $AlCl_3$.

4.2. Influência do volume relativo de solvente no meio de reação

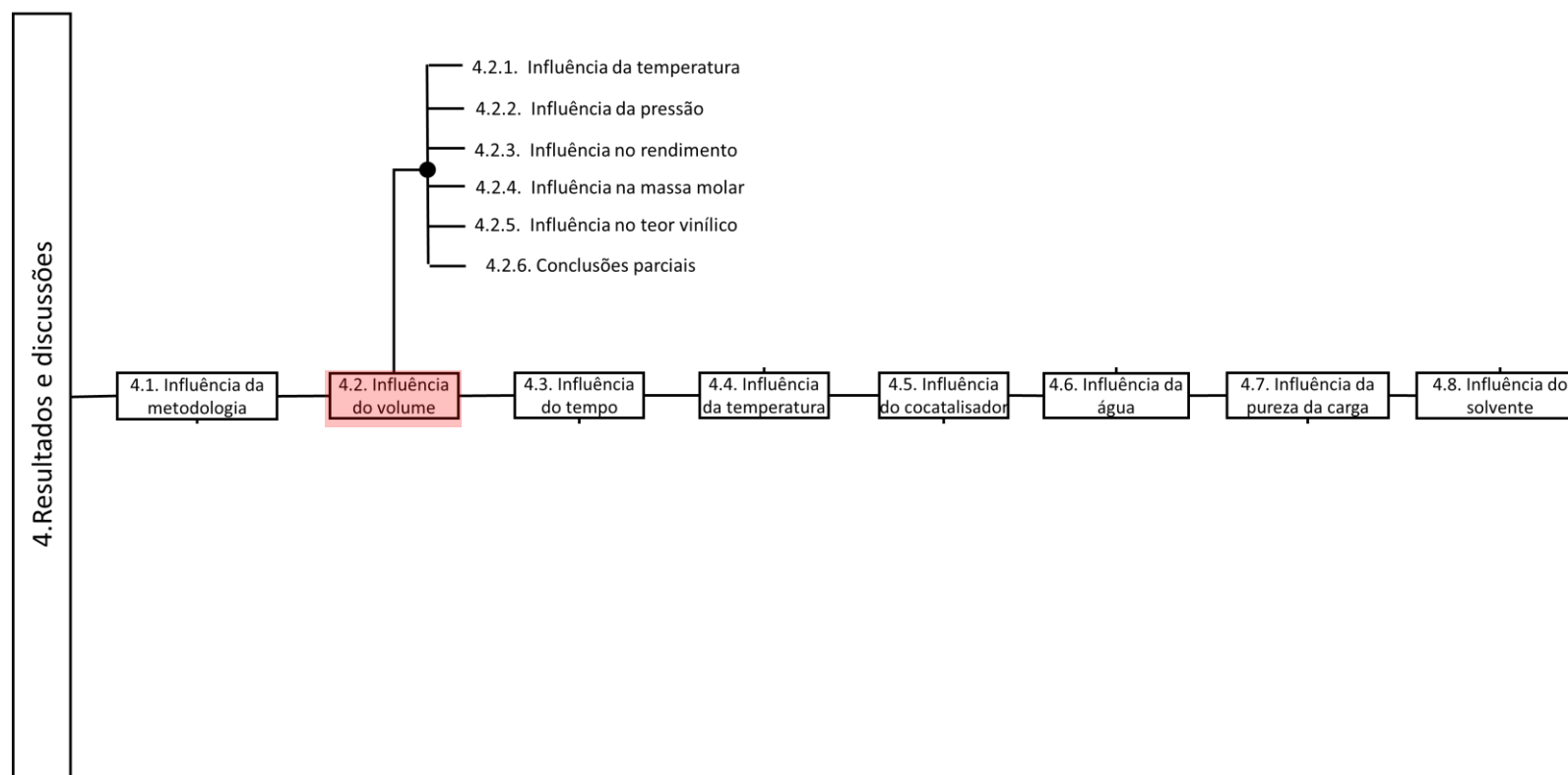


Figura 66: Representação esquemática dos estudos relacionados às variações de volume do meio reacional

Considerando que a fração de catalisador solubilizada no meio é o principal fator promotor da formação de espécies ativas, o volume pode influenciar de forma significativa a quantidade de espécies ativas disponíveis no meio e, conseqüentemente, o rendimento em polímero e as distribuições de massas molares do polímero obtido. Por meio da comparação de ensaios experimentais conduzidos com a Metodologia 2 de adição de reagentes, foi possível observar o efeito das variações de volume durante as polimerizações catiônicas do isobuteno conduzidas por durante 1 h e 30 min a 20 °C e a 30 °C, utilizando AlCl_3 como catalisador.

4.2.1. Influência sobre os perfis de temperatura

Neste estudo, variou-se o volume de solvente em 100 mL e 250 mL, utilizando massa de monômero em torno de 30 g e temperaturas de 20 °C (Figura 67) e 30 °C (Figura 68). A 20 °C, foi possível observar que a reação conduzida com 100 mL de solvente apresentou cinética muito mais lenta, resultando em aumento de temperatura menor que o observado quando a quantidade de solvente foi igual a 250 mL. Esse fato parece confirmar a presença de maior quantidade de sítios ativos na presença de 250 mL de solvente, conforme esperado pela solubilidade limitada do catalisador no meio. No entanto, a 30 °C observaram-se comportamentos similares para os dois volumes de solvente investigados. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da solubilidade do catalisador e das taxas de reação com o aumento da temperatura, tornando o sistema menos sensível ao aumento do volume (e conseqüente redução da concentração de monômero no meio).

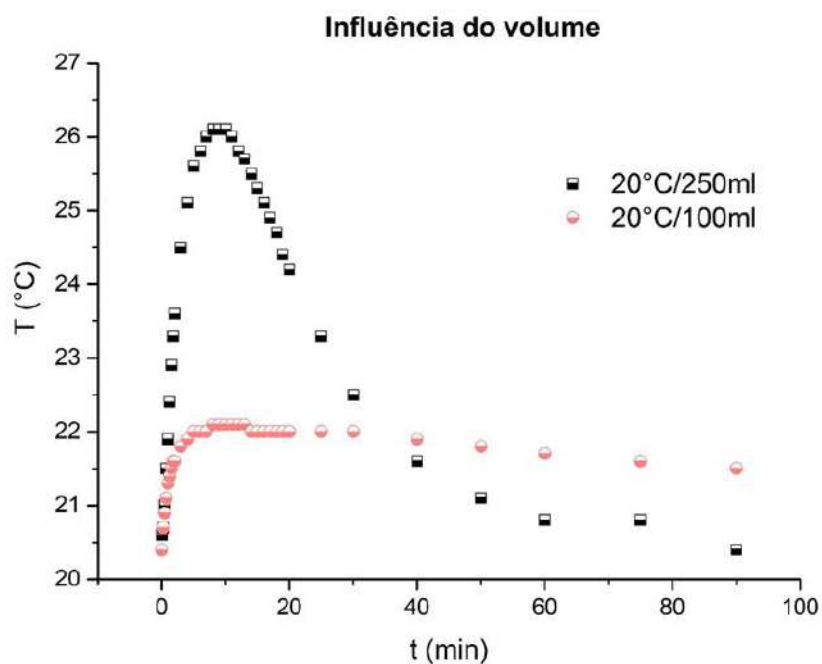


Figura 67: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C durante 1 h e 30 min.

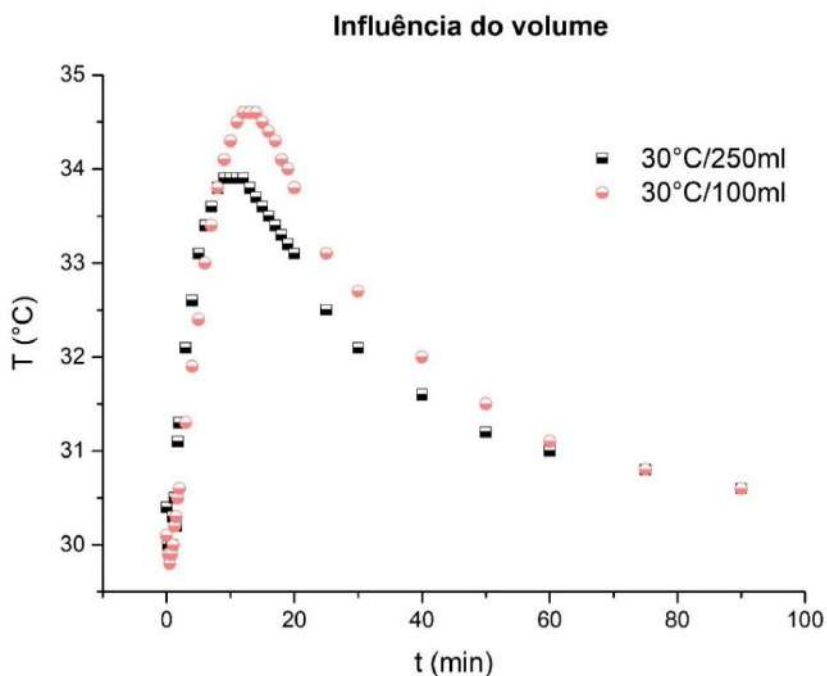


Figura 68: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C durante 1 h e 30 min.

4.2.2. Influência sobre os perfis de pressão

Os comportamentos observados nos perfis de pressão corroboram as interpretações propostas anteriormente, como mostrado na Figura 69 e na Figura 70, já que as diferenças de pressão foram maiores a 20 °C que a 30 °C e que as taxas de reação foram menores com o uso de 100 mL de solvente do que com 250 mL de solvente.

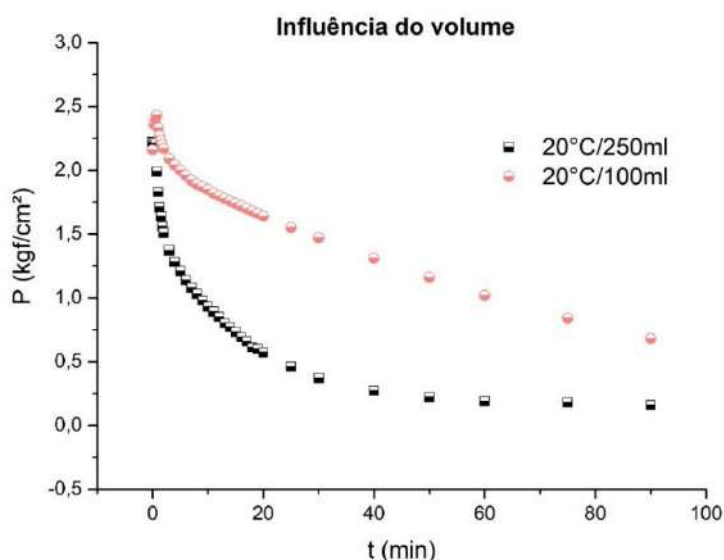


Figura 69: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C durante 1 h e 30 min.

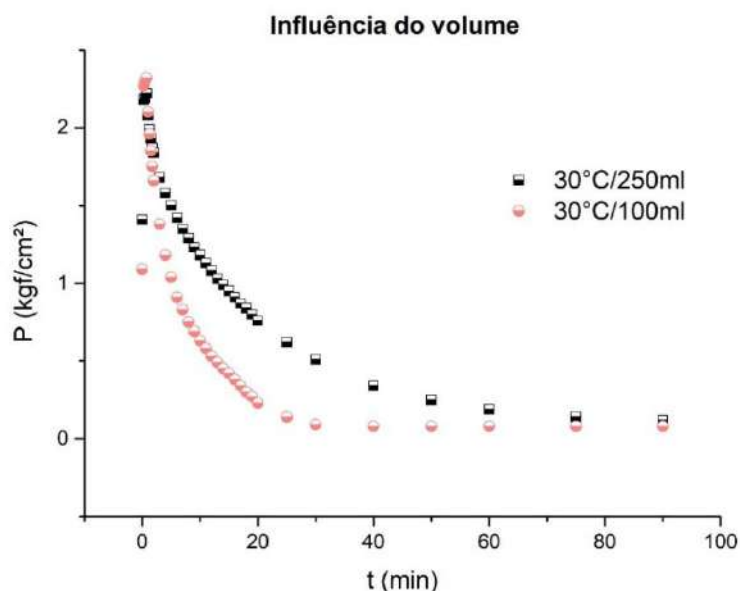


Figura 70: Influência do volume de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C durante 1 h e 30 min.

4.2.3. Influência no rendimento

Na Tabela 8, vê-se que o aumento do volume promoveu o aumento do rendimento em polímero, tanto a 20 °C quanto a 30 °C, reforçando as explicações propostas anteriormente. Como esperado, observou-se também o aumento do rendimento com a temperatura.

Tabela 8: Influência da temperatura e do volume de solvente sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes durante 1 h e 30 min.

Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HRPIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-02	20°C/ 250mL	60,7%	767,7	2226,1	2,9
EXP-04	20°C/ 100mL	45,2%	2188,0	7118,1	3,3
EXO-05	30°C/ 250mL	68,2%	839,5	2207,4	2,6
EXP-06	30°C/ 100mL	50,3%	869,1	2798,3	3,2

Tempo de polimerização= 90min; pureza da carga: 99,99% (m/m); Solvente: n-Hexano

4.2.4. Influência sobre as distribuições de massas molares

A variação do volume de solvente também afetou as distribuições de massas molares dos polímeros obtidos, como mostrado na Tabela 8 e nas Figura 71 e Figura 72. Em ambas as temperaturas, as massas molares médias aumentaram com a redução do volume de solvente, por conta da presença de menores quantidades de sítios ativos. Além disso, os índices de polidispersão aumentaram com a redução de volume de solvente, por conta das mais pronunciadas variações de concentração de monômero ao longo da reação, mostrando que as variações das concentrações de monômero também podem afetar de forma significativa os índices de polidispersão. Efeitos similares puderam ser observados com o aumento da temperatura, que tendem a provocar redução das massas molares médias, por conta da solubilização de maiores quantidades de catalisador no meio.

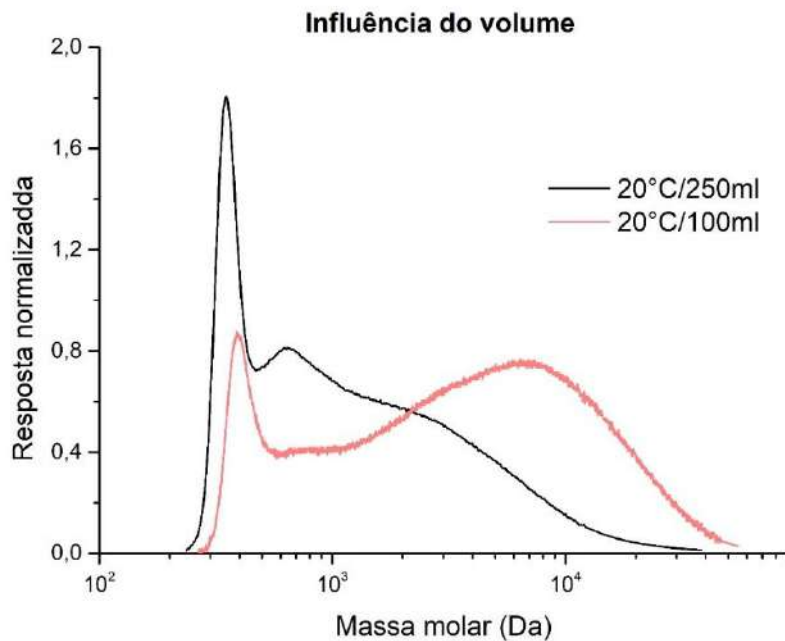


Figura 71: Influência do volume de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C durante 1 h e 30 min.

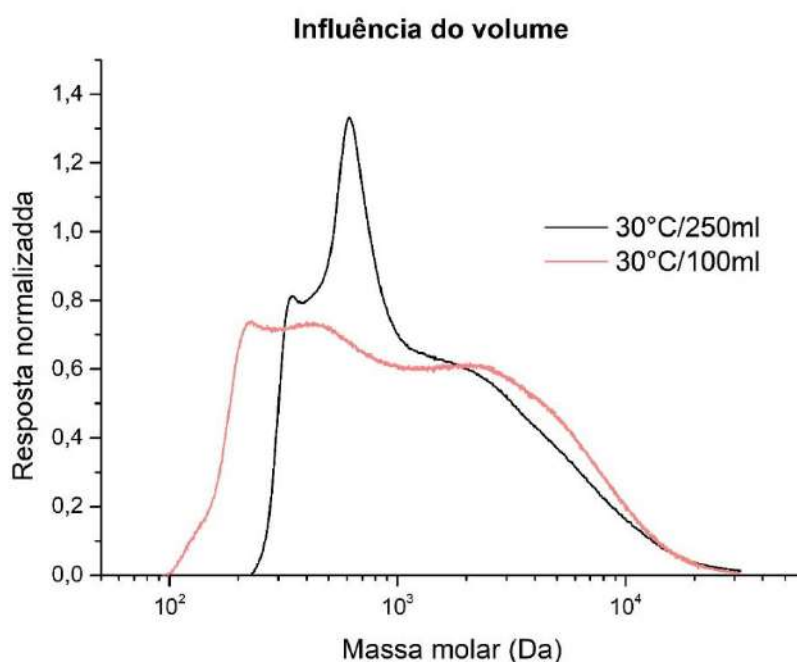


Figura 72: Influência do volume de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C durante 1 h e 30 min.

4.2.5. Influência sobre os teores vinílicos

Com base nas análises de FTIR disponível no Capítulo VI (Figura 158), a Tabela 9 sugere que os materiais sintetizados apresentam baixos teores de vinílicos, em função dos altos valores das razões das áreas A/B, sendo que os polímeros sintetizados a 30 °C pareceram resultar em maiores teores de vinílicos. A síntese conduzida a 30 °C com 250 mL de solvente foi a que resultou na menor razão das áreas A/B, o que pode indicar que a redução de massas molares por conta das maiores quantidades de espécies ativas dissolvidas no meio favoreça concomitantemente o aumento do teor de vinílicos, por conta da presença de um maior número de cadeias terminadas. Esse aspecto particular da reação aparentemente ainda não foi discutido na literatura.

Tabela 9: Influência da temperatura e do volume de solvente sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes durante 1 h e 30 min

Pico	Área relativa calculada					
	C-PIB	HR-PIB	EXP-02 20°C/250mL	EXP-04 20°C/100mL	EXP-05 30°C/250mL	EXP-06 30°C/100mL
A	-8009,60	-9.653,61	-6.778,71	-11.763,08	-11.692,56	-9.789,95
B	-18,99	-210,73	-15,53	-31,14	-125,53	-60,10
A/B	421,83	45,81	436,42	377,76	93,15	162,89

Temperatura: 20°C, tempo de polimerização: 60min, sem cocatalisador, solvente: n-hexano

4.2.6. Conclusões parciais

Observou-se que o volume de solvente influencia significativamente os perfis dinâmicos de temperatura e pressão nas polimerizações catiônicas de isobuteno conduzidas a 20 °C, por conta do aumento da quantidade de catalisador dissolvido no meio. Por essa razão, efeitos significativos foram também observados sobre o rendimento em polímero e distribuições de massas molares dos produtos finais. No entanto, quando o estudo foi conduzido a 30 °C, os efeitos de volume foram menos significativos, por conta do aumento da solubilidade de catalisador no meio, aumento das taxas de reação e redução da concentração de monômero na presença de maior quantidade de solvente. A análise do espectro de FTIR e o cálculo da razão das áreas A/B sugerem que os teores vinílicos das amostras sintetizadas a 30 °C são maiores que os das amostras sintetizadas a 20 °C, o que pode indicar a existência de correlação entre as massas molares médias e os teores de vinílicos, o que não parece ter sido discutido na literatura. De forma geral, o

volume de solvente de 100 mL foi escolhido como volume de referência para os demais ensaios de polimerização, por permitir a obtenção de polímeros com massas molares médias um pouco mais altas que as obtidas com volume de solvente de 250 mL, por conta das menores quantidades de catalisador dissolvidas no meio.

4.3. Influência do tempo de reação

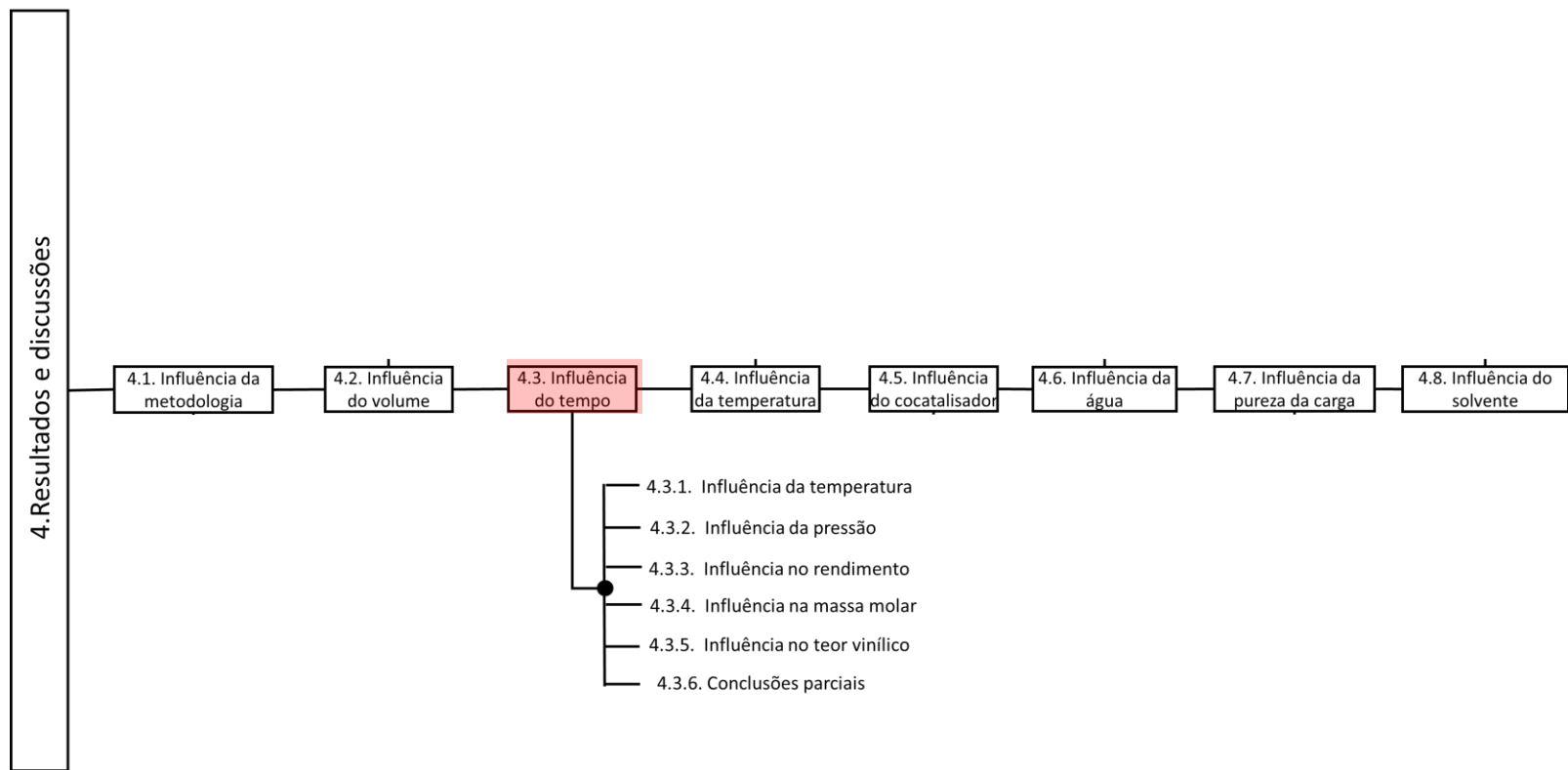


Figura 73. Representação esquemática dos estudos relacionados às variações de tempo de reação.

Nessa fase do estudo, os polímeros foram sintetizados na temperatura de 20 °C e 30 °C, usando 100 mL de n-hexano e empregando a Metodologia 2 de adição de reagentes, variando os tempos de polimerização em 10, 20, 40, 60 e 90 min. Tecnicamente, os trechos iniciais das trajetórias dinâmicas de temperatura e pressão desses experimentos podem ser considerados como replicatas, enquanto as propriedades finais, tais como rendimento em polímero, massas molares médias, índices de polidispersão e teores de vinílicos, devem ser influenciadas pelas variações do tempo de reação.

4.3.1. Influência sobre os perfis de temperatura

A Figura 74 e a Figura 75 mostram os perfis dinâmicos de temperatura nos diferentes experimentos conduzidos a 20 °C e 30 °C, respectivamente. A 20 °C, a maior diferença entre os picos de temperatura máxima foi de 1,1 °C, enquanto a 30 °C a maior diferença entre os picos de temperatura máxima foi de 1,7 °C, por conta das maiores taxas de reação. Calculando os desvio padrões das medidas de temperatura ao longo do tempo e admitindo comportamento normal com 95% de confiança, as trajetórias mais distintas (Figura 76 e Figura 77) podem ser consideradas semelhantes, configurando a natureza de réplicas. A influência da temperatura pode ser ilustrada com os experimentos realizados por 90 min a 20 °C e 30 °C (Figura 78), podemos observar a influência da temperatura no sistema reacional. Vê-se que a atividade foi significativamente maior a 30 °C, por conta das maiores taxas de reação e de iniciação e da maior solubilidade do catalisador no meio reacional, resultando em diferença entre os picos de temperatura máxima que não pode ser explicada pelo erro experimental.

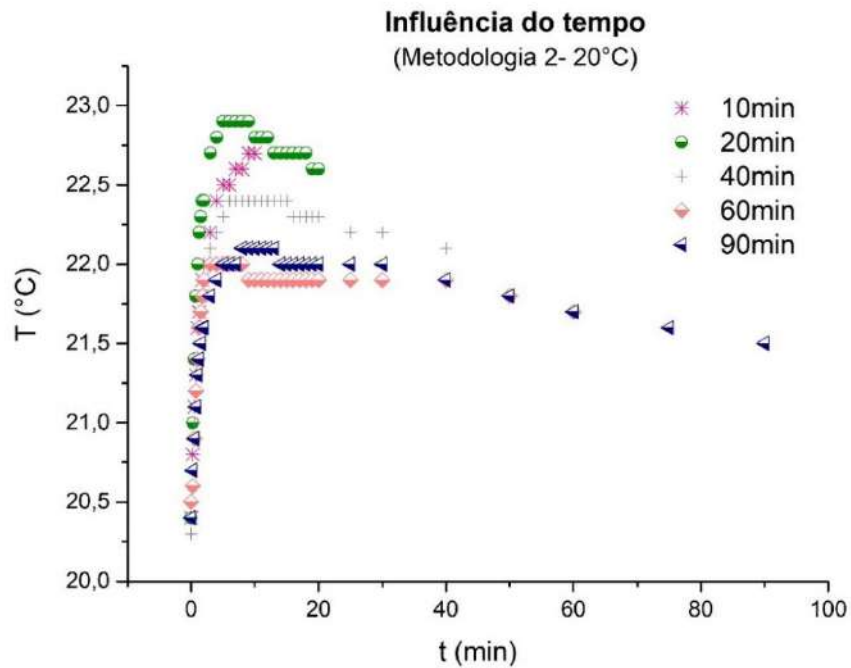


Figura 74: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C com 100 mL de solvente.

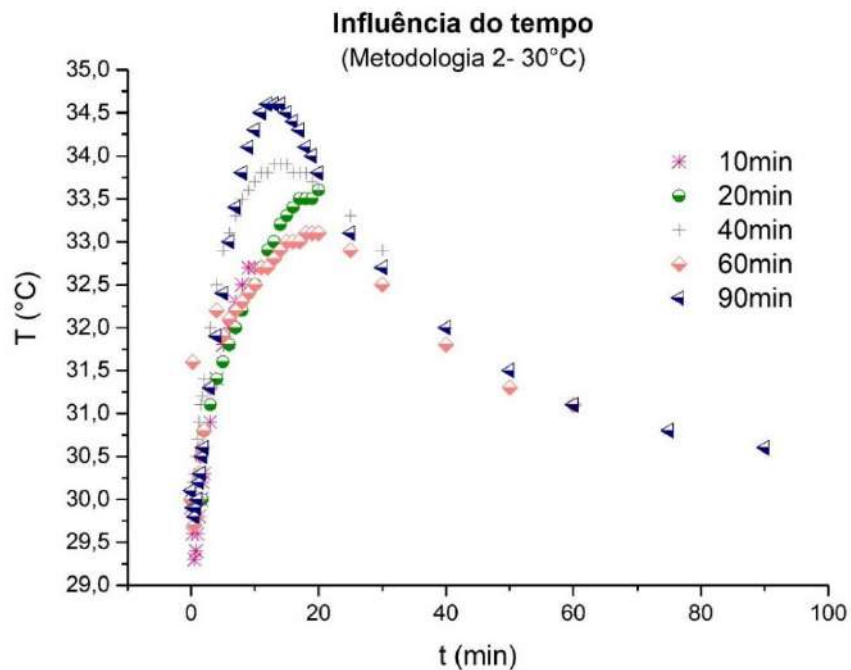


Figura 75: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C com 100 mL de solvente.

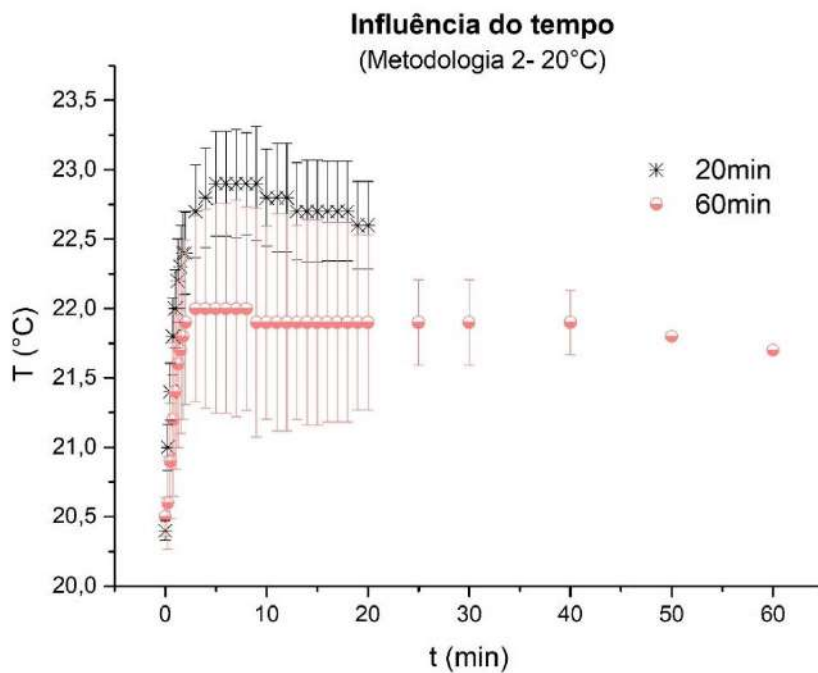


Figura 76: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura e respectivos erros de medição nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C com 100 mL de solvente.

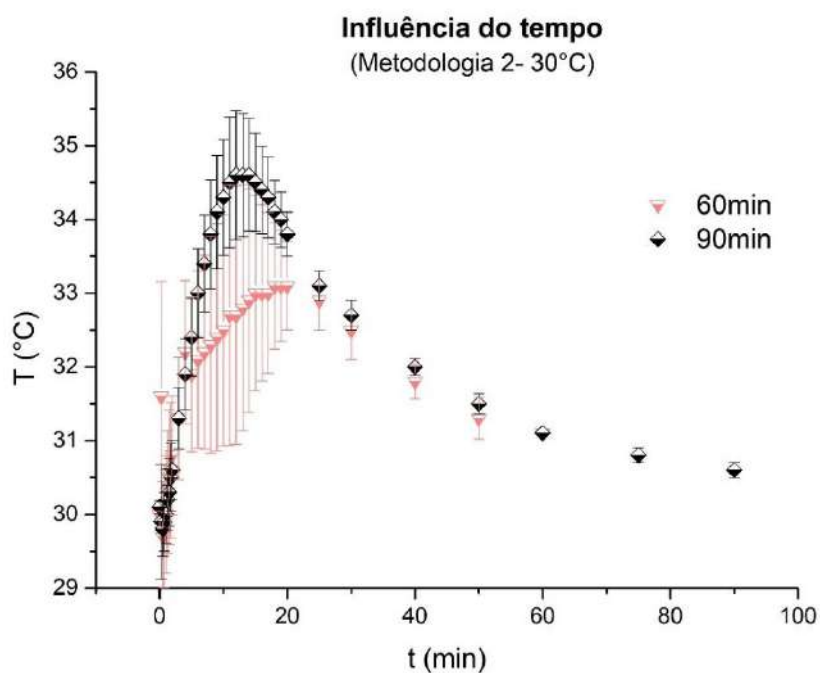


Figura 77: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura e respectivos erros de medição nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C com 100 mL de solvente.

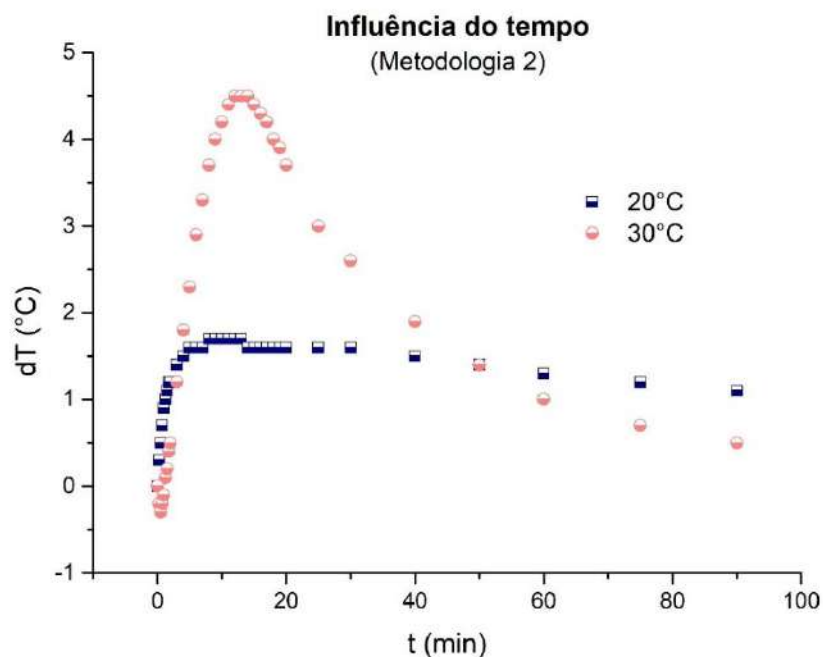


Figura 78: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente.

4.3.2. Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão

Observam-se na Figura 79 e na Figura 80 os perfis dinâmicos de pressão em ensaios conduzidos por diferentes tempos de polimerização a 20 °C e 30 °C, respectivamente, observando-se excelente repetibilidade. Observa-se na Figura 81 que a redução de pressão a 30 °C foi mais rápida do que a observada a 20 °C, em função das maiores velocidades de reação, como já explicado.

4.3.3. Influência sobre o rendimento em polímero

A Tabela 10 e a Tabela 11 mostram os rendimentos em polímero como funções do tempo de polimerização a 20 °C e a 30 °C, respectivamente. É possível observar que o aumento da temperatura promoveu o aumento do rendimento, como esperado, em função das maiores taxas de reação. No entanto, parece claro que os rendimentos em polímero não aumentam continuamente até 100 %, como aparentemente indicam os perfis dinâmicos de pressão apresentados na Figura 79 e na Figura 80. Isso pode indicar a perda de material polimérico nas etapas de separação e secagem.

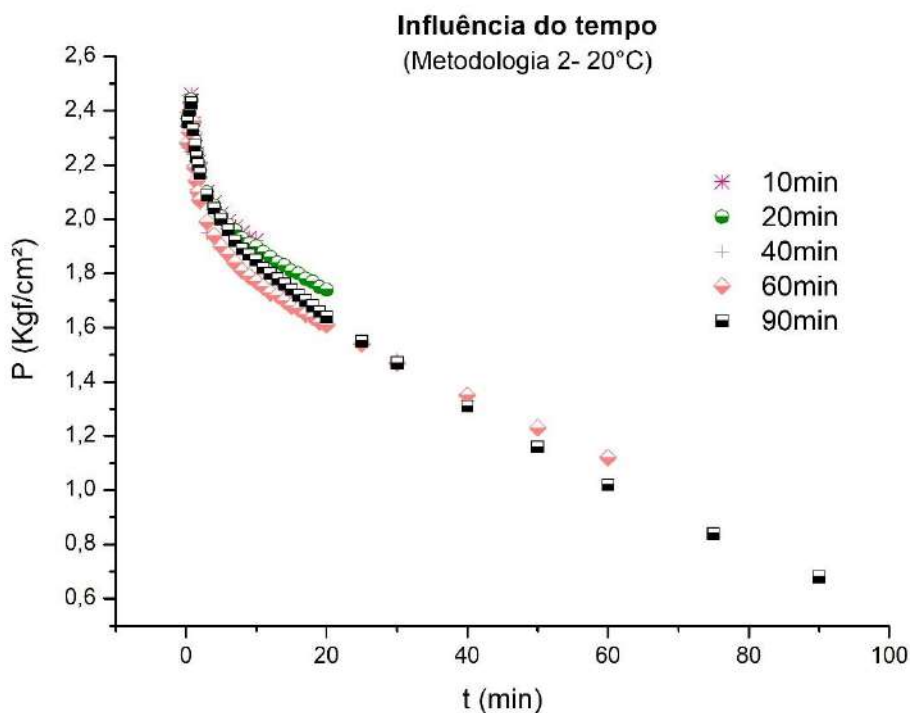


Figura 79: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C com 100 mL de solvente.

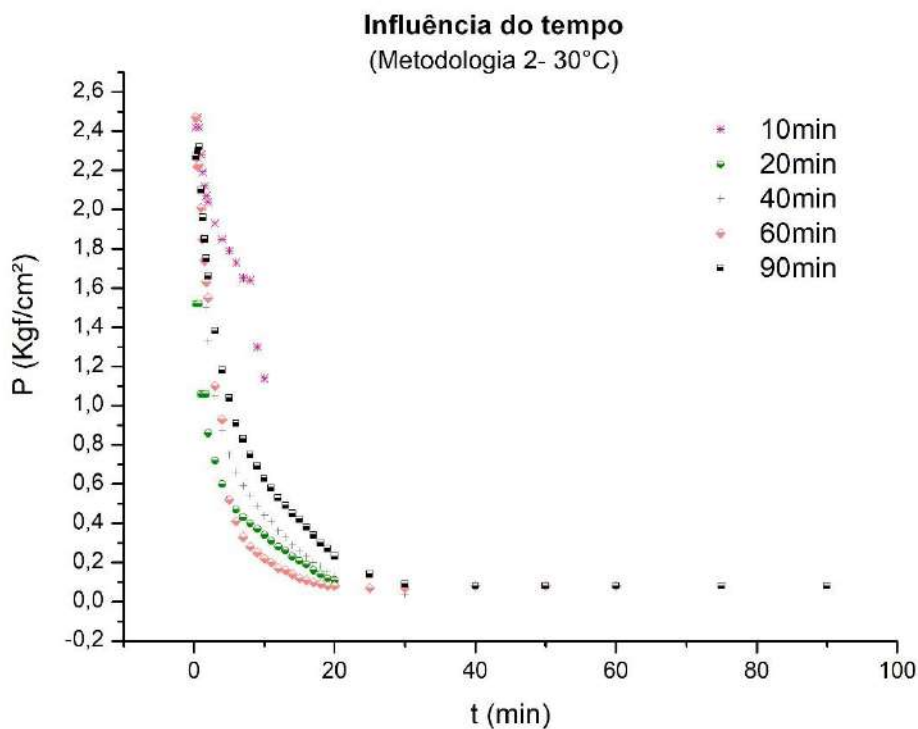


Figura 80: Influência do tempo de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C com 100 mL de solvente.

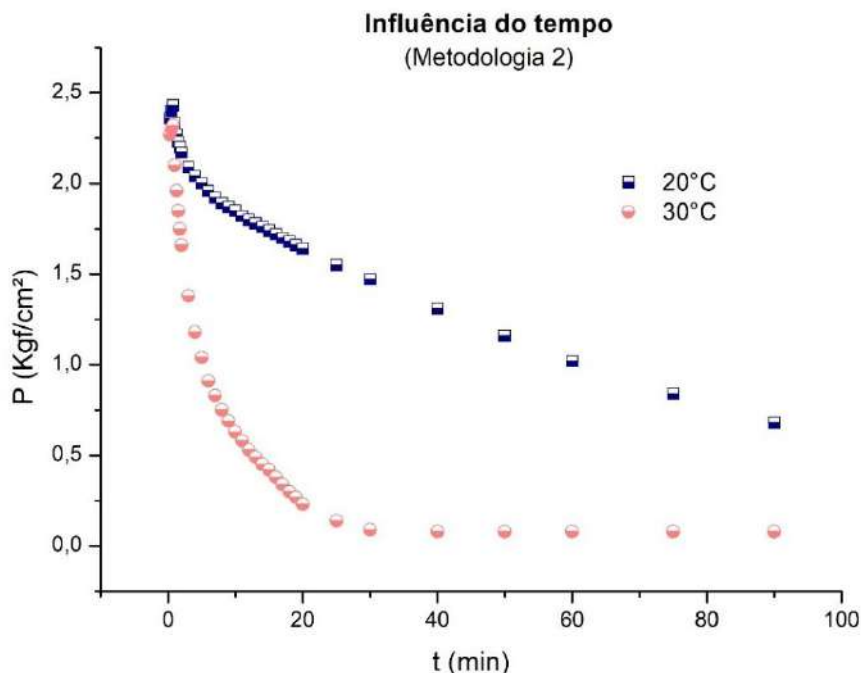


Figura 81: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente, com 90 min de reação.

4.3.4. Influência sobre as distribuições de massas molares

A Figura 82 e a Figura 83, assim como a Tabela 10 e a Tabela 11, mostram que as distribuições de massas molares não mudaram muito com o decorrer do tempo de reação, a despeito das variações expressivas de pressão e de rendimento em polímero, sugerindo que as massas molares são controladas por eventos cinéticos de transferência de cadeia para o monômero (SU, 2013). A princípio, não é possível atestar o caráter vivo da reação estudada, dado que as massas molares não parecem crescer com o tempo de reação e a conversão de monômero. Como já discutido, as massas molares médias foram menores nas maiores temperaturas, em função das maiores quantidades de sítios ativos dissolvidos no meio reacional. As distribuições de massas molares foram largas e multimodais, em função das expressivas variações de temperatura e concentração de monômero ao longo da reação, resultando em índices de polidispersão maiores a 20 °C do que a 30 °C.

A presença de frações de menores massas molares pode estar relacionada à isomerização do carbocátion para o interior da cadeia, seguida da cisão da cadeia, como

discutido na Seção 2.3.1 (DIMITROV; EMERT; FAUST, 2012). O incremento de temperatura com o decorrer da polimerização também permite que uma maior quantidade de catalisador solubilize no meio e inicie a polimerização, o que pode resultar na produção de maiores frações de baixas massas molares em tempos maiores de reação.

Tabela 10: Influência do tempo de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C.

Influência do tempo (20°C)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HRPIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-07	20°C/ 10 min	5,4%	1513,6	6952,0	4,6
EXP-08	20°C/ 20 min	24,6%	1502,4	7749,4	5,2
EXP-09	20°C/ 40 min	26,4%	1502,5	7501,6	5,0
EXP-04	20°C/ 60 min	45,2%	3390,8	7612,4	2,2
EXP-10	20°C/ 90 min	30,0%	2188,0	7118,1	3,3

Temperatura 20°C; pureza da carga: 99,99% (m/m); volume de solvente: 100mL; solvente: n-hexano

Tabela 11: Influência do tempo de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C.

Influência do tempo (30°C)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HRPIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-11	30°C/ 10 min	13,5%	1038,6	3464,8	3,3
EXP-12	30°C/ 20 min	30,5%	952,2	3263,5	3,4
EXP-13	30°C/ 40 min	48,3%	784,5	2517,8	3,2
EXP-14	30°C/ 60 min	48,2%	878,5	2490,5	2,8
EXP-06	30°C/ 90 min	50,3%	869,1	2798,3	3,2

Temperatura 30°C; pureza da carga: 99,99% (m/m); volume de solvente: 100mL; solvente: n-hexano

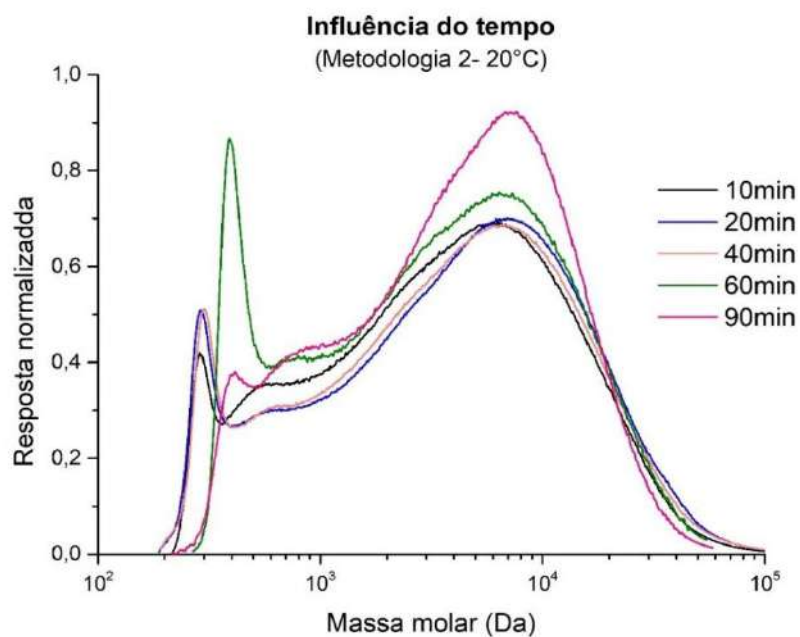


Figura 82: Influência do tempo de reação sobre as distribuições de massas molares de amostras do produto final das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente a 20 °C.

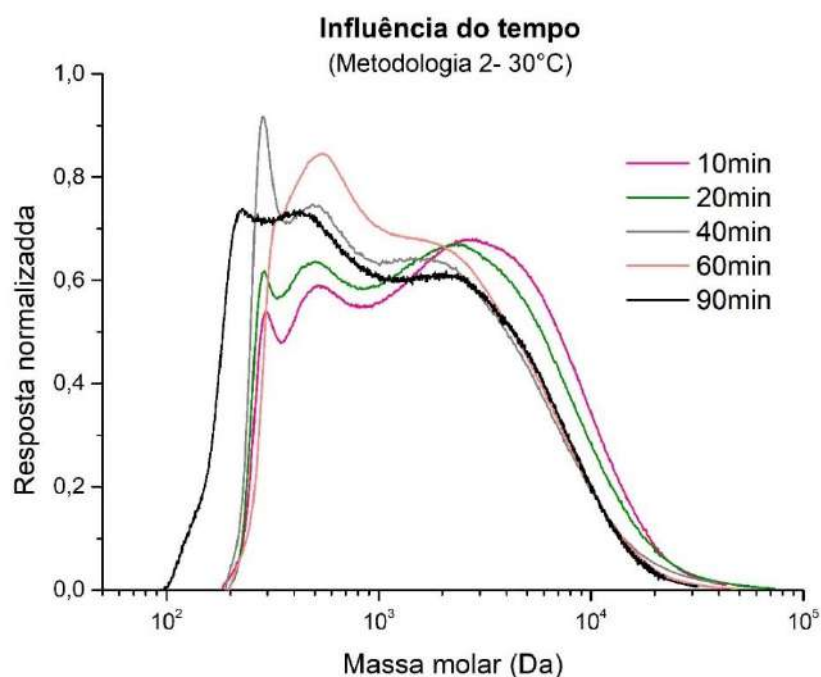


Figura 83: Influência do tempo de reação sobre as distribuições de massas molares de amostras do produto final das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente a 30 oC.

4.3.5. Influência sobre os teores vinílicos

Com base nas análises de FTIR das amostras obtidas (Capítulo VI - Figura 159 e Figura 160), a Tabela 12, a Tabela 13 e Figura 84, mostram os teores de vinílico dos produtos obtidos em reações conduzidas por diferentes tempos em diferentes temperaturas. É possível observar que os teores de vinílico pareceram variar no tempo e com a temperatura, sendo que a formação vinílica parece ter sido favorecida a temperaturas mais altas. No entanto isso pode ser consequência de que a temperaturas mais elevada tem-se a formação de um maior número de cadeias com menor massa molar. Como um maior número de cadeias está passível de terminação, é possível que mais terminações possam favorecer a formação de vinila terminal. A normalização das áreas A/B tem como finalidade de contribuir para uma análise qualitativa mais robusta do espectro, além do aspecto visual.

Tabela 12: Influência do tempo de reação sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 20 °C.

Área relativa calculada							
Pico	C-PIB	HR-PIB	EXP-07 10min	EXP-08 20min	EXP-09 40min	EXP-10 60min	EXP-04 90min
A	-8009,6	-9653,61	-11689,5	-13844,99	-11162,93	-11615,23	-11769,8
B	-18,99	-210,73	-28,01	-38,18	-40,32	-36,2	-31,36
A/B	421,83	45,81	417,28	362,58	276,87	320,89	375,26

Temperatura: 20°C, sem cocatalisador, solvente: n-hexano, volume: 100mL

Tabela 13: Influência do tempo de reação sobre os teores de vinílicos dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes a 30 °C.

Área relativa calculada							
Pico	C-PIB	HR-PIB	EXP-11 10min	EXP-12 20min	EXP-13 40min	EXP-14 60min	EXP-06 90min
A	-8009,6	-9653,61	-11726,67	-4892,83	-9290,96	-7556,02	-9789,95
B	-18,99	-210,73	-75,23	-9,93	-43,97	-42,59	-60,1
A/B	421,83	45,81	155,87	492,84	211,31	177,41	162,89

Temperatura: 30°C, Sem cocatalisador, solvente: hexano, volume: 100mL

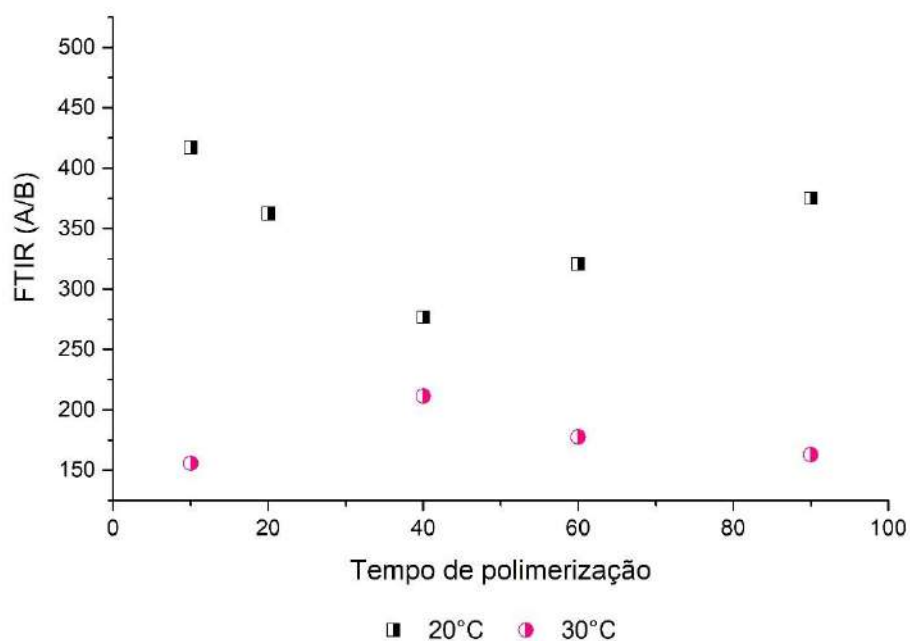


Figura 84: Influência do tempo de reação sobre os teores de vinílico avaliados por FTIR de amostras do produto final das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes com 100 mL de solvente.

4.3.6. Conclusões parciais

De forma geral, os tempos de reação afetaram pouco as propriedades do produto final, sugerindo o controle de etapas de transferência de cadeia para o monômero sobre mecanismo de reação e impedindo a comprovação do caráter vivo da reação. Com o passar do tempo, as pressões diminuíram continuamente, em função do aumento da conversão, como esperado, embora com pouca influência sobre os rendimentos finais em polímero, sugerindo a perda de material nas etapas de purificação e secagem. Foi também ilustrada a excelente repetibilidade dos resultados obtidos. Por fim, foi observado que os teores de vinílico dos produtos finais parecem ser maiores nas temperaturas mais altas e próximas de 30 °C.

4.4. Influência da temperatura inicial de polimerização

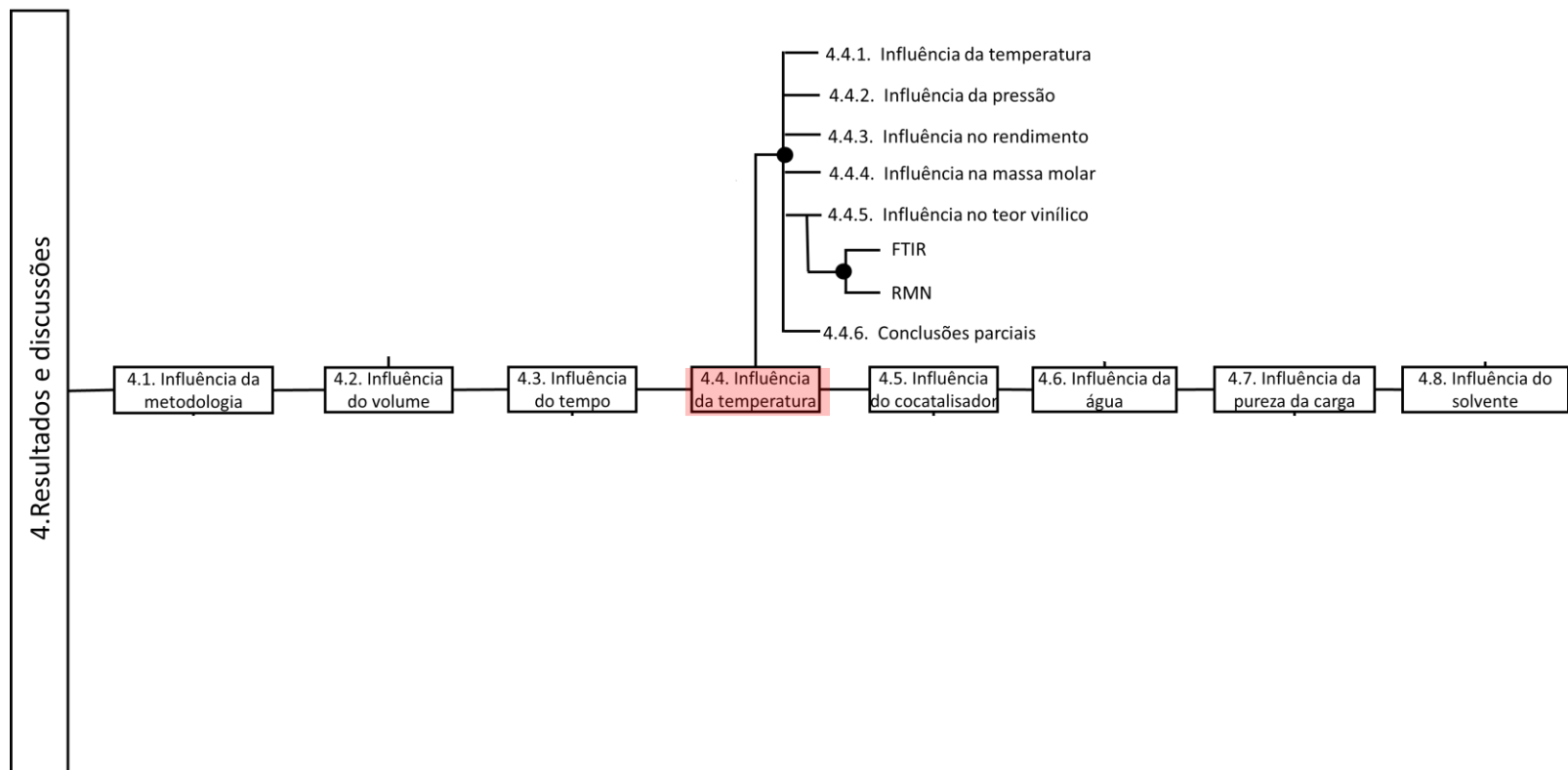


Figura 85. Representação esquemática dos estudos relacionados às variações da temperatura inicial da reação.

Sabe-se que se as constantes cinéticas seguem a lei de Arrhenius e tendem a aumentar com o aumento da temperatura (ODIAN, 2004). Além disso, para o sistema reacional estudado, as constantes cinéticas das reações de transferência de cadeia parecem controlar o mecanismo de crescimento das cadeias. No entanto, essas constantes cinéticas tendem a aumentar com a temperatura de forma mais expressiva do que as constantes cinéticas das reações de propagação (FREITAS e PINTO, 1994) (ZHU et al., 2016a). Finalmente, o aumento da temperatura favorece o aumento da solubilização das espécies ativas no meio reacional. Por tudo isto, foram realizados três conjuntos de reações, variando a temperatura inicial da reação em 0, 10, 20 e 30 °C e empregando a Metodologia 2 de adição de reagentes e o volume de 100 mL de solvente. Primeiramente, foi realizado um estudo sem a utilização de cocatalisador; posteriormente, o comportamento do sistema foi avaliado na presença de 25 µL do cocatalisador éter dibutílico e depois na presença de 25 mL (250 ppm) do cocatalisador éter isopropílico (LIU et al., 2010).

4.4.1. Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura

A Figura 86 mostra os perfis dinâmicos de temperatura quando as temperaturas iniciais de polimerização foram fixadas 0, 10, 20 e 30 °C, na ausência de cocatalisador. Nas temperaturas mais baixas (0 e 10 °C), os picos de temperatura máxima foram menores e atingidos em tempos mais curtos que nas reações iniciadas nas temperaturas mais altas (20 e 30 °C), como mostrado na Figura 87, tendo em vista as maiores velocidades de reação nas temperaturas mais altas. A Figura 88 e a Figura 89 mostram que os saltos de temperatura foram menores com a adição de éter dibutílico, enquanto a Figura 90 e a Figura 91 mostram que a adição de éter isopropílico causou efeitos similares nos perfis dinâmicos de temperatura. Isso mostra que a adição dos cocatalisadores provavelmente afetaram negativamente as taxas de reação.

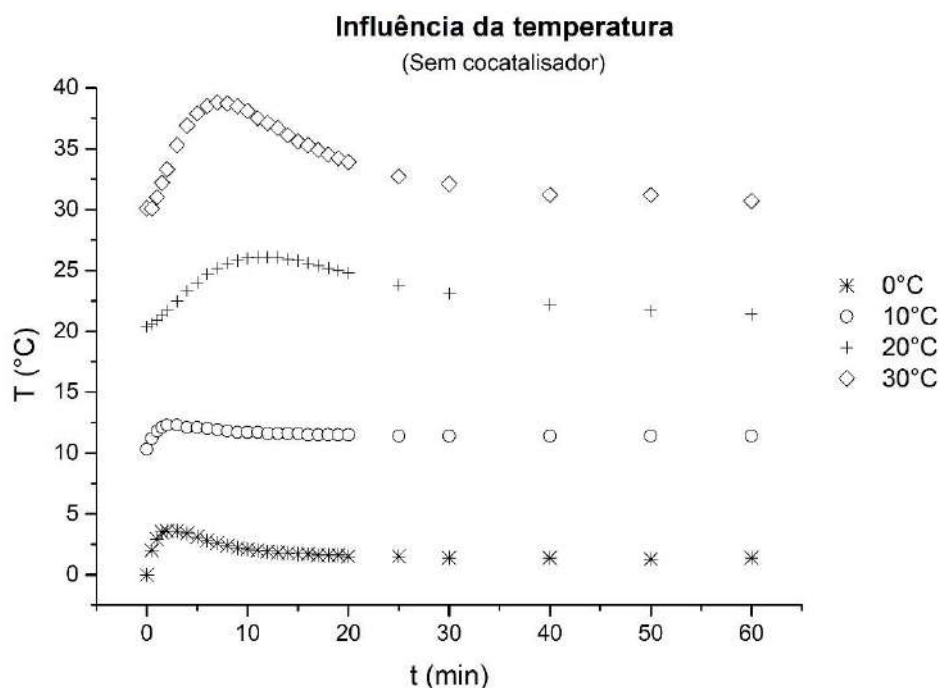


Figura 86: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.

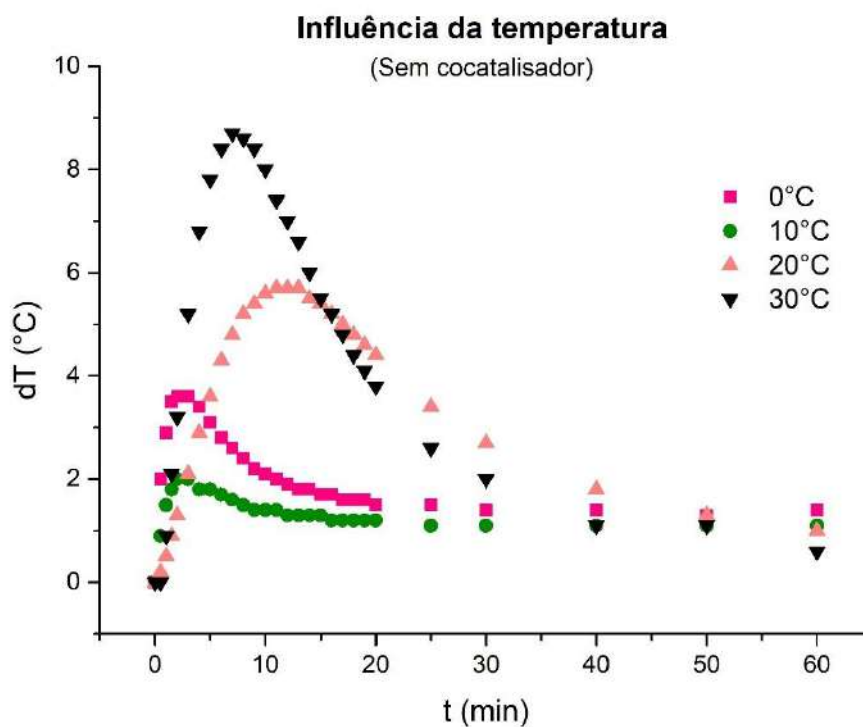


Figura 87: Influência da temperatura inicial de reação sobre os saltos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.

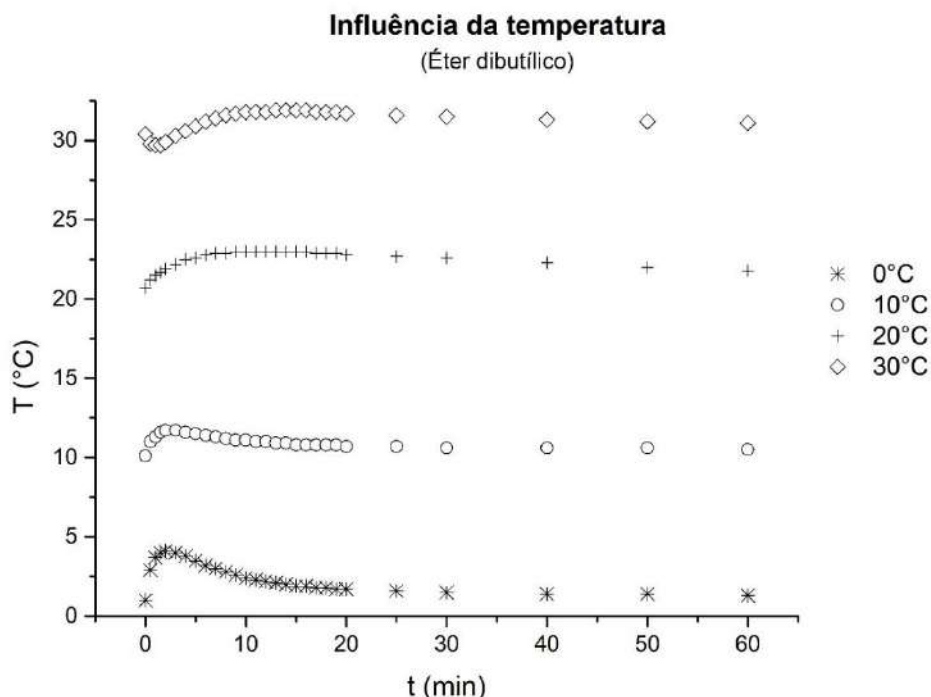


Figura 88: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.

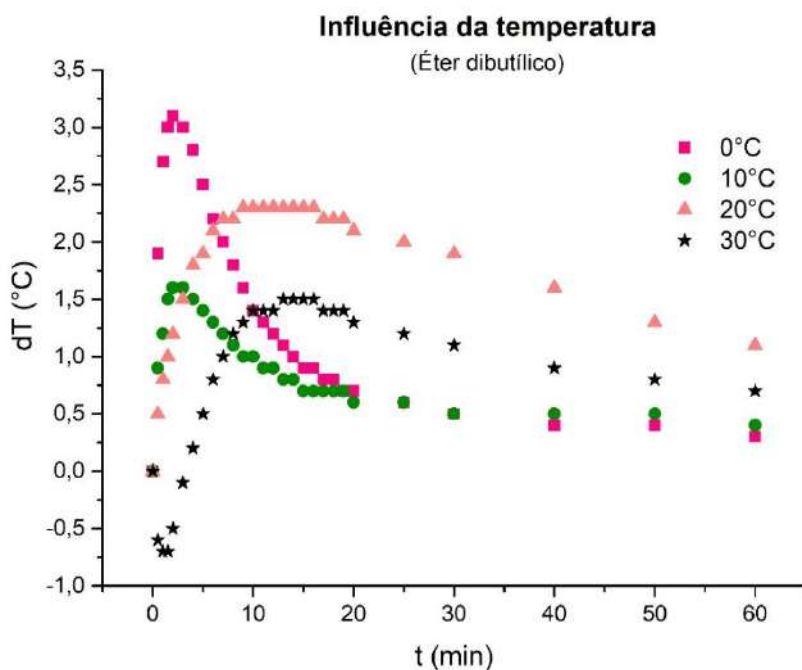


Figura 89: Influência da temperatura inicial de reação sobre os saltos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.

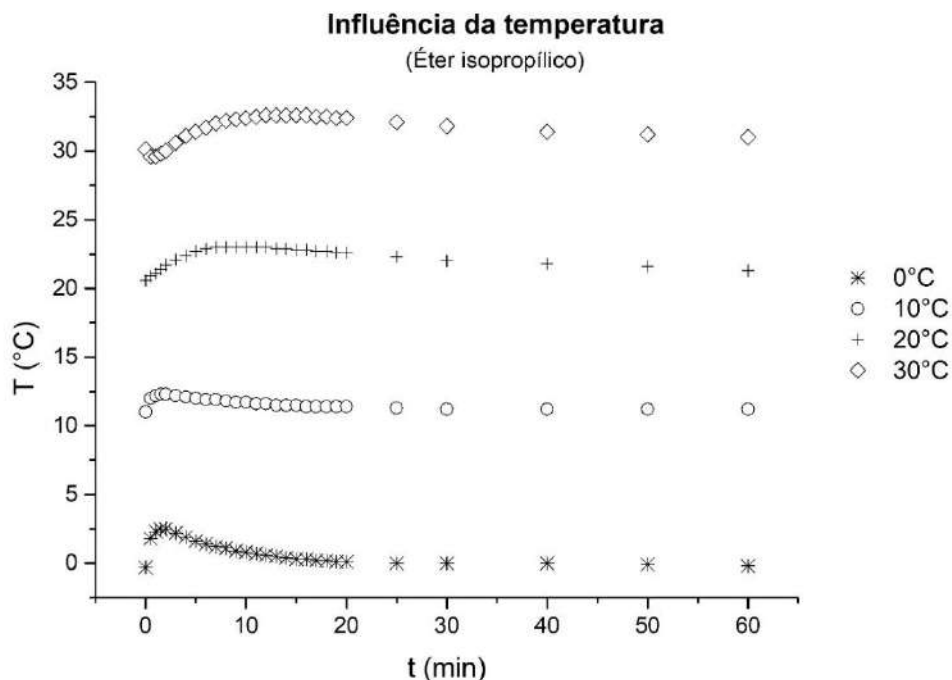


Figura 90: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter isopropílico.

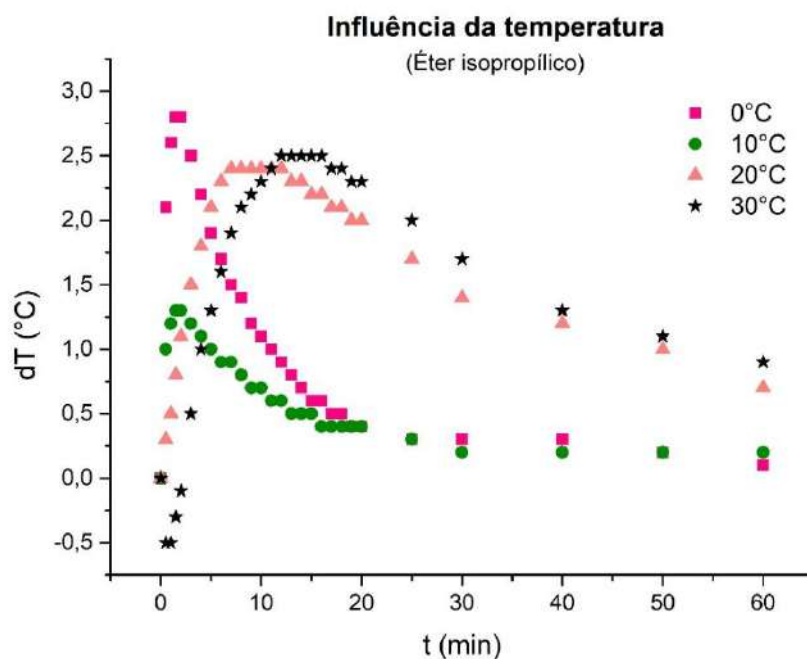


Figura 91: Influência da temperatura inicial de reação sobre os saltos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter isopropílico.

4.4.2. Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão

As Figura 92, Figura 93 e Figura 94 mostram os perfis dinâmicos de pressão para as diferentes temperaturas iniciais de reação. Na Figura 92, surpreendentemente, a reação conduzida na temperatura de 20 °C apresentou a maior redução de pressão, quando comparada com as demais reações, sugerindo maior conversão de monômero nessa condição. Esse resultado foi confirmado pelo maior rendimento em polímero mostrado na Tabela 14. Já nas Figura 93 e Figura 94, é possível notar que a queda do perfil de pressão se torna mais pronunciada com o abaixamento da temperatura, sugerindo que o abaixamento da temperatura promove o aumento da conversão decorrente do aumento do consumo de monômero. Esse resultado é confirmado pela Tabela 14.

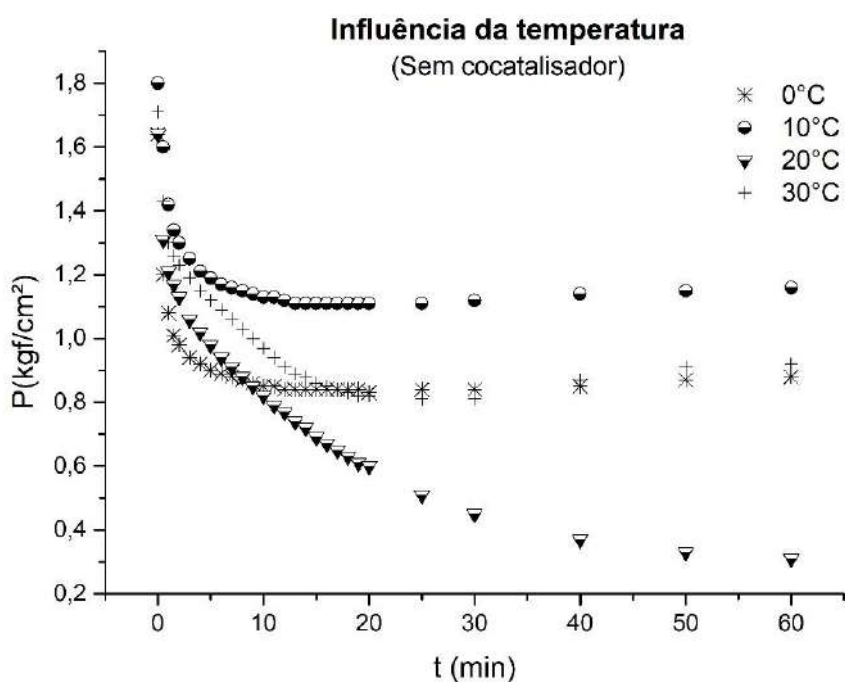


Figura 92: Influência da temperatura inicial de reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.

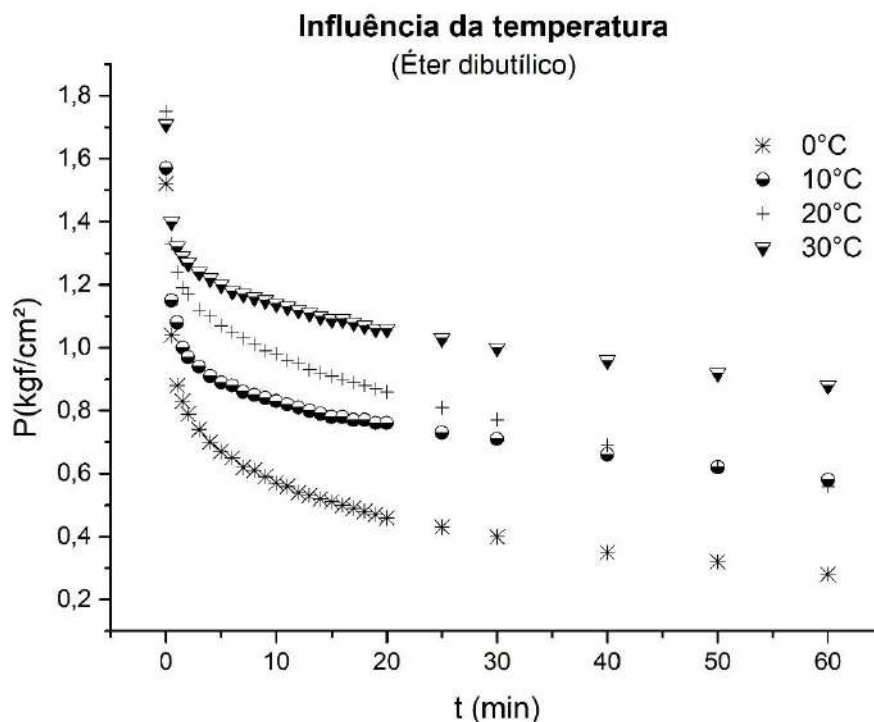


Figura 93: Influência da temperatura inicial de sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.

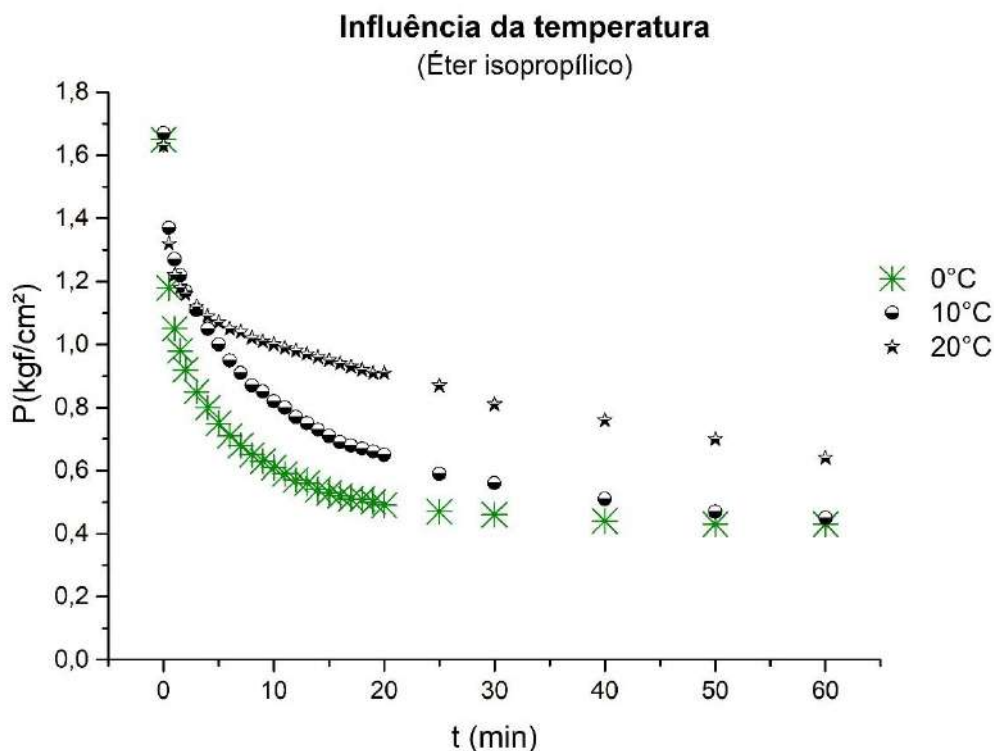


Figura 94: Influência da temperatura inicial de reação reação sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter isopropílico.

4.4.3. Influência sobre o rendimento em polímero

Como esperado, a Tabela 14 mostra que o aumento da temperatura favorece o aumento do rendimento em polímero, embora seja possível notar que o experimento conduzido a 20 °C tenha resultado em rendimento superior ao observado a 30 °C, corroborando os dados de pressão. A adição de cocatalisador no meio reacional causou redução apreciável do rendimento em polímero, como sugerido pelos perfis dinâmicos de temperatura. Uma hipótese é o fato dos cocatalisadores poderem contribuir para o término da propagação da cadeia polimérica (Tabela 15 e Tabela 16) visto que os cocatalisadores proporcionam uma maior estabilização da espécie catiônica em crescimento. Esse cenário é intensificado por conta do meio de polimerização ser fortemente apolar e o fato de que a não solvatação das espécies iônicas no meio permite que as reações de transferência e terminação sejam intensificadas (Figura 95).

Tabela 14 : Influência da temperatura inicial de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.

Sem cocatalisador					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,390204	2835,726576	1,6
-	HRPIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	0°C	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-16	10°C	17,9%	1710,8	5080,6	3,0
EXP-17	20°C	61,4%	1402,8	3366,8	2,4
EXP-18	30°C	50,6%	718,5	2091,7	2,9

Tempo de polimerização: 60min; pureza da carga: 99,99% (m/m); volume de solvente: 100mL; Solvente: Hexano

Tabela 15: Influência da temperatura inicial de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25mL de

Éter dibutílico					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HRPIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-19	0°C	15,8%	1370,5	11723,5	8,6
EXP-20	10°C	18,7%	1149,4	6334,2	5,5
EXP-21	20°C	29,0%	1005,8	3100,5	3,1
EXP-22	30°C	17,1%	967,2	3146,9	3,3

tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, solvente Hexano , Cocatalisador: éter dibutílico, Volume de cocatalisador: 25µL,
*Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 16: Influência da temperatura inicial de reação sobre o rendimento em polímero e as massas molares médias dos produtos finais nas polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25mL de éter isopropílico

Éter Isopropílico					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HRPIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-23	0°C	6,9%	1430,5	4911,7	3,4
EXP-24	10°C	14,3%	1034,9	5124,8	5,0
EXP-25	20°C	24,7%	1559,6	5533,6	3,5
EXP-26	30°C	26,6%	764,3	1824,4	2,4

tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, solvente Hexano , Cocatalisador: éter isopropílico, Volume de cocatalisador: 25µL,
*Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.4.4. Influência sobre as distribuições de massas molares

Como observado na Tabela 14, Tabela 15 e Tabela 16 e discutido nas seções anteriores, o aumento de temperatura inicial de reação favoreceu a produção de massas molares médias menores. Além disso, o aumento de temperatura inicial de reação também afetou significativamente as distribuições de massas molares. Nas temperaturas mais baixas os índices de polidispersão foram maiores, embora as condições de reação tenham sido mantidas mais uniformes, o que pode sugerir a existência de múltiplos sítios de

reação. Além disso, as distribuições de massas molares apresentadas na Figura 96 mostram a ocorrência de um pequeno pico secundário que pode ser característico da presença de cadeias quebradas por conta da isomerização, como discutido na Seção 2.3.1. A adição de cocatalisador não afetou muito as características dos materiais obtidos, embora tenha levado aparentemente a distribuições de massas molares com picos mais concentrados nas regiões de massas molares mais baixas, como mostrado na Figura 97 e na Figura 98.

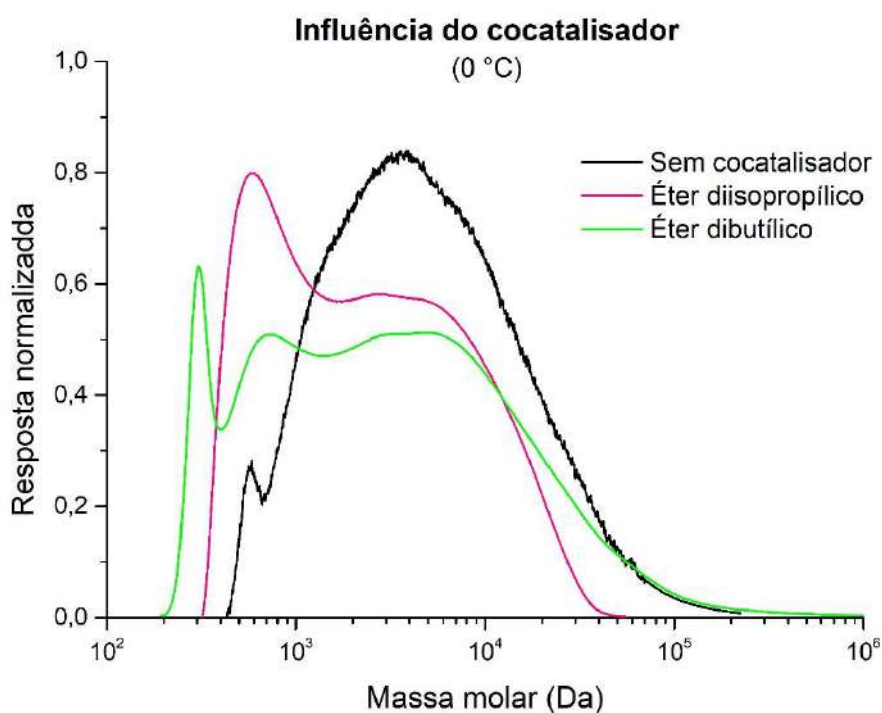


Figura 95: Influência do cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e a temperatura de 0 °C.

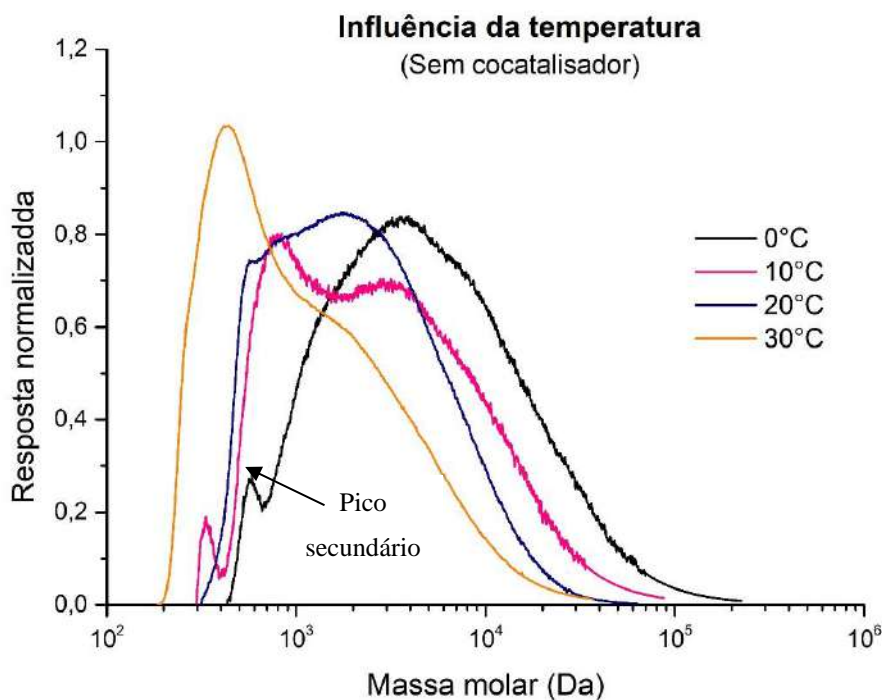


Figura 96: Influência da temperatura inicial de reação sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.

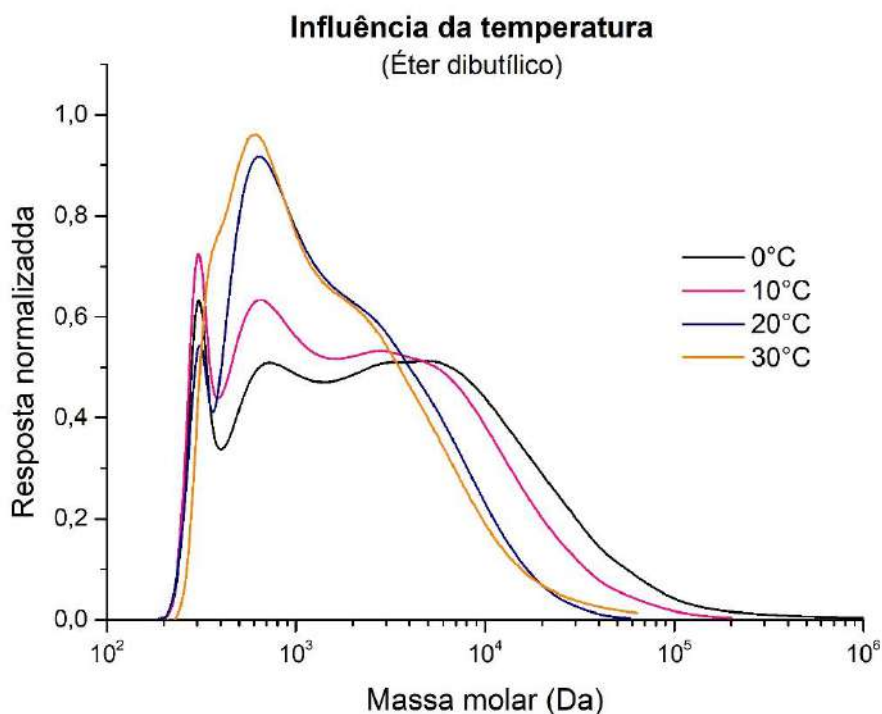


Figura 97: Influência da temperatura inicial de reação sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.

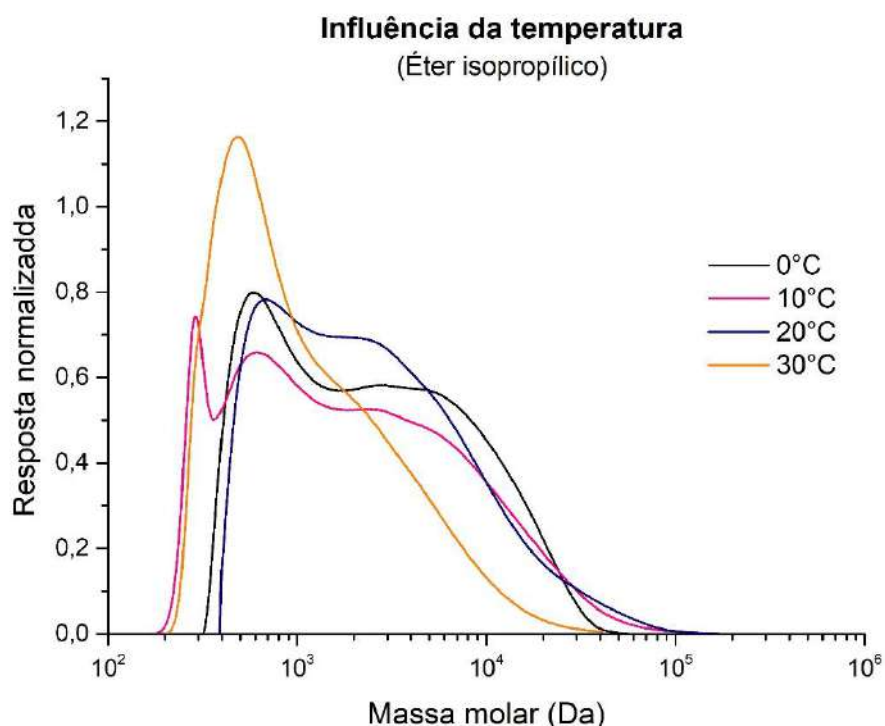


Figura 98: Influência da temperatura inicial de reação sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de éter dibutílico.

4.4.5. Influência sobre os teores vinílicos

Com base nas análises de FTIR das amostras obtidas (Capítulo VI - Figura 161, da Figura 162 e da Figura 163), a Tabela 17, a Tabela 18 e a Tabela 19, mostram os teores de vinílico dos produtos obtidos em reações conduzidas com diferentes temperaturas iniciais e na presença de diferentes cocatalisadores. Os resultados uma vez mais mostram o efeito relevante do aumento da temperatura de reação sobre o aumento dos teores de vinílicos terminais. Surpreendentemente, a adição de cocatalisador não parece ter afetado os teores de grupamentos vinílicos terminais das cadeias de PIB.

Tabela 17: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na ausência de cocatalisador.

Área relativa calculada						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15 0°C	EXP-16 10°C	EXP-17 20°C	EXP-18 30°C
A	-8.009,60	-9.653,61	-9.802,50	-10.281,04	-10.071,96	-10.847,38
B	-18,99	-210,73	-4,79	-19,53	-43,83	-80,98
A/B	421,83	45,81	2.047,50	526,31	229,82	133,94

tempo de polimerização:60min, Sem cocatalisador, solvente: hexano, volume: 100mL

Tabela 18: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico..

Área relativa calculada (Bu ₂ O)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-19 0°C	EXP-20 10°C	EXP-21 20°C	EXP-22 30°C
A	-	-	-10.626,12	-5.714,76	-7.399,32	-11.626,88
B	-18,99	-210,73	-21,07	-9,06	-39,88	-76,81
A/B	421,83	45,81	504,41	630,42	185,56	151,38

Tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, solvente Hexano , Cocatalisador: éter dibutílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 19: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico.

Área relativa calculada (iPr ₂ O)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-23 0°C	EXP-24 10°C	EXP-25 20°C	EXP-26 30°C
A	-	-	-8.836,51	-12.176,22	-9.689,88	-5.279,25
B	-18,99	-210,73	-18,87	-23,03	-38,92	-26,18
A/B	421,83	45,81	468,28	528,63	248,95	201,63

tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, solvente Hexano , Cocatalisador: éter isopropílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

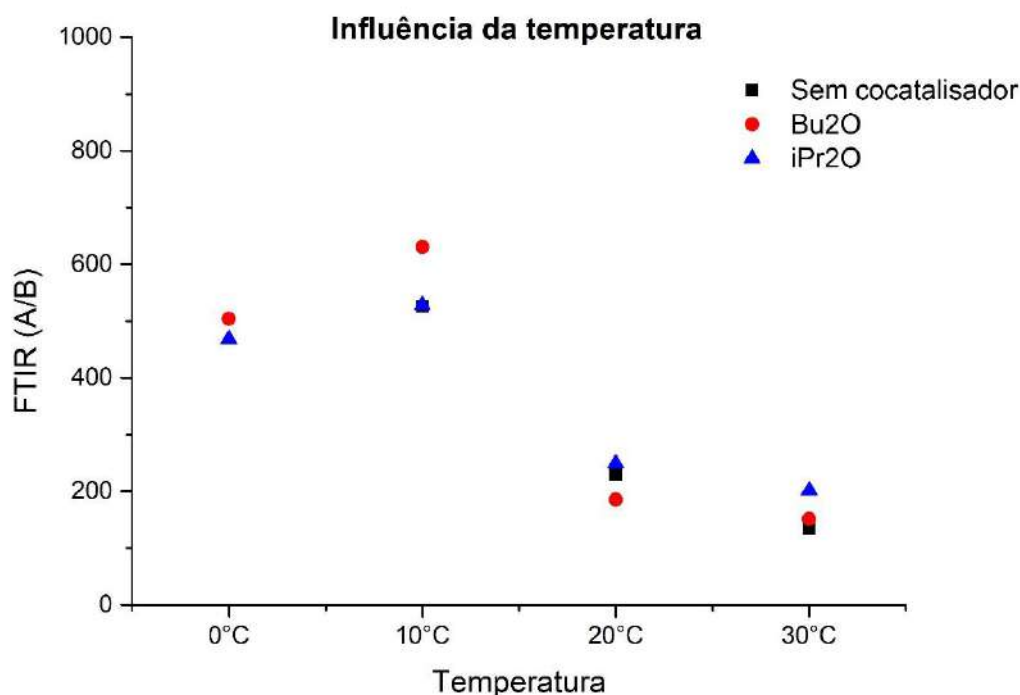


Figura 99: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de diferentes cocatalisadores

Com base nas análises de RMN das amostras obtidas (Capítulo VI- Figura 177 a Figura 184) , a Tabela 20 e a Tabela 21, mostram os teores de vinílico dos produtos obtidos em reações conduzidas com diferentes temperaturas iniciais e na presença de diferentes cocatalisadores. Os resultados confirmam os baixos teores de grupamentos vinílicos terminais das amostras obtidas e podem ter sido resultantes das pequenas quantidades de cocatalisador adicionadas ao meio reacional.

Com a finalidade de identificar a correlação das análises realizadas por FTIR com as análises realizadas por RMN, foi comparado as áreas A/B obtida por FTIR com o teor vinílico obtido por RMN. Quando o coeficiente de correlação de Pearson é igual a 1, significa que os dados apresentam forte correlação positiva entre duas variáveis, no entanto quando o coeficiente de correlação de Pearson é igual a -1 as variáveis apresentam forte correlação negativa, ou seja, se uma aumenta a outra diminui. Por outro lado, se o coeficiente de correlação for igual a 0, sugere que as variáveis não dependem linearmente uma da outra. Neste trabalho o coeficiente de correlação de Pearson foi obtido por meio do software Statistica.

Tendo isso em mente, foi realizado a correlação dos dados da razão das áreas A/B do éter dibutílico da Tabela 18 com o teor vinílico da Tabela 20, temos que a correlação é de -0,57 (Figura 199). Esse resultado sugere que a redução a da razão A/B provoca um aumento no teor vinílico. A mesma correlação negativa foi observada ao correlacionar os dados para o éter isopropílico. A correlação dos dados das Tabela 19 e Tabela 21 é de -0,59 (Figura 200). Esse fator de correlação embora não seja muito alto, nos ajuda a compreender que existe uma tendência nas análises realizadas.

4.4.6. Conclusões parciais

Embora o aumento da temperatura proporcione o aumento da solubilização do catalisador, em temperaturas mais altas as reações de transferência de cadeia são também intensificadas, favorecendo o término prematuro das cadeias em crescimento; portanto, a redução da temperatura reacional favorece a síntese de polímeros com maiores massas molares médias, independentemente da adição de cocatalisadores. Além disso, através de uma análise qualitativa do espectro de FTIR, observou-se uma tendência para o aumento do teor de grupamentos vinílicos com o aumento da temperatura, embora o efeito da adição dos cocatalisadores éter dibutílico e éter isopropílico sobre os teores de vinílicos tenha sido pouco relevante nas condições avaliadas.

Tabela 20: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico, avaliada por RMN.

Influência da temperatura no RMN (Éter Dibutílico)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-19 0°C	EXP-20 10°C	EXP-21 20°C	EXP-22 30°C
APIB-exo(4.64ppm)	78,40	267,99	6,03	13,01	39,48	55,03
APIB-endo(5.15ppm)	126,30	26,46	7,66	10,76	32,81	53,47
A(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	324,33	402,56	1336,00	3489,78
A(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	8,25	17,04	42,10	110,72
APIB-Cl	1377,87	0,00	307,83	368,49	1251,80	3268,35
APIB-acoplado	21,69	52,51	2,22	4,03	2,62	55,69
Teor Vinílico (%)	8,56	77,24	3,55	6,14	5,63	3,06

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente: Hexano

*Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 21: Influência da temperatura inicial de reação sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter isopropílico, avaliada por RMN.

Influência da temperatura no RMN (Éter isopropílico)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-23 0°C	EXP-24 10°C	EXP-25 20°C	EXP-26 30°C
APIB-exo(4.64ppm)	78,40	267,99	43,84	29,78	92,09	1237,02
APIB-endo(5.15ppm)	126,30	26,46	116,63	15,45	64,76	196,47
A(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	1060,77	780,86	2249,03	42020,05
A(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	45,06	37,84	123,67	1276,85
APIB-Cl	1377,87	0,00	970,64	705,17	2001,68	39466,35
APIB-acoplado	21,69	52,51	1,23	8,06	31,59	39,82
Teor Vinílico (%)	8,56	77,24	6,77	7,34	7,74	5,83

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente: Hexano

*Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.5. Influência da adição de cocatalisador

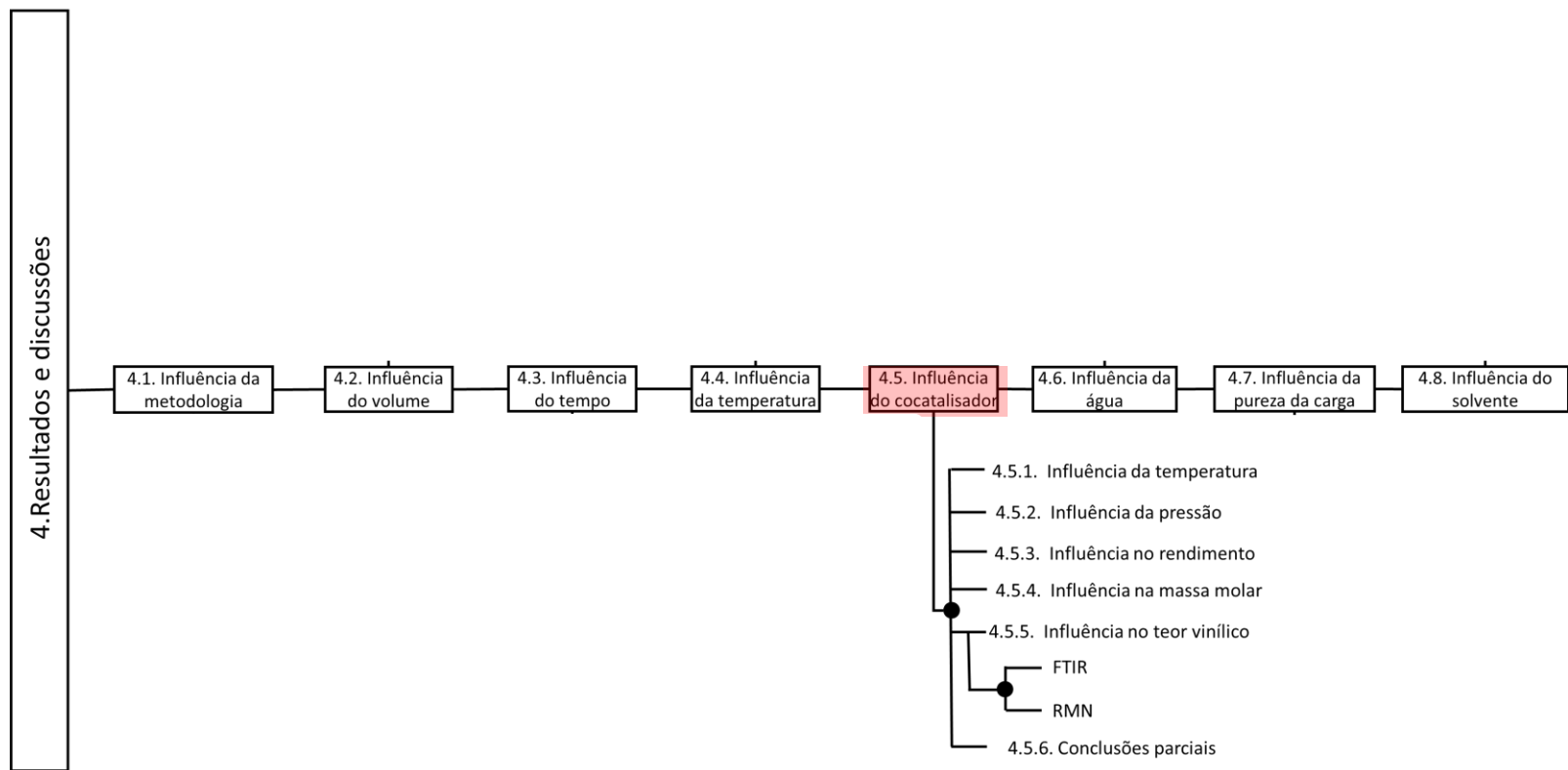


Figura 100. Influência do cocatalisador

Como observado no Capítulo II, a adição de cocatalisadores pode ser relevante para potencializar a reatividade do polímero formado e para melhorar as propriedades moleculares do PIB produzido. Por isso, com o intuito de observar a influência da adição de cocatalisadores sobre o comportamento cinético, o rendimento em polímeros, as distribuições de massas molares e os teores de grupamentos vinílicos terminais, ensaios experimentais foram conduzidos com a adição de alguns doadores de elétrons, tais como éteres e álcoois, ao meio reacional.

4.5.1. Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura

A Figura 101 mostra que os perfis dinâmicos de temperatura foram fortemente influenciados pela adição dos cocatalisadores a 30 °C, resultando em geral em taxas de reação menores e, conseqüentemente, menores picos de temperatura máxima. Portanto, o cocatalisador parece estabilizar o carbocátion e inibir a reação de polimerização. Já na Figura 102, os perfis dinâmicos de temperatura a 0 °C parecem não ter apresentado diferença significativa nos tempos iniciais, por outro lado, o perfil de temperatura para tempo > 5min apresentou variação significativa no caimento de temperatura no meio reacional. A medida que a polimerização avança, a propagação de cadeia por ser uma reação exotérmica, promove a liberação de energia no meio reacional, no entanto o sistema de resfriamento do reator busca inibir esse incremento de temperatura decorrente da liberação de energia de propagação. Quanto mais lentamente o meio reacional consegue remover todo calor do meio, sugere que as cadeias seguem propagando e liberando energia. Por outro lado, quanto mais rapidamente o calor é removido, sugere que a polimerização já não se encontra mais no estágio de propagação da cadeia polimérica. Portanto, mesmo o perfil dinâmico de temperatura a 0 °C na presença de cocatalisadores ter apresentado incrementos iniciais de temperatura semelhante, o caimento de temperatura também sugere que a presença de cocatalisador no meio contribui para inibição da propagação da cadeia.

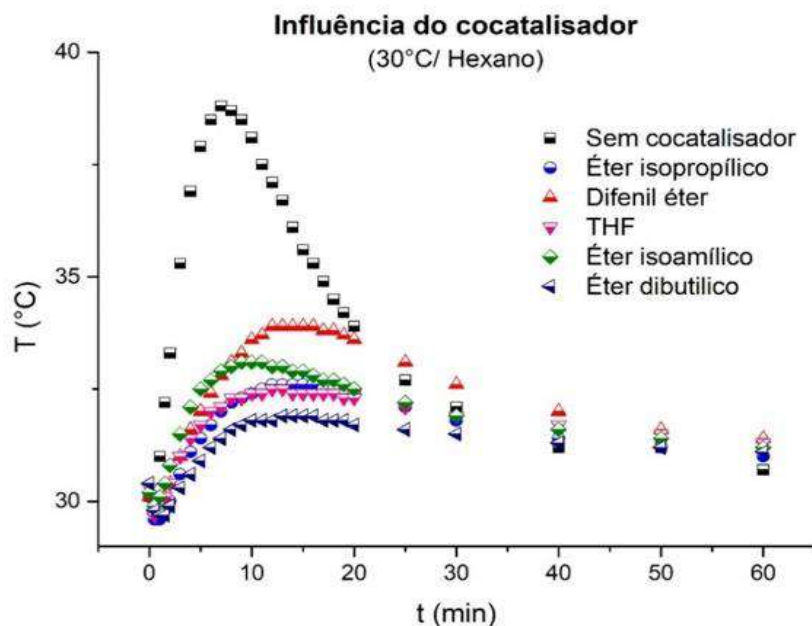


Figura 101: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador

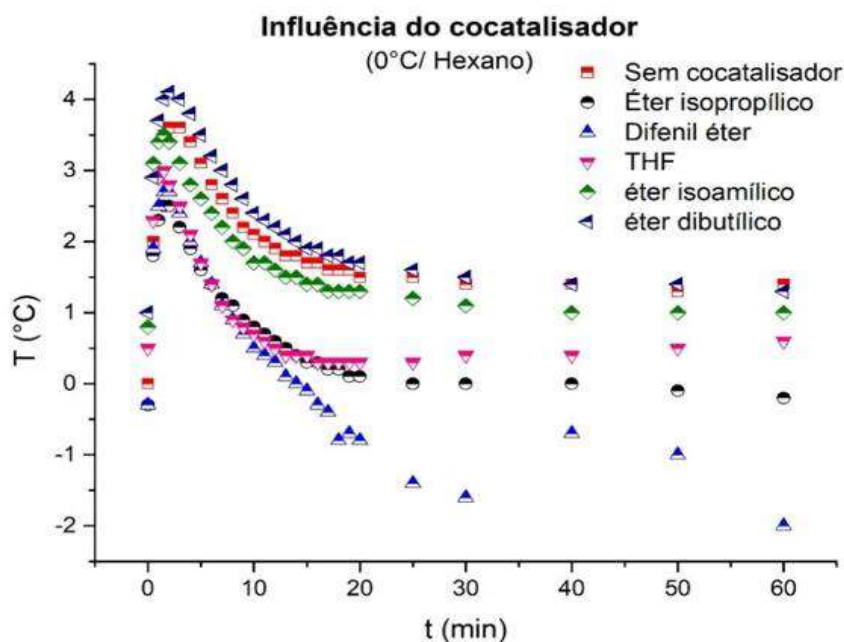


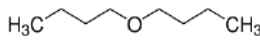
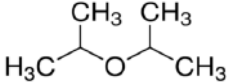
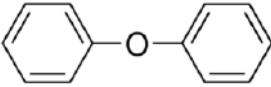

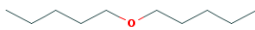
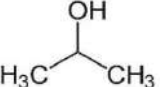

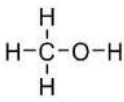
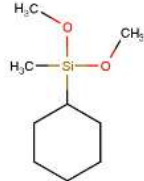
Figura 102: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.

O efeito de estabilização do carbocátion depende da basicidade do doador de elétrons introduzido (SHIMAN; VASILENKO; KOSTJUK, 2013) (KOSTJUK et al.,

2015). Se o cocatalisador utilizado apresentar uma basicidade muito elevada, ele pode reagir com o carbocátion e induzir o término do crescimento da cadeia. Por outro lado, quando não existe o emprego do cocatalisador ou quando se introduz no sistema um cocatalisador com uma basicidade muito baixa (como é o caso do difenil-éter, devido ao efeito de estabilização dos elétrons por ressonância nos anéis aromáticos), o carbocátion pode sofrer isomerização para o interior da cadeia. Portanto, o cocatalisador mais adequado precisa apresentar basicidade moderada, sendo usualmente feito o emprego do éter dibutílico e do éter isopropílico para esse fim (SHIMAN; VASILENKO; KOSTJUK, 2013) (SHIMAN; VASILENKO; KOSTJUK, 2016).

Com o intuito de avaliar a influência de outros doadores de elétrons, foram adicionados ao meio de reação o isopropanol, o metanol, o butanol, o CHDMS (CicloHexil- dimetoximetil-silano) e o éter de petróleo, cujas estruturas química são apresentadas na Tabela 22. Observa-se na Figura 103 que o efeito inibitório da adição de cocatalisador foi uma vez mais preponderante a 0 °C, embora a reação conduzida na presença de metanol tenha apresentado incremento de temperatura similar à da reação conduzida na ausência de cocatalisador, mas que as adições de isopropanol e de éter de petróleo resultaram em aumentos das velocidades de reação a 30 °C (Figura 104). O éter de petróleo é constituído basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos C5 e C6, que são inertes para a polimerização catiônica com $AlCl_3$, sendo possível especular que alguma impureza (como a água) possa participar do processo de iniciação por meio da formação da espécie ativa complexada. O mesmo é pode ocorrer com o isopropanol, que pode atuar como doador de elétrons interno e participar da etapa de formação do complexo catalítico.

Tabela 22: Estrutura química dos cocatalisadores utilizados no presente estudo.

Nome	Sigla	Estrutura química
Éter dibutílico	Bu ₂ O	
Éter isopropílico	iPr ₂ O	
Difenil éter	Ph ₂ O	
Tetrahidrofurano	THF	
Éter isoamílico	Am ₂ O	
Isopropanol	iPrOH	
Butanol	C ₄ H ₉ OH	
Metanol	CH ₃ OH	
Éter de petróleo	-	Mistura de hidrocarbonetos principalmente pentano e hexano
CicloHexil-Dimetoxi-metilSilano	CHDMS	

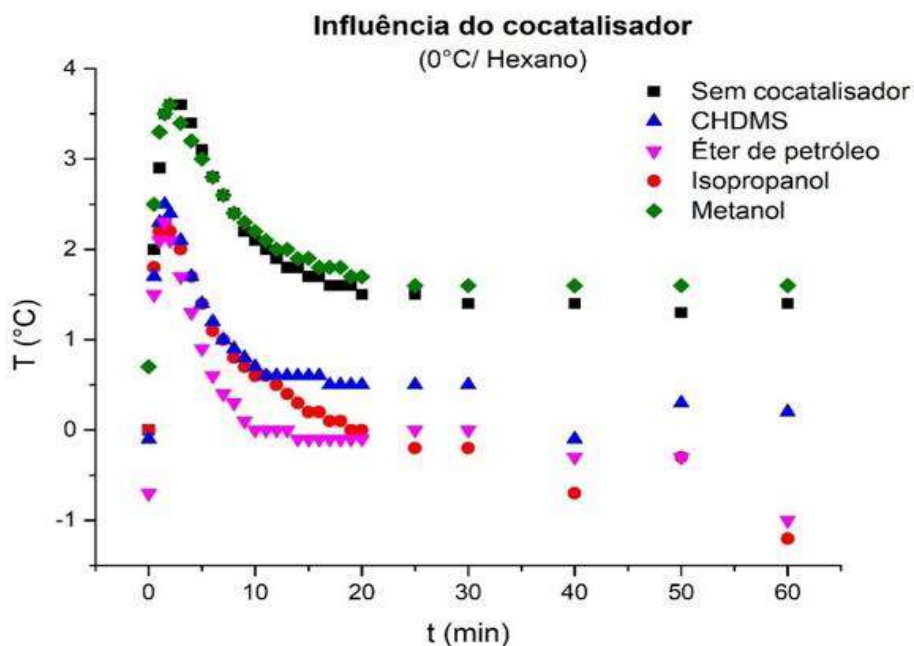


Figura 103: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.

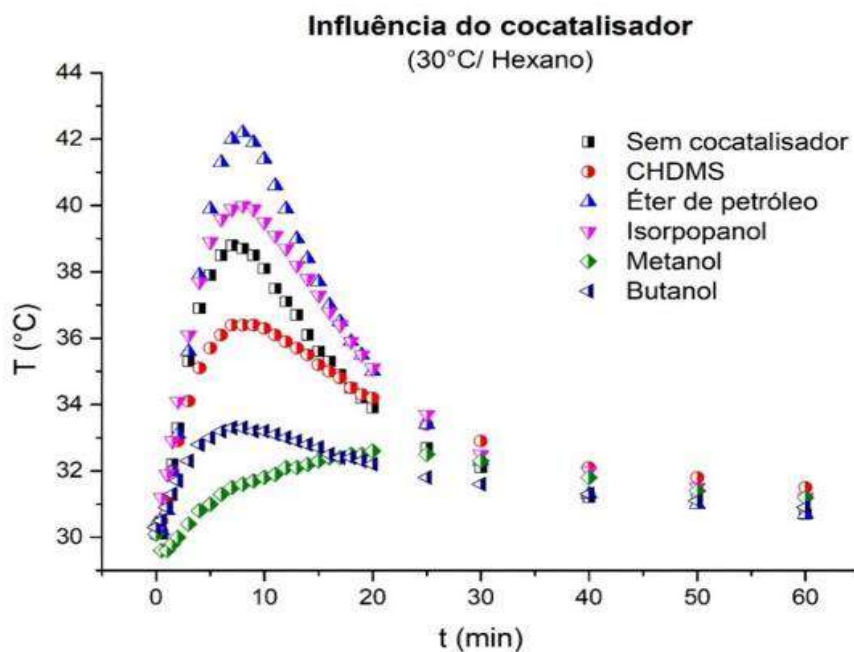


Figura 104: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.

4.5.2. Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão

Os perfis dinâmicos de pressão apresentados nas Figura 105, Figura 106, Figura 107 e Figura 108 mostram a redução da pressão decorrente do consumo de monômero. Essas figuras atestam a influência significativa da adição dos cocatalisadores sobre a atividade do catalisador, como discutido antes.

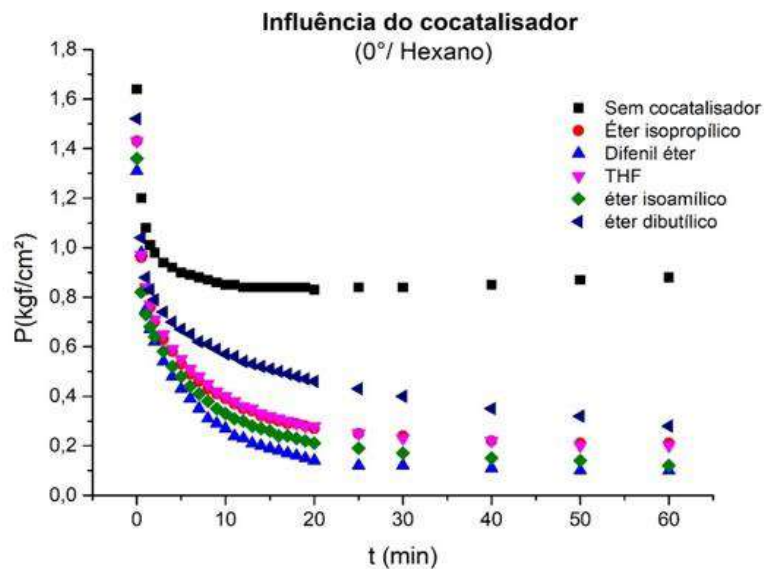


Figura 105: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

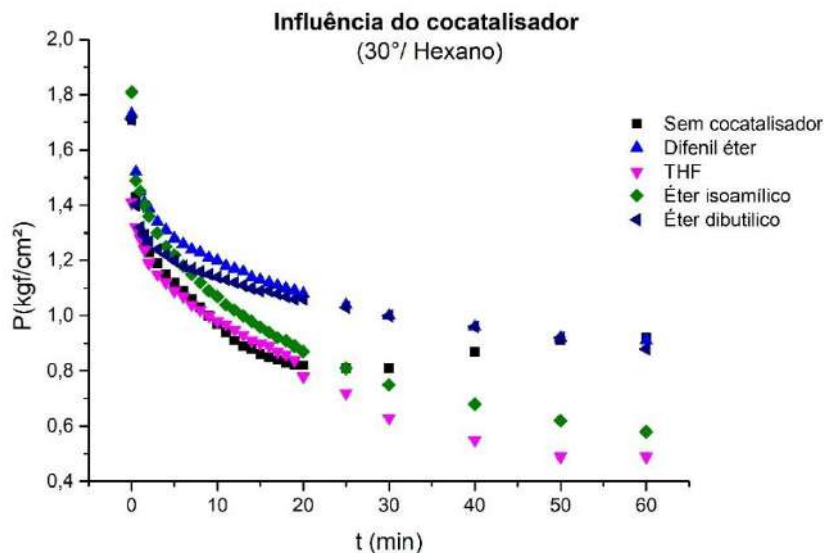


Figura 106: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

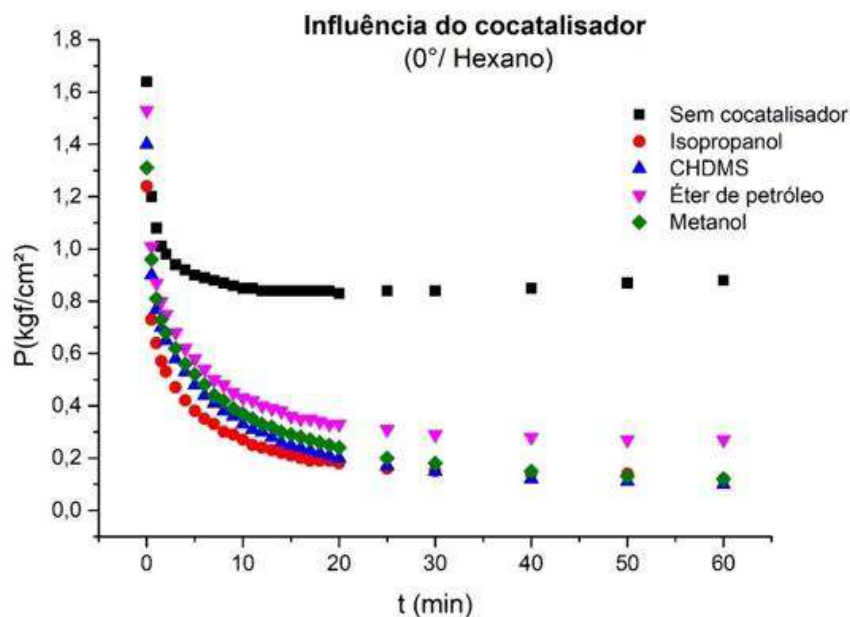


Figura 107: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

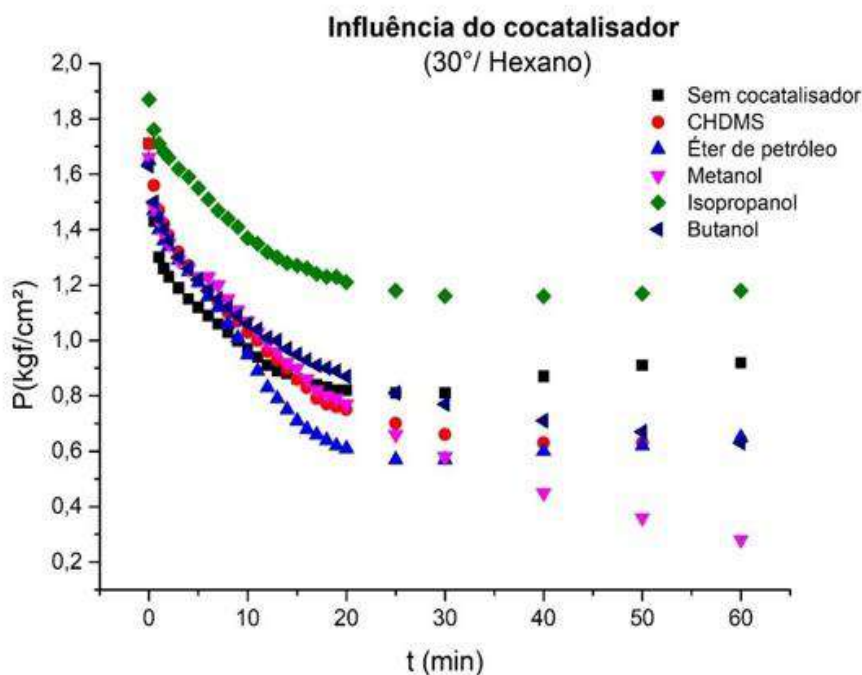


Figura 108: Influência da adição de cocatalisador sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

4.5.3. Influência sobre o rendimento em polímeros

A Figura 109 compara os rendimentos em polímero obtidos com o emprego de diferentes cocatalisadores a 0 e 30 °C, como reportado na Tabela 23, na Tabela 24, na Tabela 25 e na Tabela 26. É possível observar que, para os experimentos realizados a 0 °C (Tabela 23 e Tabela 25), o uso do metanol resultou no maior rendimento em polímero, seguido do difenil éter. O difenil éter, por apresentar basicidade reduzida, decorrente da estabilidade induzida pela ressonância dos elétrons dos anéis aromáticos, não atua nas proximidades do carbocátion em crescimento, reduzindo o efeito estérico e facilitando o consumo de monômero. O metanol, quando adicionado ao meio, pode atuar como doador de elétrons interno (como a água), contribuindo com a formação do complexo catalítico e aumentando a quantidade de espécies ativas presentes no meio. É possível notar ainda que os experimentos realizados a 0 °C com éter isopropílico, CHDMS, éter de petróleo e isopropanol apresentaram rendimentos baixos e menores que 10 %.

Observando os rendimentos em polímero na temperatura de 30 °C (Tabela 24 e Tabela 26) , verifica-se que os rendimentos aumentaram em relação aos experimentos conduzidos a 0 °C. A adição de éter de petróleo e de difenil éter resultou em rendimentos altos quando comparado com os demais cocatalisadores. Esse resultado é decorrente da baixa basicidade do difenil éter, por conta da estabilidade eletrônica dos anéis aromáticos. Já em relação ao éter de petróleo, convém lembrar que este reagente consiste em uma mistura de hidrocarbonetos C5 e C6, inertes para a polimerização catiônica, de maneira que a adição de éter de petróleo de fato não deveria interferir na polimerização. A reação conduzida com éter dibutílico a 30 °C resultou no menor rendimento em polímero nessa temperatura.

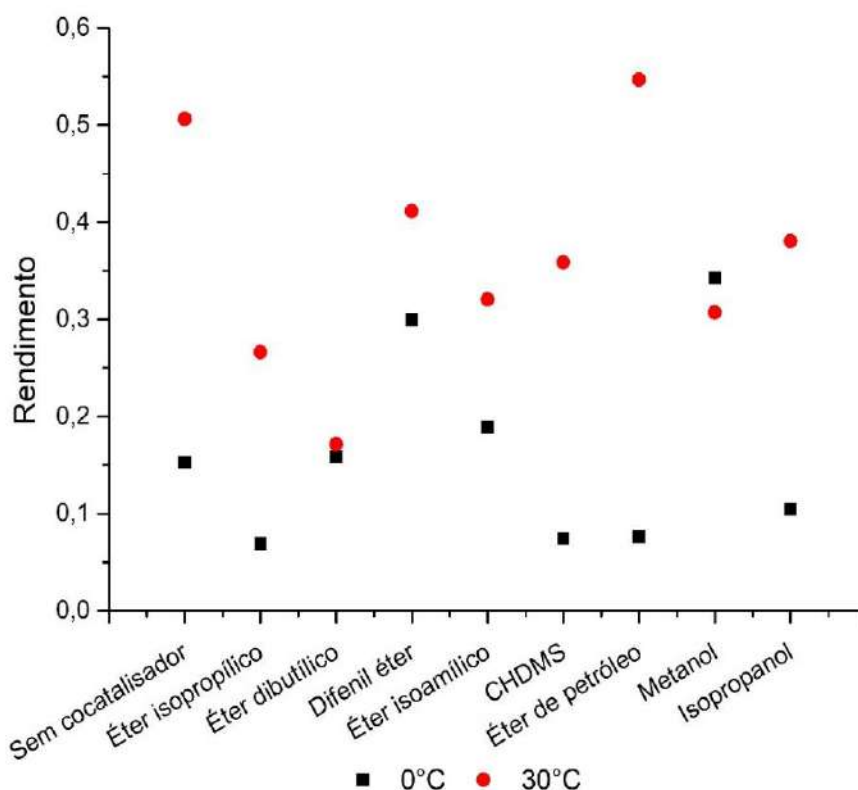


Figura 109: Influência da adição de cocatalisador sobre o rendimento em polímero nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tabela 23: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo dos cocatalisadores: Éteres; Temperatura: 0°C					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722.4	2835.7	1.6
-	HRPIB padrão	-	2115.0	2769.0	1.3
EXP-15	Sem cocatalisador	15.2%	2685.4	9517.9	3.5
EXP-23	Éter isopropílico	6.9%	1430.5	4911.7	3.4
EXP-19	Éter dibutílico	15.8%	1370.5	11723.5	8.6
EXP-32	Difenil éter	30.0%	2702.7	11135.4	4.1
EXP-33	Éter isoamílico	18.9%	2161.5	9497.4	4.4

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização: 60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano ,
 *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 24: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo dos cocatalisadores: Éteres; Temperatura: 30°C					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-18	Sem cocatalisador	50,6%	718,5	2091,7	2,9
EXP-26	Éter isopropílico	26,6%	764,3	1824,4	2,4
EXP-22	Éter dibutílico	17,1%	967,2	3146,9	3,3
EXP-38	Difenil éter	41,1%	905,2	2734,6	3,0
EXP-39	THF	26,5%	771,8	2113,9	2,7
EXP-40	Éter isoamílico	32,1%	764,3	1824,4	2

Temperatura: 30°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 25: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo dos cocatalisadores: Álcoois e silano; Temperatura: 0°C					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	Sem cocatalisador	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-34	CHDMS	7,4%	2466,1	8992,3	
EXP-35	Éter de petróleo	7,6%	3278,4	13670,9	4,2
EXP-36	Metanol	34,3%	2408,4	10472,1	4,3
EXP-37	Isopropanol	10,4%	1319,1	8054,1	6,1

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.5.1. Influência sobre as distribuições de massas molares

A Figura 110 e a Figura 111 comparam as massas molares médias dos produtos finais obtidos por meio do emprego de diferentes cocatalisadores a 0 e 30 °C, enquanto as distribuições de massas molares são reportadas nas Figura 112 a Figura 115. Na Figura 110 vê-se claramente a influência da temperatura de reação sobre as massas molares médias, sendo que os maiores valores de massas molares médias foram observados na temperatura mais baixa (0 °C). Por outro lado, a 0 °C o uso dos cocatalisadores promoveu variabilidade significativa das massas molares médias, enquanto a 30 °C o uso dos

cocatalisadores causou menor variabilidade nos valores das massas molares médias numéricas. O uso de éter de petróleo e de difenil éter resultou nos maiores valores de massas molares médias, assim como no caso do polímero sintetizado na ausência de cocatalisador a 0 °C. Como estas espécies não atuam como doadores de elétrons, o carbocátion em crescimento não é estabilizado por uma espécie doadora de elétrons, encontrando-se livre para propagar e aumentar de tamanho. O uso do éter isopropílico, do éter dibutílico e do isopropanol resultou nos menores valores de massas molares médias numéricas dentre os polímeros sintetizados a 0 °C.

Tabela 26: Influência da adição de cocatalisador sobre os rendimentos em polímero e massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo dos cocatalisadores: Álcoois e silano; Temperatura: 30°C					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-18	Sem cocatalisador	50,6%	718,5	2091,7	2,9
EXP-41	CHDMS	35,9%	789,7	1755,1	2,2
EXP-42	Éter de petróleo	54,7%	748,1	1860,5	2,5
EXP-58	Metanol	30,7%	787,2	2311,1	2,9
EXP-43	Isopropanol	38,1%	738,8	1791,2	2,4

Temperatura: 30°C, tempo de polimerização: 60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

A Figura 111 apresenta os valores dos índices de polidispersão dos polímeros produzidos. O índice de polidispersão também é influenciado significativamente pela temperatura. Na temperatura mais alta (30 °C), os índices de polidispersão de todos os polímeros sintetizados apresentaram valores abaixo de 4,0. Já a 0 °C, os menores valores de polidispersão alcançados foram iguais a 3,4 e 3,5 para o polímero sintetizado com éter isopropílico e sem cocatalisador, respectivamente. Enquanto isso, os maiores valores de polidispersão foram iguais a 8,6 e 6,1, decorrentes da síntese com o éter dibutílico e isopropanol respectivamente. Além disso, na temperatura mais alta (30 °C), o índice de polidispersão da amostra preparada sem cocatalisador foi inferior ao da maioria das amostras sintetizadas com o emprego dos demais cocatalisadores. Isso ocorre porque os cocatalisadores atuam nas proximidades do carbocátion, facilitando a ocorrência de reações de transferência de cadeia. Portanto, pode-se inferir que os índices de polidispersão sejam fortemente influenciados por reações de transferência de cadeia,

cujas taxas podem variar com as mudanças de concentração de monômero e temperatura ao longo da reação, além de serem favorecidas nas temperaturas mais altas.

Os altos valores de índice de polidispersão reportados anteriormente, principalmente para os polímeros sintetizados a temperatura inicial de polimerização de 0 °C, estão atrelados a multimodalidade da distribuição de massa molar reportadas nas Figura 112 e Figura 114. No geral, o emprego de éteres tende a deslocar a distribuição de massa molar para região de menor massa molar, com exceção o difenil éter. Já os demais cocatalisadores, tais como CHDMS, éter de petróleo e metanol promoveram o deslocamento da distribuição de massa molar para região de maior massa molar. Não foi observado este mesmo comportamento com os polímeros sintetizados a 30 °C, como reportado nas Figura 113 e Figura 115. As Figura 113 e Figura 115 apresenta a distribuição de massa molar mais uniforme e com menor dispersividade, tanto por meio do emprego de éteres, álcoois ou silano.

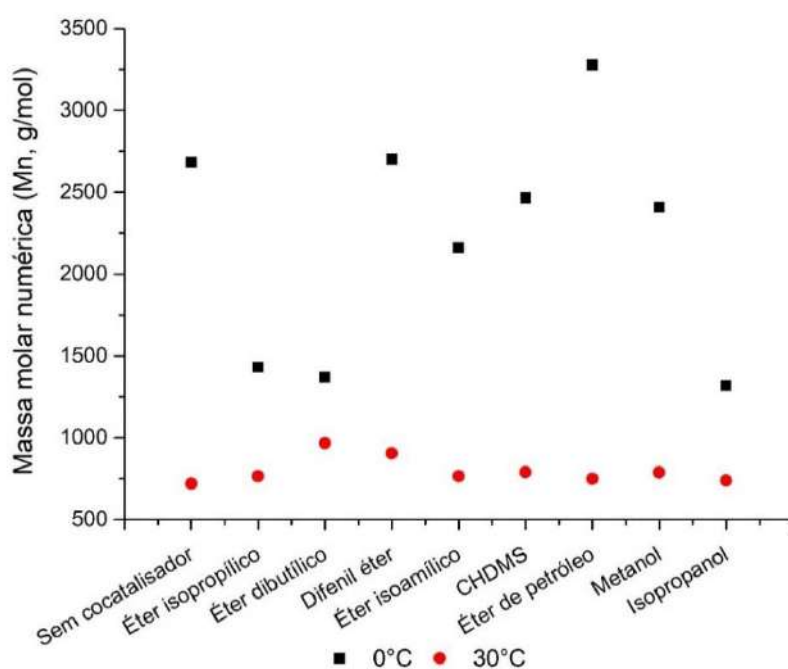


Figura 110: Influência da adição de cocatalisador sobre as massas molares médias numéricas dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

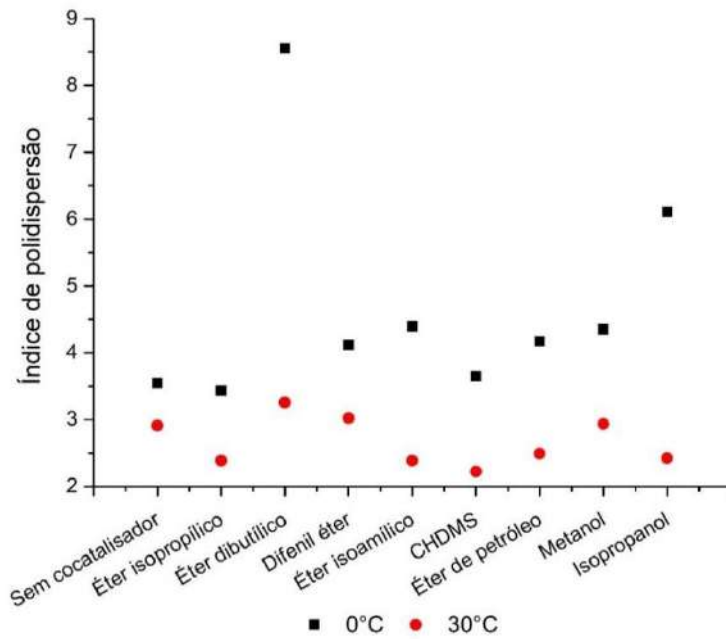


Figura 111. Influência da adição de cocatalisador sobre os índices de polidispersão dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

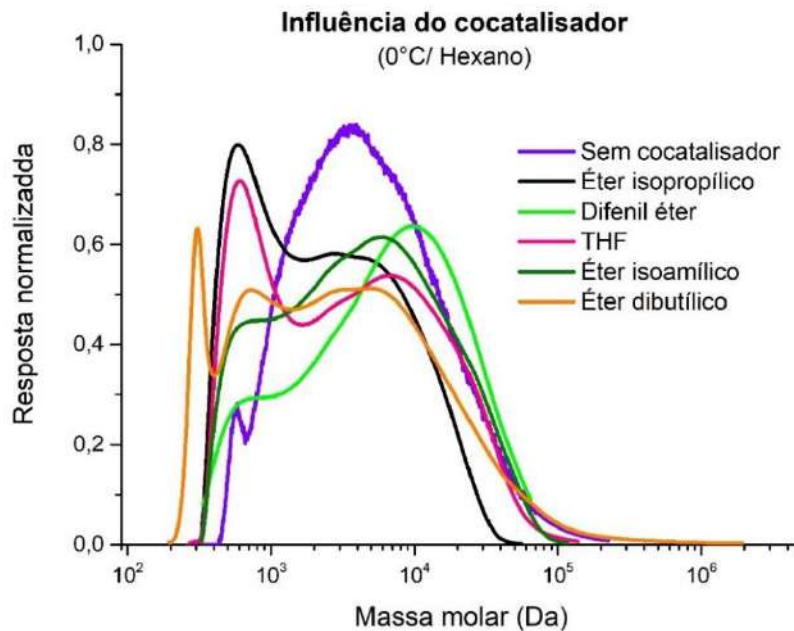


Figura 112: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

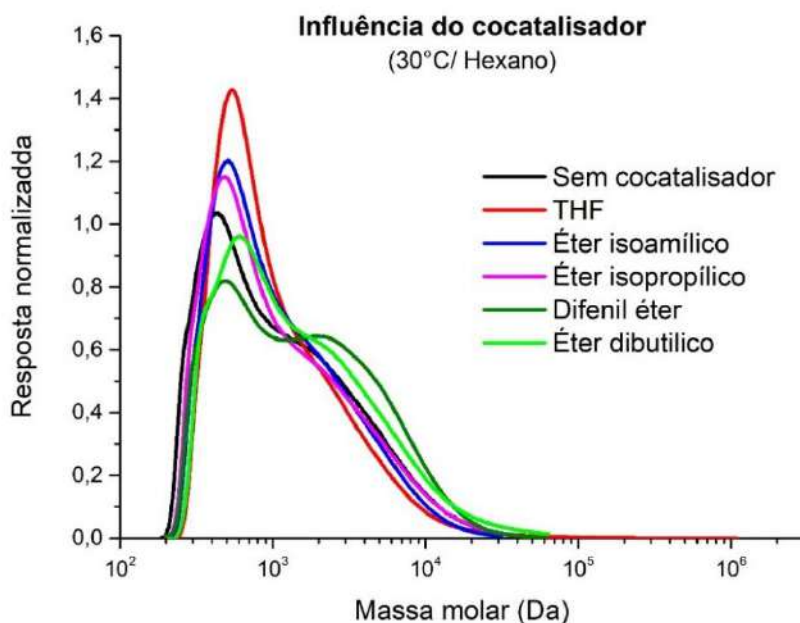


Figura 113: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

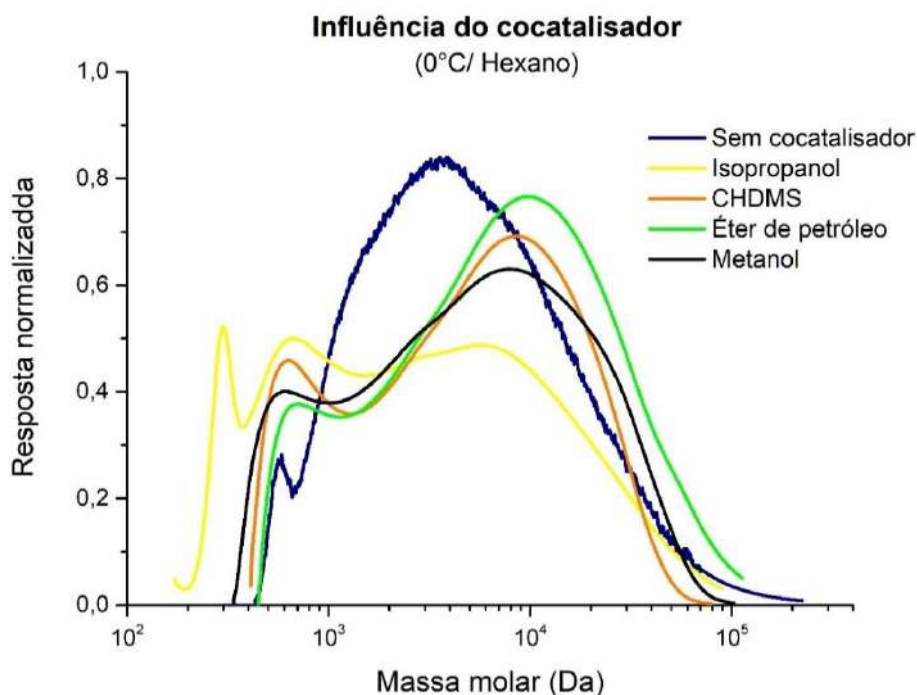


Figura 114: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

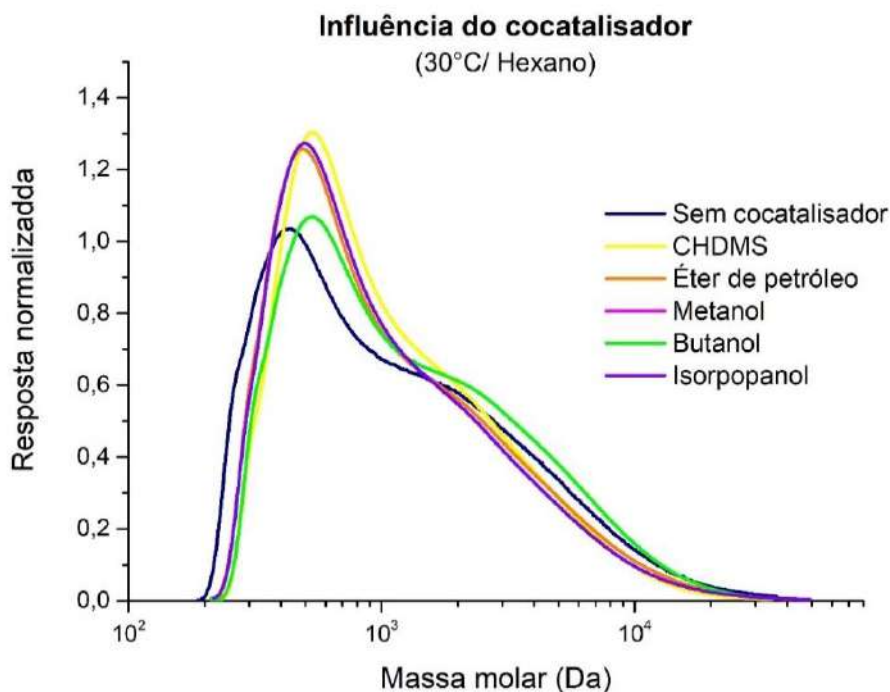


Figura 115: Influência da adição de cocatalisador sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μ L de cocatalisador.

4.5.2. Influência sobre os teores de grupamento vinílico

A Figura 116 permite avaliar a influência do tipo de cocatalisador sobre os teores de vinílico terminais nas polimerizações conduzidas nas temperaturas iniciais de 0 e 30 °C, conforme mostrado na Tabela 27 a Tabela 30. A Figura 117 e Figura 118 mostram a influência do cocatalisador sobre os teores de vinílico avaliador por meio da técnica de FTIR (Capítulo VI - Figura 164, Figura 165, Figura 166 e Figura 167) nas temperaturas iniciais de polimerização de 0 °C e 30 °C.

Analisando a Figura 116, observa-se que o aumento da temperatura promoveu a redução da razão das áreas A/B, tornando conveniente analisar os efeitos dos cocatalisadores a uma mesma temperatura inicial de reação. Pode-se observar na Figura 116 e na Figura 117 que a adição do difenil éter resultou no maior valor de razão A/B para a síntese a 0 °C, enquanto a adição do éter isopropílico, éter dibutílico e do CHDMS resultou nos menores valores da razão A/B, sugerindo que estes componentes contribuem para o aumento do teor de grupamentos vinílicos do polímero formado. Como mencionado na Seção 4.5, a basicidade da espécie doadora de elétrons apresenta um papel

importante na formação de insaturação vinílica terminal. Quanto menor a basicidade, menor a capacidade de estabilização da espécie catiônica em crescimento, no entanto cocatalisadores com basicidade muito alta (por exemplo: piridina) não influenciam o teor vinílico, mas reduz significativamente a taxa de propagação, refletindo conseqüentemente no rendimento. Já doadores de elétron com basicidade muito baixa, como é o caso do difenil éter ($pK_a = -6,54$), não promove o aumento do teor vinílico, como também, não interfere nas taxas de propagação da cadeia (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010). Dessa maneira, a literatura sugere, normalmente, o emprego de doadores de elétron com basicidade moderada, como é o caso do éter dibutílico ($pK_a = -3,59$) (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010). ou ainda o emprego de bases fortes altamente impedidas (SIMISON et al., 2006)

Tabela 27: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo de cocatalisador: Éteres; Temperatura: 0°C							
Pico	C-PIB	HR-PIB	EXP-15 Sem cocatalisador	EXP-23 Éter isopropílico	EXP-19 Éter dibutílico	EXP-32 Difenil éter	EXP-33 Éter isoamílico
A	- 8.009,60	- 9.653,61	-9.802,50	-8.836,51	-10.626,12	-10.633,22	-12.103,15
B	-18,99	-210,73	-4,79	-18,87	-21,07	-1,35	-6,19
A/B	421,83	45,81	2.047,50	468,28	504,41	7.892,83	1.953,77

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização: 60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 28: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo de cocatalisador: Éteres; Temperatura: 30°C								
Pico	C-PIB	HR-PIB	EXP-18 Sem cocatalisador	EXP-26 Éter isopropílico	EXP-22 Éter dibutílico	EXP-38 Difenil éter	EXP-39 THF	EXP-40 Éter isoamílico
A	- 8.009,60	- 9.653,61	-10.847,38	-5.279,25	- 11.626,88	- 11.836,43	- 11.911,39	- 11.602,51
B	-18,99	-210,73	-80,98	-26,18	-76,81	-94,03	-89,92	-57,54
A/B	421,83	45,81	133,94	201,63	151,38	125,88	132,46	201,63

Temperatura: 30°C, tempo de polimerização: 60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 29: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo de cocatalisador: Álcoois e silano; Temperatura: 0°C							
Pico	C-PIB	HR-PIB	EXP-15 Sem cocatalisador	EXP-34 CHDMS	EXP-35 Éter de petróleo	EXP-36 Metanol	EXP-37 Isopropanol
A	-	-	-9.802,50	-6.027,13	-12.277,32	-9.224,53	-9.714,15
B	-18,99	-210,73	-4,79	-21,05	-4,33	-3,96	-9,13
A/B	421,83	45,81	2.047,50	286,38	2.834,72	2.330,74	1.063,92

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 30: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Tipo de c°Catalisador: Álcoois e silano; Temperatura: 30°C							
Pico	C-PIB	HR-PIB	EXP-18 Sem cocatalisador	EXP-41 CHDMS	EXP-42 Éter de petróleo	EXP-58 Metanol	EXP-43 Isopropanol
A	-8.009,60	-9.653,61	-10.847,38	-11.648,14	-8.774,84	-6.574,00	-10.909,36
B	-18,99	-210,73	-80,98	-81,85	-58,53	-21,63	-82,55
A/B	421,83	45,81	133,94	142,31	149,92	303,93	132,15

Temperatura: 30°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

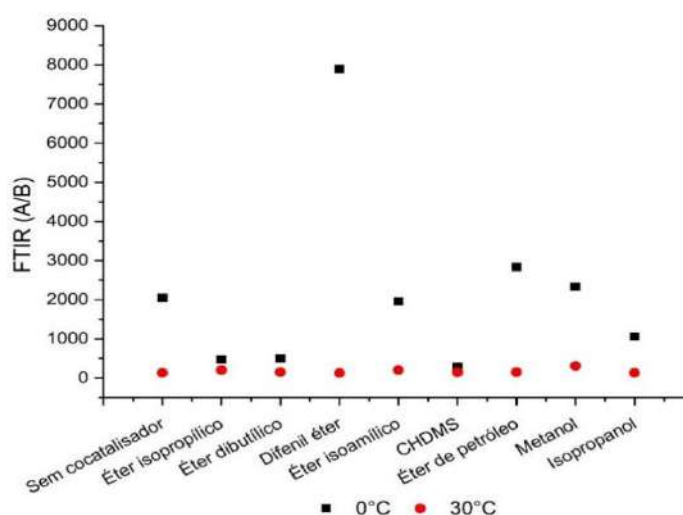


Figura 116: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

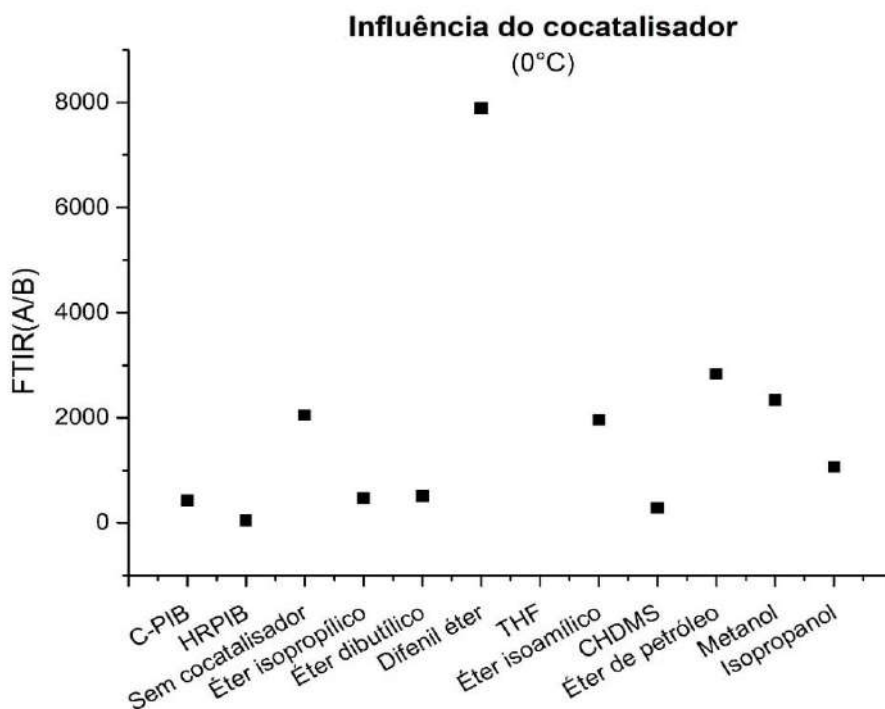


Figura 117: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

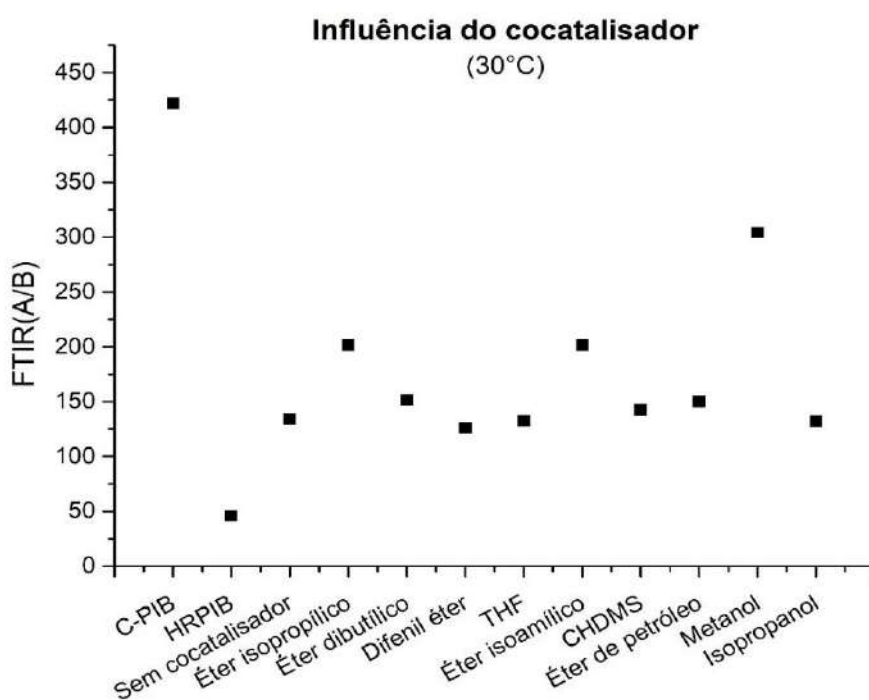


Figura 118: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 30 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador.

Os resultados obtidos com auxílio da metodologia proposta por UMMADISSETTY et al. (2011), discutida na Seção 3.5.4, sugerem que todos os polímeros sintetizados com cloreto de alumínio em hexano a 0 °C e com o emprego de 25 µL de cocatalisador não apresentaram variações significativas dos teores de vinílicos, como mostrado na Tabela 31, na Tabela 32 e no Capítulo VI- Figura 185 a Figura 191. Por outro lado, pode-se notar que a formação do arranjo do tipo PIB-clorado é fortemente favorecida nestes sistemas.

Para que fosse possível identificar a presença marcante de cloro no poli(isobutileno), foi realizado uma análise de cloro do C- PIB padrão em triplicata no equipamento *aj-analyzer multi* EA 5000. Como pode ser observado na Figura 119, o teor de cloro médio obtido foi 60,25 mg/Kg (60,25 ppm. Sabendo que a quantidade média de água presente no meio reacional é em torno de 30-100ppm, tem-se que a quantidade de espécies passível de iniciação é também em torno de 30-100ppm. Dessa maneira, o valor de 60,25 ppm corresponde a um valor relativamente alto de teor de cloro presente na amostra de C-PIB, considerando que a inserção de cloro será mais comum na terminação da cadeia polimérica, como apresentado no Item 2.3.1(Figura 20).

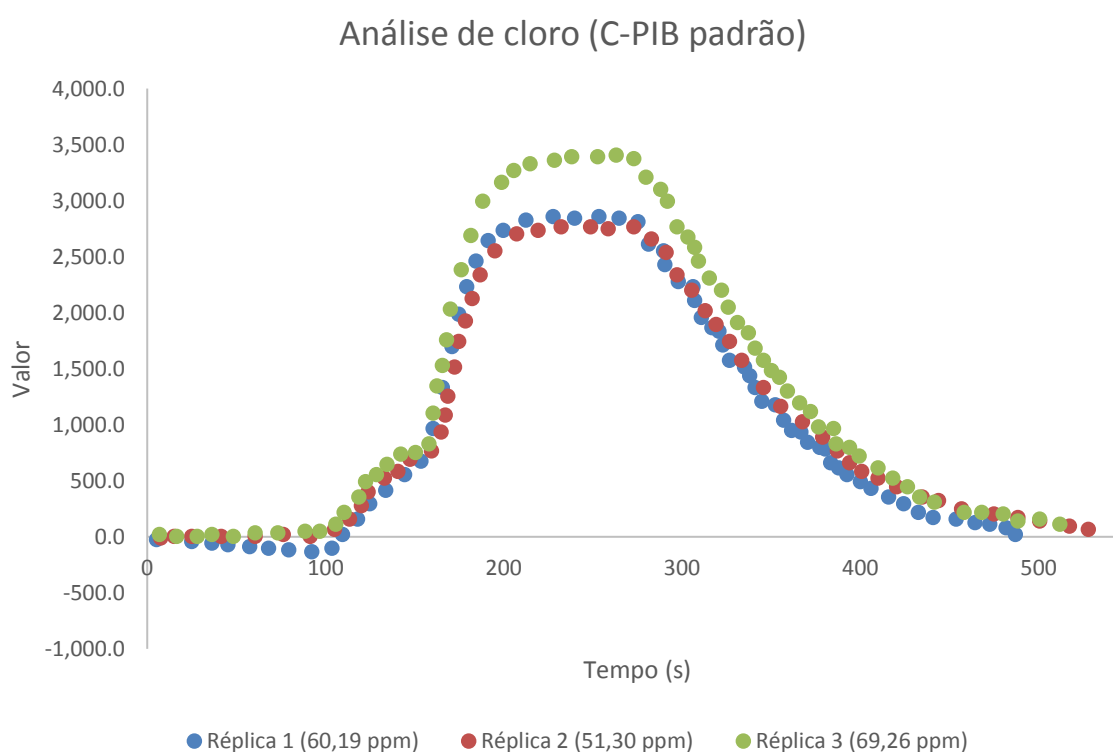


Figura 119: Análise de cloro do C-PIB padrão no equipamento *aj-analyzer multi* EA 5000.

Tabela 31: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de

adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador, usando dados

Influência do tipo de cocatalisador (0°C)							
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15	EXP-23	EXP-19	EXP-32	EXP-33
			Sem cocatalisador	Éter isopropílico	Éter dibutílico	Difenil éter	Éter isoamílico
APIB-exo(4.64ppm)	78,40	267,99	7,41	43,84	6,03	23,51	965,88
APIB-endo(5.15ppm)	126,30	26,46	35,80	116,63	7,66	71,61	3810,82
A(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	380,71	1060,77	324,33	890,46	36109,83
A(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	7,09	45,06	8,25	1265,75	1409,99
APIB-Cl	1377,87	0,00	366,53	970,64	307,83	0,00	33289,84
APIB-acoplado	21,69	52,51	-0,32	1,23	2,22	1242,24	444,11
PIB-exo (%)	8,56	77,24	3,28	6,77	3,55	1,76	4,42
PIB-clorado (%)	75,27	0,00	81,04	75,01	90,63	0,00	76,12

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 32: Influência da adição de cocatalisador sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de cocatalisador, usando dados de RMN.

Influência do tipo de cocatalisador (0°C)							
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15	EXP-34	EXP-35	EXP-36	EXP-37
			Sem cocatalisador	CHDMS	Éter de petróleo	Metanol	Isopropanol
APIB-exo(4.64ppm)	78,40	267,99	7,41	181,13	15,00	224,91	57,23
APIB-endo(5.15ppm)	126,30	26,46	35,80	1579,01	69,15	1215,95	218,63
A(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	380,71	46324,87	721,94	5747,53	2514,82
A(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	7,09	329,56	36,26	103,22	156,91
APIB-Cl	1377,87	0,00	365,88	45665,75	649,42	5297,72	2201,01
APIB-acoplado	21,69	52,51	0,00	148,43	21,26	0,00	99,68
PIB-exo (%)	8,56	77,24	3,28	0,73	3,49	5,50	3,88
PIB-clorado (%)	75,27	0,00	81,04	92,29	75,49	67,74	74,56

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, solvente Hexano , *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

A correlação dos dados da razão das áreas A/B da Tabela 27 e Tabela 29 com o teor vinílico da Tabela 31 e Tabela 32, temos que a correlação é de -0,30 (Figura 201). Esse resultado sugere que há uma fraca correlação negativa entre os dados.

4.5.1. Conclusões parciais

A introdução de cocatalisadores na alimentação provocou mudanças nos perfis dinâmicos de temperatura, nos perfis dinâmicos de pressão, nos rendimentos em polímero e nas massas molares médias dos produtos finais, indicando que cada catalisador afeta o mecanismo de reação de forma distinta. Em particular, foi discutido que o efeito de estabilização do carbocátion depende da basicidade do doador de elétrons (cocatalisador) introduzido. Se o cocatalisador utilizado apresentar uma basicidade muito elevada, ele pode reagir com o carbocátion e interromper o crescimento da cadeia. Por outro lado, quando não existe o emprego do cocatalisador ou quando se introduz no sistema cocatalisador com uma basicidade muito baixa (como é o caso do difenil éter, devido à estabilização dos elétrons por ressonância nos anéis aromáticos), o carbocátion pode sofrer isomerização. Portanto, os cocatalisadores mais adequados precisam apresentar basicidade moderada, como é o caso do éter isopropílico, éter dibutílico e éter isoamílico. Em particular, o uso de éter de petróleo e de difenil éter resultou em produtos com maiores valores de massas molares médias numéricas, como no caso do polímero sintetizado na ausência de cocatalisador.

Os dados de FTIR mostraram que o aumento do teor vinílicos é favorecido com o aumento da temperatura. Nas reações conduzidas a 0 °C, a adição do éter isopropílico, do éter dibutílico e do CHDMS resultaram em produtos com menores valores da razão A/B, sugerindo que estes componentes contribuem para o aumento do teor vinílico. No entanto, os resultados de RMN sugerem que todos os polímeros sintetizados com cloreto de alumínio em hexano a 0 °C com o emprego de 25 µL de cocatalisador apresentaram baixos teores de vinílicos, de maneira que o emprego de cocatalisadores não foi suficiente para permitir a produção de HR-PIB nas condições avaliadas de reação. No entanto, isso pode ser decorrente do baixo teor de cocatalisador introduzido no sistema. Para que fosse possível melhor observar a influência do cocatalisador seria preciso o emprego de maiores quantidades de cocatalisador (DIMITROV; EMERT; FAUST, 2012b). Em termos geral, os cocatalisadores que mais se mostraram promissores neste estudo, em termos de rendimento, dispersividade e teor vinílico são o éter dibutílico e o éter isoamílico.

4.6. Influência da adição de água

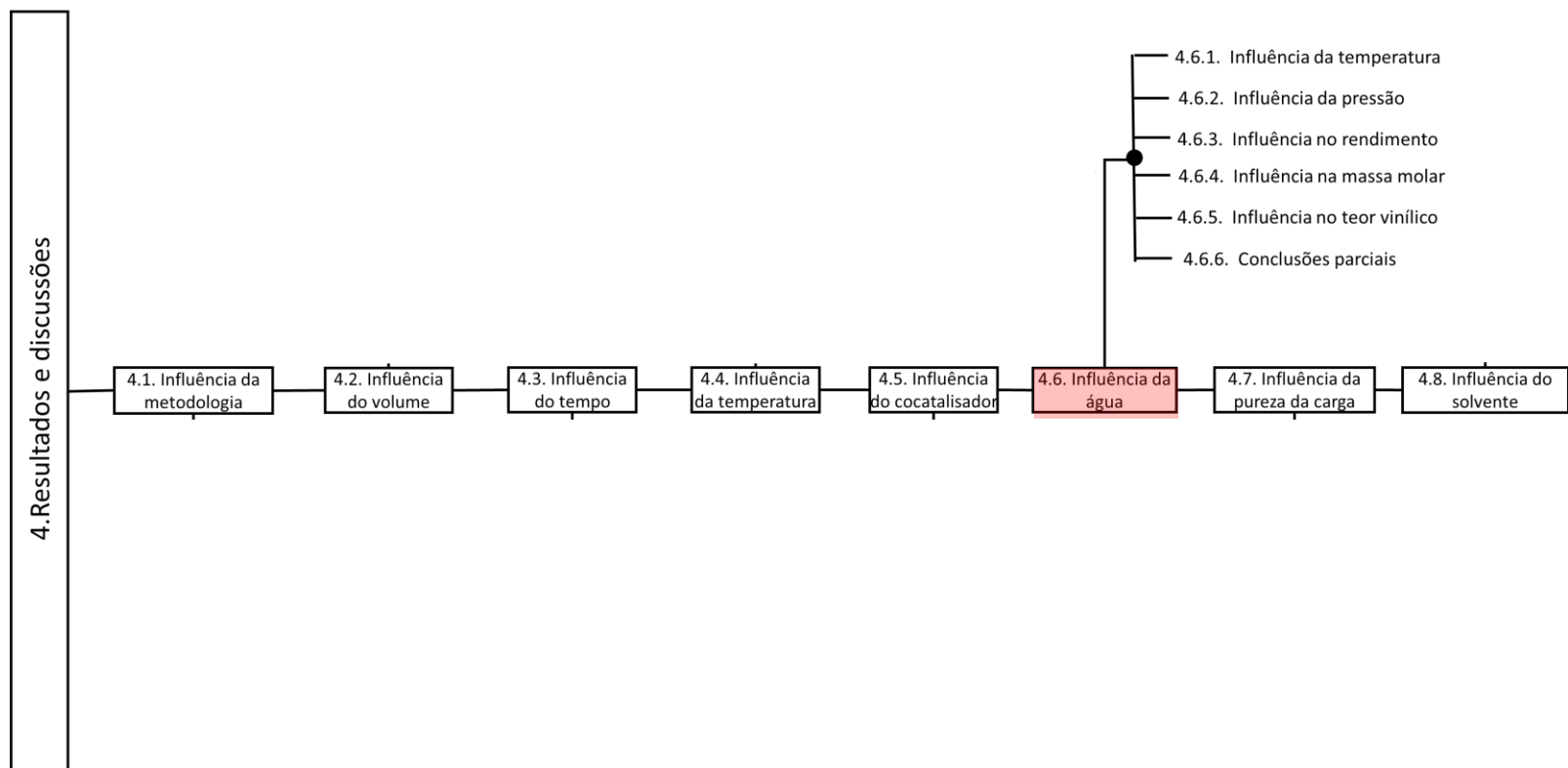


Figura 120. Representação esquemática dos estudos relacionados à adição de água no meio reacional

O estudo da influência dos teores de água presentes no meio reacional é relevante, já que a água pode atuar como doador de elétrons interno (promovendo a formação do complexo catalítico) ou como um inibidor de reação, a depender da concentração no meio (ODIAN, 2004). Portanto, a presença de água no meio reacional, de forma indireta (sem a adição de água no meio, considerando apenas o teor de água presente no solvente como contaminante) ou de forma direta (por meio da adição de água), é muito importante para a garantia da iniciação da polimerização. Por isso, nessa seção foram estudados os comportamentos da temperatura, pressão, rendimento em polímero, distribuição de massas molares e teores de grupos vinílicos terminais, quando foram feitas as adições de 1,5 µL de água (+/- 15 ppm) e 2,5 µL de água (+/- 25ppm) no sistema. As reações foram realizadas nas temperaturas iniciais de 0 °C e 20 °C, durante 60 min, em 100 mL de n-hexano, na ausência ou na presença de 25 µL de cocatalisadores. Os cocatalisadores empregados foram o éter isopropílico e o éter dibutílico.

4.6.1. Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura

A Figura 121 e a Figura 122 mostram perfis dinâmicos de temperatura obtidos a 0 °C com 1,5 µL de água, enquanto a Figura 123 e a Figura 124 mostram perfis dinâmicos de temperatura obtidos a 20 °C com 2,5 µL de água. Observa-se que a adição de 1,5 µL de água resultou em maiores incrementos de temperatura, mostrando que o efeito inibitório domina em concentrações de água superiores a 15 ppm.

Na Figura 123, o perfil dinâmico de temperaturas obtido com o emprego de 2,5 µL de água e 25 µL de éter isopropílico apresentou dois picos de temperatura. Estes resultados sugerem a presença de complexos catalíticos com reatividades diferentes, decorrentes da solubilização tardia de mais catalisador. Na Figura 123 e na Figura 124 nota-se uma troca térmica mais lenta com o sistema de resfriamento do reator, decorrente da possível continuidade de propagação da cadeia polimeroca. Como discutido anteriormente, o perfil dinâmico de temperatura irá estabelecer uma relação entre a energia liberada proveniente da propagação da cadeia polimérica e a remoção de calor por conta do fluido de resfriamento na camisa do reator. Além disso, a Figura 123 e a Figura 124 sugerem que, na presença de éter isopropílico e CHDMS, o aumento do teor de água para 2,5 µL contribuiu para o aumento do incremento de temperatura, indicando um aumento na quantidade de espécies iniciadas.

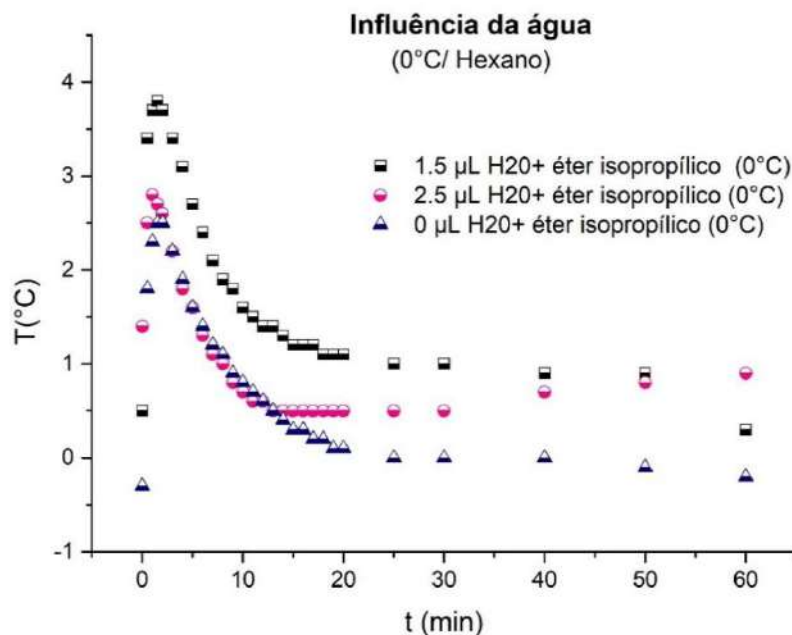


Figura 121: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μL de iPr₂O.

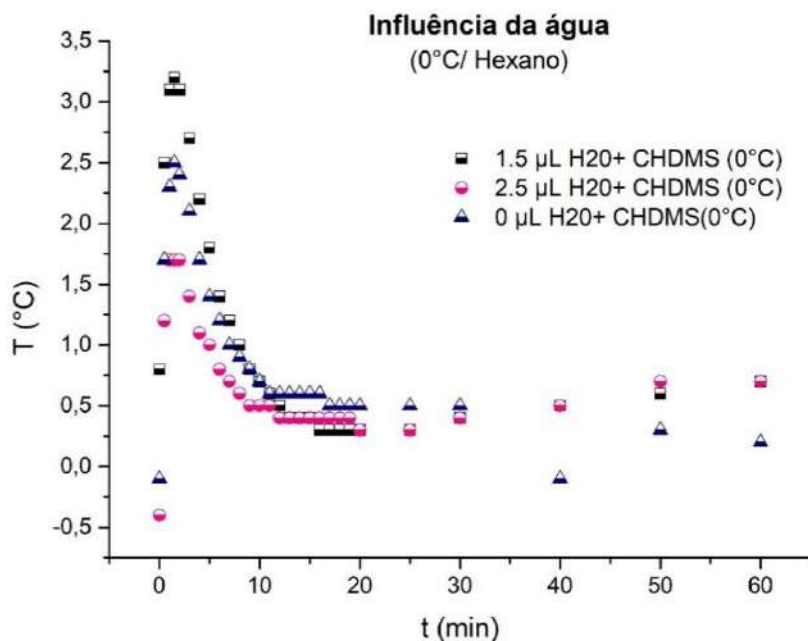


Figura 122: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μL de CHDMS.

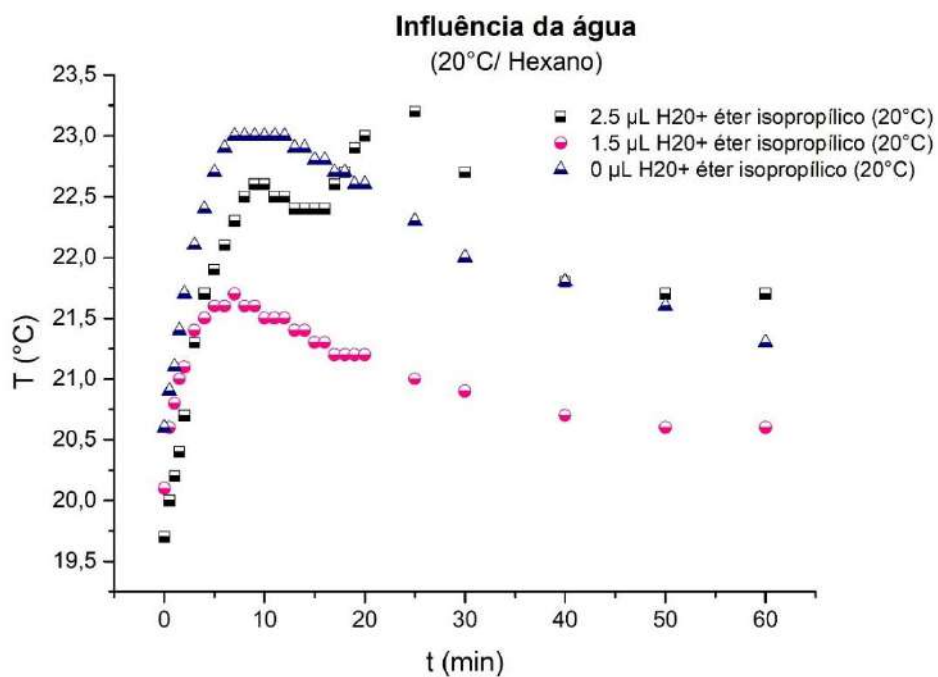


Figura 123: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.

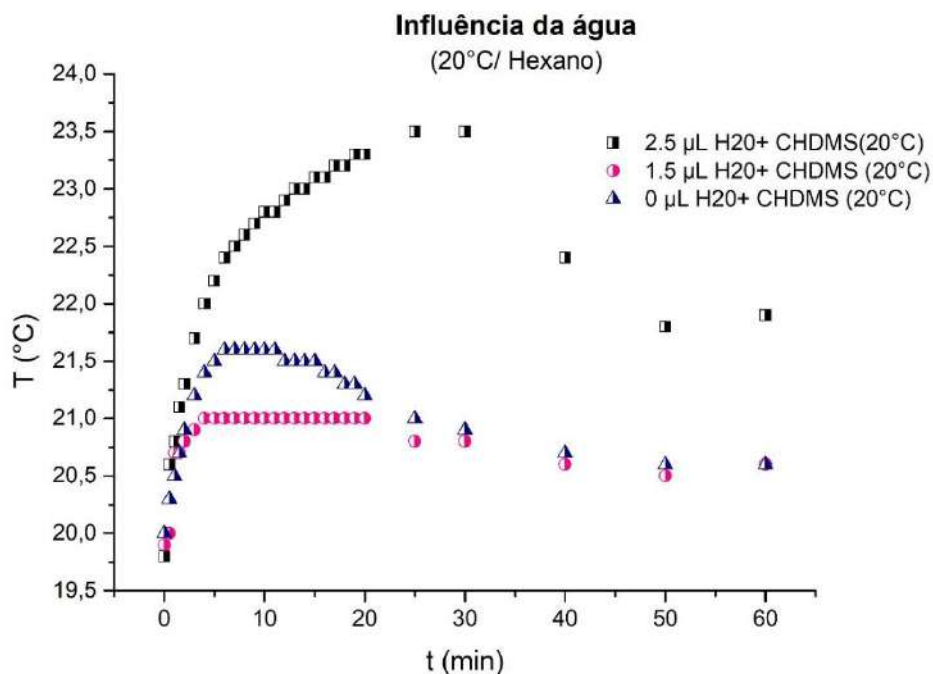


Figura 124: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

4.6.2. Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão

A Figura 125 e a Figura 126 não sugerem variabilidade significativa dos perfis dinâmicos de pressão como função dos teores de água no meio em reações conduzidas a 0 °C na presença de 25 µL de éter isopropílico ou de CHDMS. A 20 °C, no entanto, as mudanças foram mais significativas. Pode ser observado na Figura 127 (éter isopropílico) que a adição de água no meio reacional contribuiu para uma redução mais expressiva no perfil de pressão, sugerindo maiores taxas de reação. De maneira similar, a Figura 128 (CHDMS) sugere que a queda de pressão foi mais acentuada na presença de maior quantidade de água.

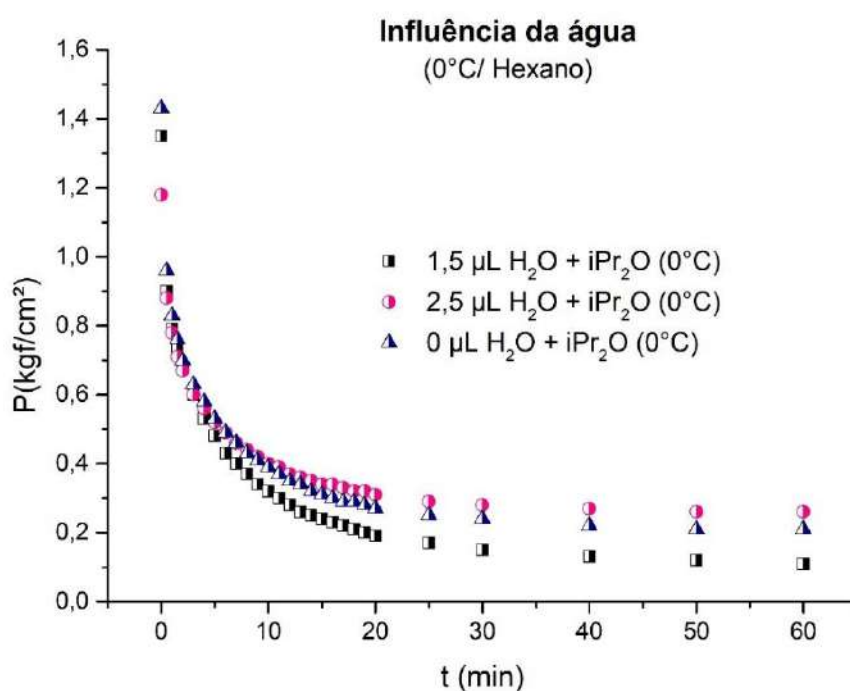


Figura 125: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

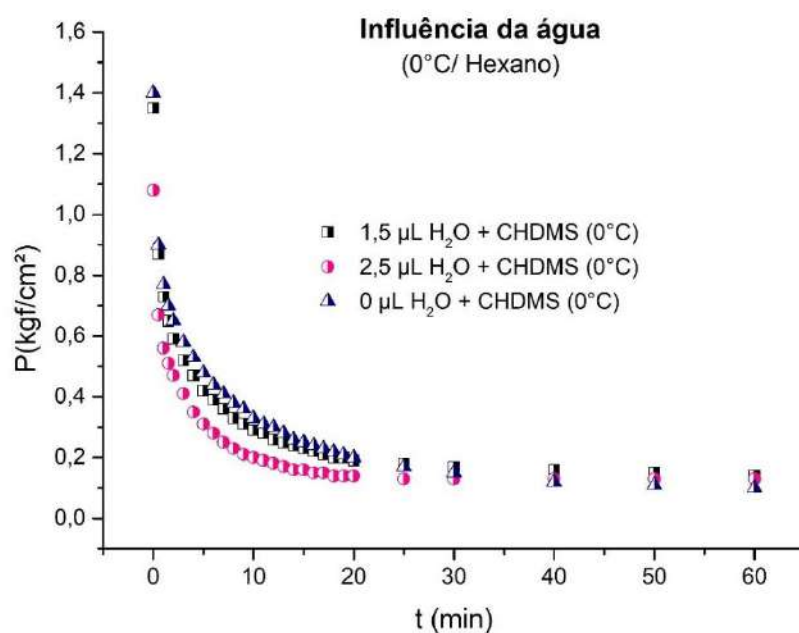


Figura 126: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μL de CHDMS.

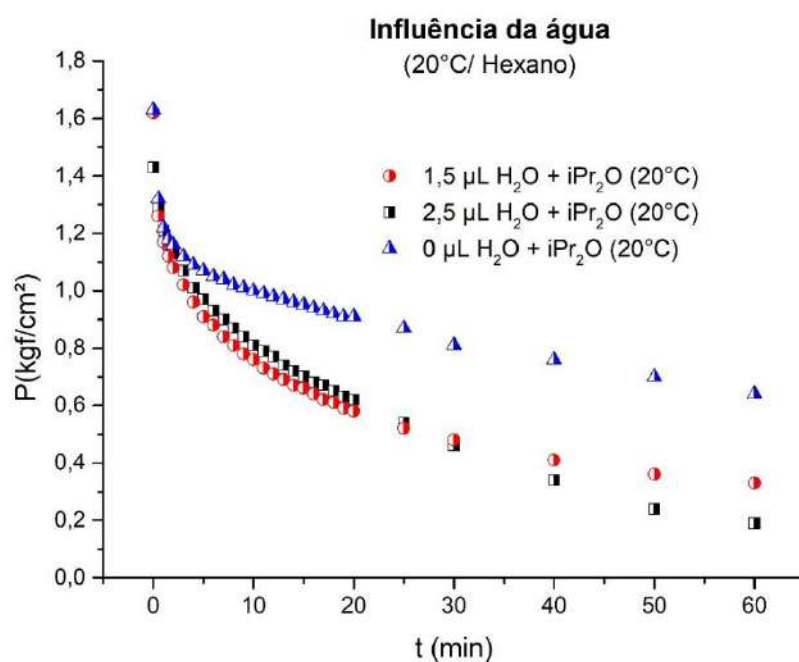


Figura 127: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 μL de iPr₂O.

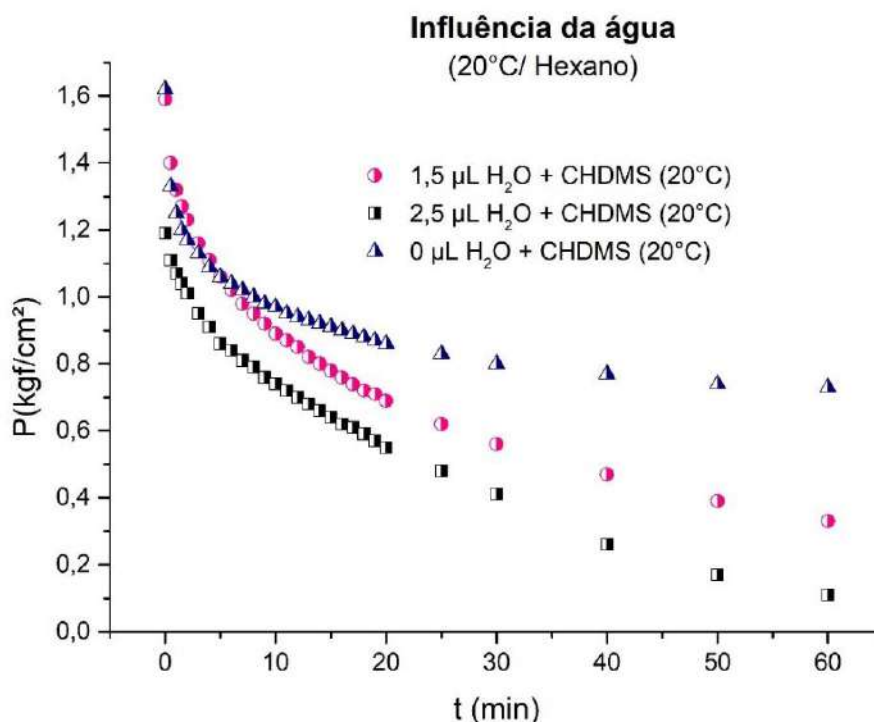


Figura 128: Influência da adição de água sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

4.6.3. Influência sobre o rendimento em rendimento

A Figura 129 e as Tabela 33 a Tabela 36 mostram os rendimentos em polímero na reações conduzidas na presença de éter isopropílico e CHDMS e de diferentes quantidades de água, nas temperaturas iniciais de polymerização de 0 °C e 20 °C. Inicialmente, pode-se observar que a 0 °C a introdução de cocatalisador (éter isopropílico ou CHDMS) e de água reduzem os rendimentos em polímero. Contudo, a 20 °C os efeitos foram diferentes. Nesse caso, a introdução de cocatalisador (éter isopropílico ou CHDMS) provocou queda do rendimento, enquanto a adição de água provocou um efeito não linear, com um ponto de máximo para ambos os catalisadores.

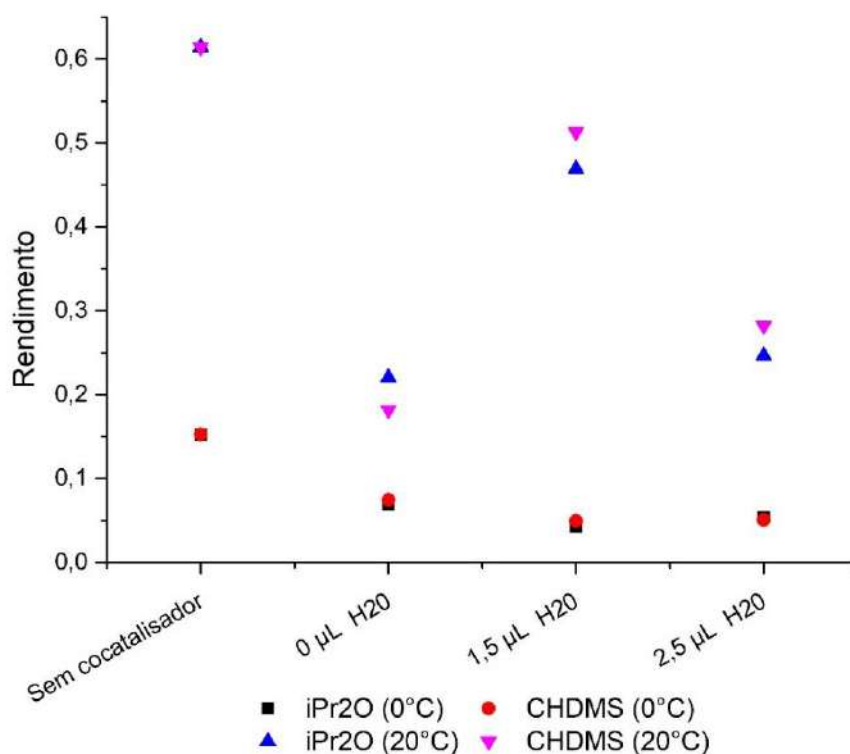


Figura 129: Influência da adição de água sobre os rendimentos em polímero nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.

Tabela 33: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.

Influência da água (iPr2O/ 0 °C)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	Sem cocatalisador	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-23	0 µL H2O+ éter isopropílico (0°C)	6,9%	1370,1	4680,7	3,4
EXP-45	1,5 µL H2O+ éter isopropílico (0°C)	4,3%	1429,3	7074,2	4,9
EXP-46	2,5 µL H2O+ éter isopropílico (0°C)	5,4%	4078,9	10569,9	2,6

Temperatura: 0°C, IB=99,9% m/m, tempo de polymerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: éter isopropílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polymerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 34: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

Influência da água (CHDMS/ 0 °C)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	Sem cocatalisador	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-34	0 µL H ₂ O+ CHDMS (0°C)	7,4%	2319,3	8403,3	3,6
EXP-49	1,5 µL H ₂ O+ CHDMS (0°C)	5,0%	1384,34	10067,5	7,3
EXP-50	2,5 µL H ₂ O+ CHDMS (0°C)	5,1%	1508,43	10787,6	7,2

Temperatura: 0°C, IB=99,9% m/m, tempo de polimerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: ciclohexildimetoximetilsilano (CHDMS),Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 35: Influência da adição de água sobre os os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

Influência da água (iPr ₂ O/ 20 °C)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-17	Sem cocatalisador	61,4%	1420,5	3483,4	2,5
EXP-47	0 µL H ₂ O+ éter isopropílico (20°C)	22,1%	1479,8	3565,9	2,4
EXP-48	1,5 µL H ₂ O+ éter isopropílico (20°C)	46,9%	1804,9	4567,2	2,5
EXP-25	2,5 µL H ₂ O+ éter isopropílico (20°C)	24,7%	1559,6	5533,6	3,5

Temperatura: 20°C, IB=99,9% m/m, tempo de polimerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: éter isopropílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.5.1. Influência sobre as distribuições de massas molares

A Figura 130, a Figura 131 e as Tabela 33 a Tabela 36 mostram os efeitos da adição de água sobre as massas molares médias dos produtos finais das reações. De acordo com a Figura 130, a massa molar média numérica variou mais com as condições

de operação a 0 °C. A adição de cocatalisador (éter isopropílico ou CHDMS) resultou em queda dos valores de Mn, já que a presença do cocatalisador reduz a atividade da cadeia em crescimento, proporcionando maior estabilidade ao carbocátion (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010). Portanto, a introdução de cocatalisador inibe o crescimento da cadeia polimérica, o que justifica a redução da massa molar média numérica. A queda do valor de Mn foi mais expressiva com o emprego de éter isopropílico como cocatalisador, decorrente possivelmente do impedimento estérico. Como o CHDMS é uma molécula de maior tamanho e é mais impedida estericamente, pode não interagir com o carbocátion tão intensamente como o éter isopropílico.

Tabela 36: Influência da adição de água sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

Influência da água (CHDMS/ 20 °C)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão				
EXP-17	Sem cocatalisador	61,4%	1420,5	3483,4	2,5
EXP-51	0 µL H2O+ CHDMS (20°C)	18,2%	1537,02	3425,8	2,2
EXP-52	1,5 µL H2O+ CHDMS (20°C)	51,3%	1820,77	4121,9	2,3
EXP-53	2,5 µL H2O+ CHDMS (20°C)	28,2%	1328,3	3092,4	2,3

Temperatura: 20°C, IB=99,9% m/m, tempo de polimerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: ciclohexildimetoximetilsilano (CHDMS),Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

À medida que foram introduzidas maiores quantidades de água no sistema, os valores de Mn geraram um ponto de mínimo. A reação conduzida com éter isopropílico resultou em maiores valores de Mn com a adição de 2,5 µL de água a 0 °C. Para a massa molar média numérica ter alcançado um maior valor com 2,5 µL de água a 0 °C, é possível que essa quantidade de água já se encontre em excesso. Dessa forma, ao invés de favorecer a formação de complexo catalítico, a água pode atuar como inibidor da reação, inativando uma parcela de catalisador que se encontra dissolvido (ODIAN, 2004). Desse modo, a massa de monômero estava disponível para uma menor concentração de catalisador, levando ao aumento da massa molar média das cadeias poliméricas.

Na Figura 131, pode-se observar que os índices de polidispersão foram menores na temperatura mais alta (20 °C) que na temperatura mais baixa (0 °C) e que não foram afetados pela introdução de cocatalisador no meio reacional, embora o aumento do teor de água na reação conduzida na presença de CHDMS tenha promovido o aumento do índice de polidispersão do meio. Fenômeno similar não foi observado com o emprego do éter isopropílico. É possível observar que a adição de 1,5 µL de água a 0 °C resultou em polímero índice de polidispersão máximo, em torno de 5,0.

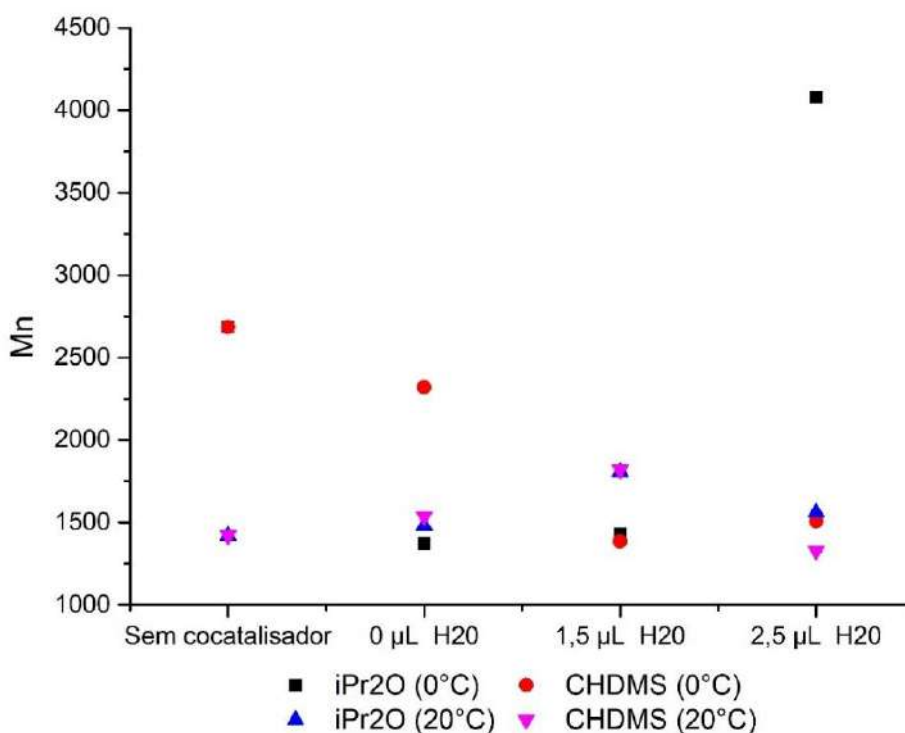


Figura 130: Influência da adição de água sobre as massas molares médias numéricas dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.

A Figura 132 mostra que a adição de 2,5 µL de água reduziu significativamente a largura das distribuições de massas molares. Acredita-se que a redução da largura das distribuições seja devida conjuntamente à presença de água e do cocatalisador. Como visto na Seção 2.2.1, a água é necessária para a formação do complexo catalítico, enquanto o cocatalisador (éter isopropílico) é necessário para garantir uma maior estabilização do carbocátion. Essas condições permitem que a cadeia seja iniciada de forma mais homogênea, favorecendo o crescimento mais homogêneo das cadeias poliméricas. A Figura 133, no entanto, não mostra o mesmo comportamento. Como pode

ser visto na Figura 134 e na Figura 135, polímeros sintetizados a 20 °C na presença de éter isopropílico ou de CHDMS, sofrem alargamento das distribuições de massas molares na presença de água.

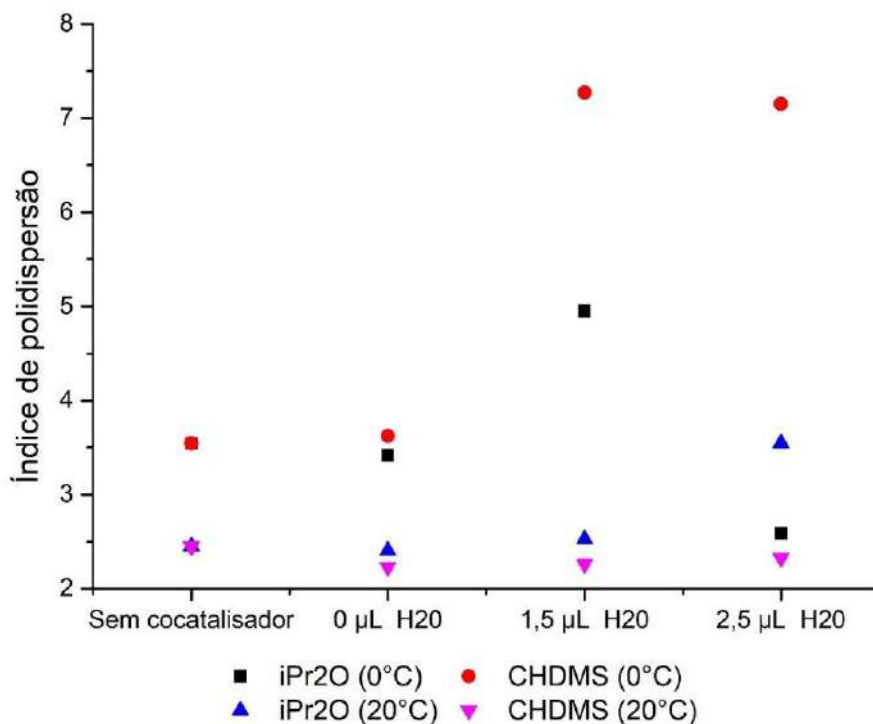


Figura 131: Influência da adição de água sobre os índices de polidispersão dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.

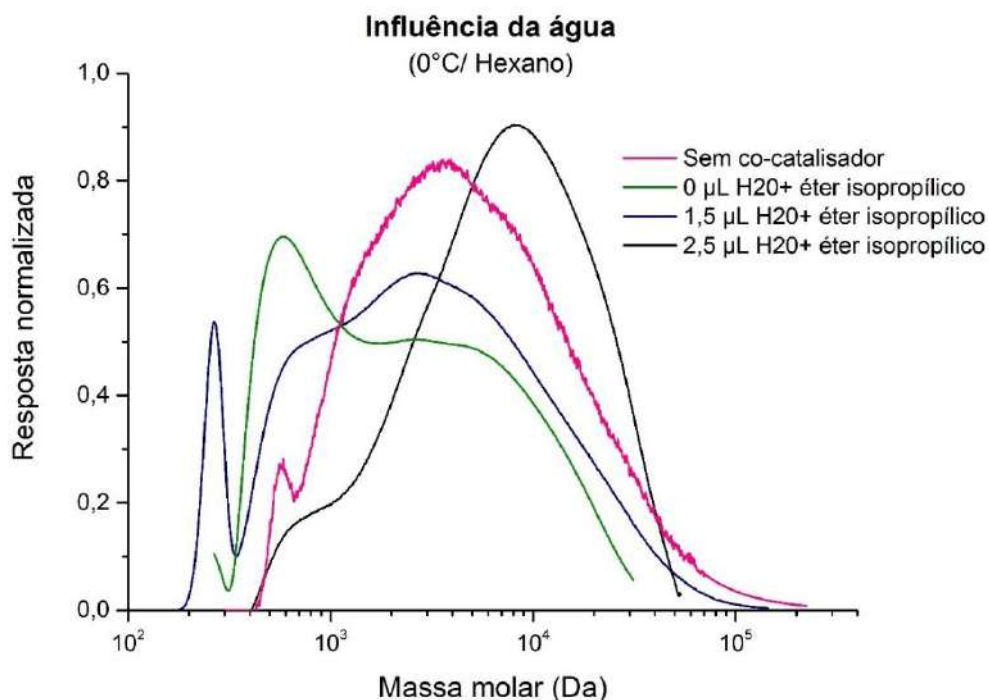


Figura 132: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

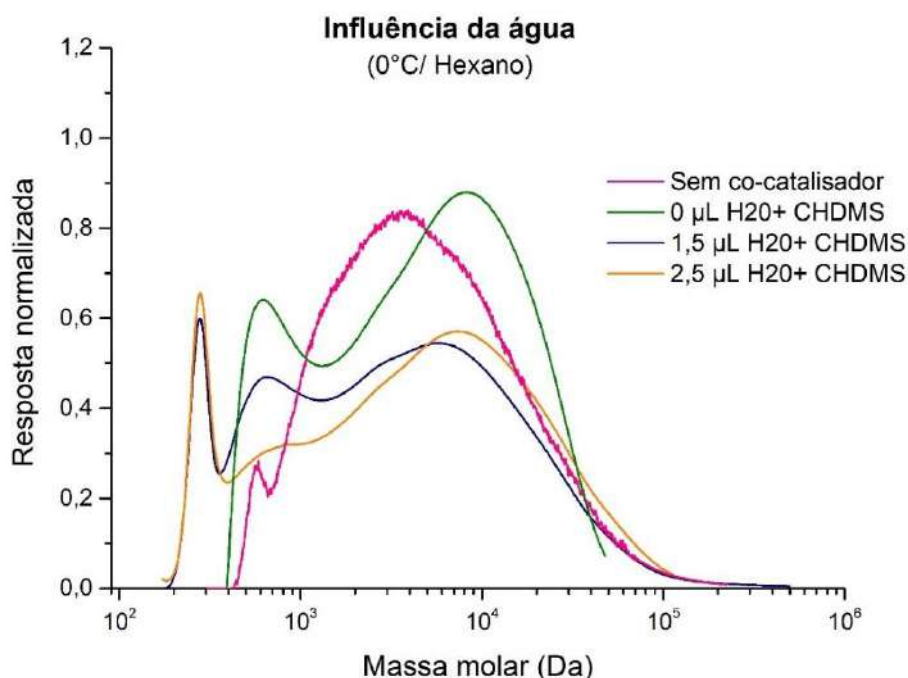


Figura 133: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

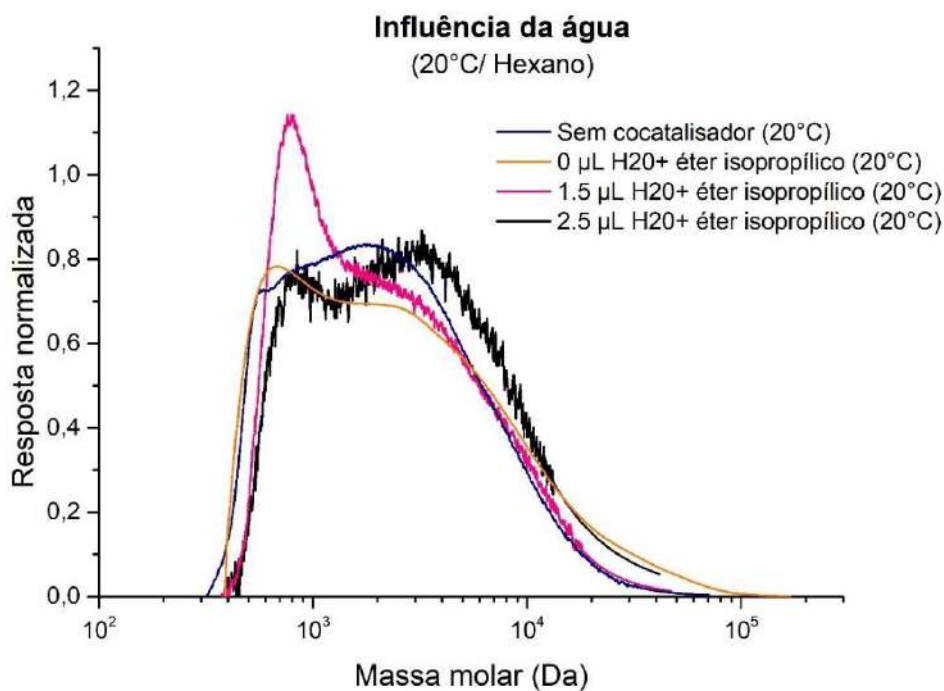


Figura 134: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

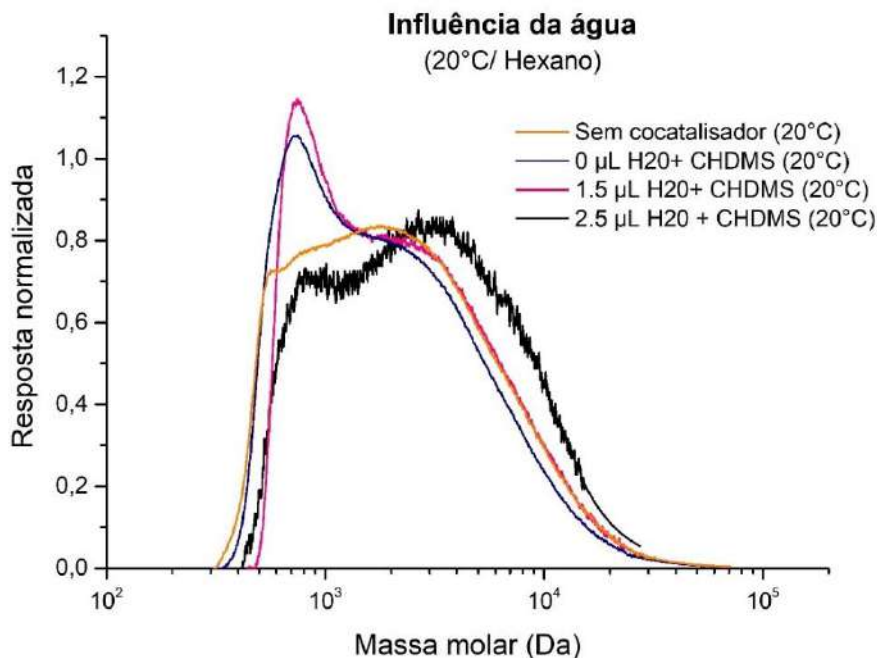


Figura 135: Influência da adição de água sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

4.5.2. Influência sobre os teores de grupamento vinílico

Com base nos espectros de FTIR (Capítulo VI - Figura 168, Figura 169, Figura 170 e Figura 171) de amostras dos produtos finais, a Figura 136 compara os resultados das razões A/B dos polímeros sintetizados com éter isopropílico e CHDMS a 0 e 20 °C, com ou sem o emprego de água. Na temperatura mais elevada (20 °C), as razões A/B diminuíram significativamente e não sofreram variação significativa com o aumento do volume de água adicionada no meio (Tabela 39 e Tabela 40). Esse comportamento pode não necessariamente ocorrer por conta do aumento do teor vinílico, mas pela redução da massa molar média, diminuindo a área de A e afetando a razão A/B. O aumento do teor de água praticamente não afetou os teores de vinílico dos produtos obtidos nas reações realizadas a 0 °C na presença de CHDMS (Tabela 38). No entanto, o aumento de água a 0 °C, na presença de éter isopropílico (Tabela 37), promoveu o aumento da razão A/B, sugerindo que a reatividade desse PIB é inferior à das demais amostras.

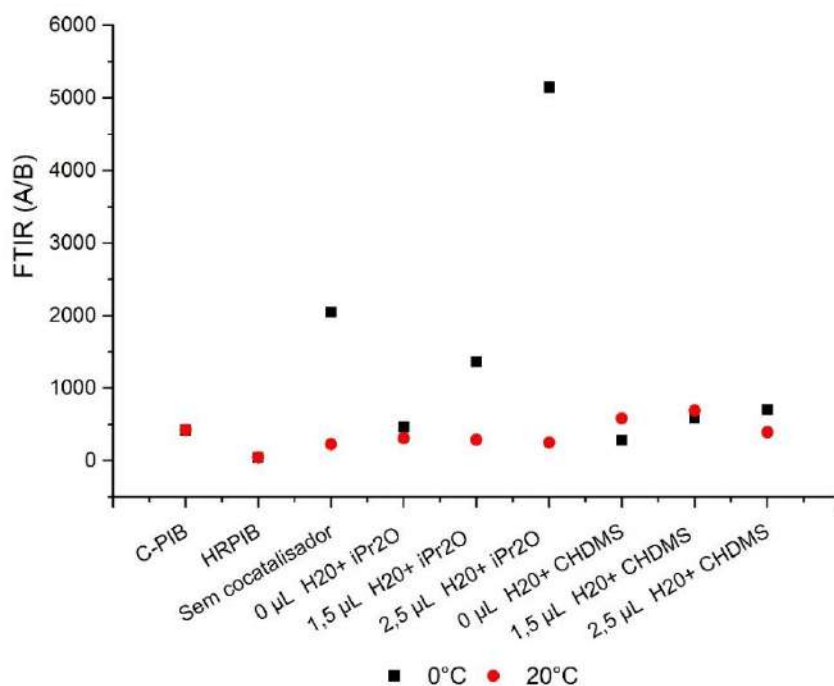


Figura 136: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C e 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de CHDMS.

Tabela 37: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 25 µL de iPr2O.

Influência da água (iPr2O/ 0°C)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15	EXP-23	EXP-45	EXP-46
			Sem cocatalisador	0 µL H2O+ éter isopropílico (0°C)	1,5 µL H2O+ éter isopropílico (0°C)	2,5 µL H2O+ éter isopropílico (0°C)
A	-8.009,60	-9.653,61	-9.802,50	-8.836,51	-6.733,17	-11.830,65
B	-18,99	-210,73	-4,79	-18,87	-4,94	-2,30
A/B	421,83	45,81	2.047,50	468,28	1.363,15	5.143,76

Temperatura: 0°C, IB=99,9% m/m, tempo de polymerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polymerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 38: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

Influência da água (CHDMS/ 0°C)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15	EXP-34	EXP-49	EXP-50
			Sem cocatalisador	0 µL H2O+ CHDMS (0°C)	1,5 µL H2O+ CHDMS (0°C)	2,5 µL H2O+ CHDMS (0°C)
A	-8009,60	-9653,61	-9802,50	-6027,13	-4618,08	-10326,65
B	-18,99	-210,73	-4,79	-21,05	-7,78	-14,67
A/B	421,83	45,81	2047,50	286,38	593,91	703,80

Temperatura: 0°C, IB=99,9% m/m, tempo de polymerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polymerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 39: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.

Influência da água (iPr2O/ 20°C)						
			EXP-17	EXP-47	EXP-48	EXP-25
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	Sem cocatalisador	0 µL H2O+ éter isopropílico (20°C)	1,5 µL H2O+ éter isopropílico (20°C)	2,5 µL H2O+ éter isopropílico (20°C)
A	-8.009,60	-9.653,61	-10.071,96	-9.525,86	-9.111,38	-9.689,89
B	-18,99	-210,73	-43,83	-30,77	-31,55	-38,92
A/B	421,83	45,81	229,82	309,54	288,79	248,95

Temperatura: 20°C, IB=99,9% m/m, tempo de polimerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 40: Influência da adição de água sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 20 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de CHDMS.

Influência da água (CHDMS/ 20°C)						
			EXP-17	EXP-51	EXP-52	EXP-53
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	Sem cocatalisador	0 µL H2O+ CHDMS (20°C)	1,5 µL H2O+ CHDMS (20°C)	2,5 µL H2O+ CHDMS (20°C)
A	-8.009,60	-9.653,61	-10.071,96	-7.667,71	-10.924,43	-11.146,90
B	-18,99	-210,73	-43,83	-13,11	-15,77	-28,40
A/B	421,83	45,81	229,82	585,01	692,79	392,43

Temperatura: 20°C, IB=99,9% m/m, tempo de polimerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.5.3. Conclusões parciais

De forma geral, foi mostrado nessa seção que a adição de água não afetou de forma muito significativa os perfis dinâmicos de temperatura e pressão da reação. Apesar disso, na presença dos cocatalisadores parece ter havido aumento de atividade do sistema de reação a 20 °C quando se adicionou água. Foi possível notar também que, para as polimerizações a 0 °C, o rendimento aumentou com o aumento da quantidade de água, enquanto a 20 °C pareceu haver um ponto de máxima atividade para ambos os cocatalisadores quando a concentração de água era próxima de 15 ppm. Observou-se ainda que a variação de massas molares médias foi mais expressiva na presença de éter isopropílico, em que o

aumento do teor de água levou a massas molares médias numéricas muito superiores que aquelas obtidas na presença de CHDMS. Finalmente, observou-se uma vez mais que os valores das razões A/B foram inferiores nas temperaturas mais altas, que podem ser decorrentes das massas molares menores, não expressando necessariamente a maior reatividade do PIB.

4.7. Influência da pureza da carga

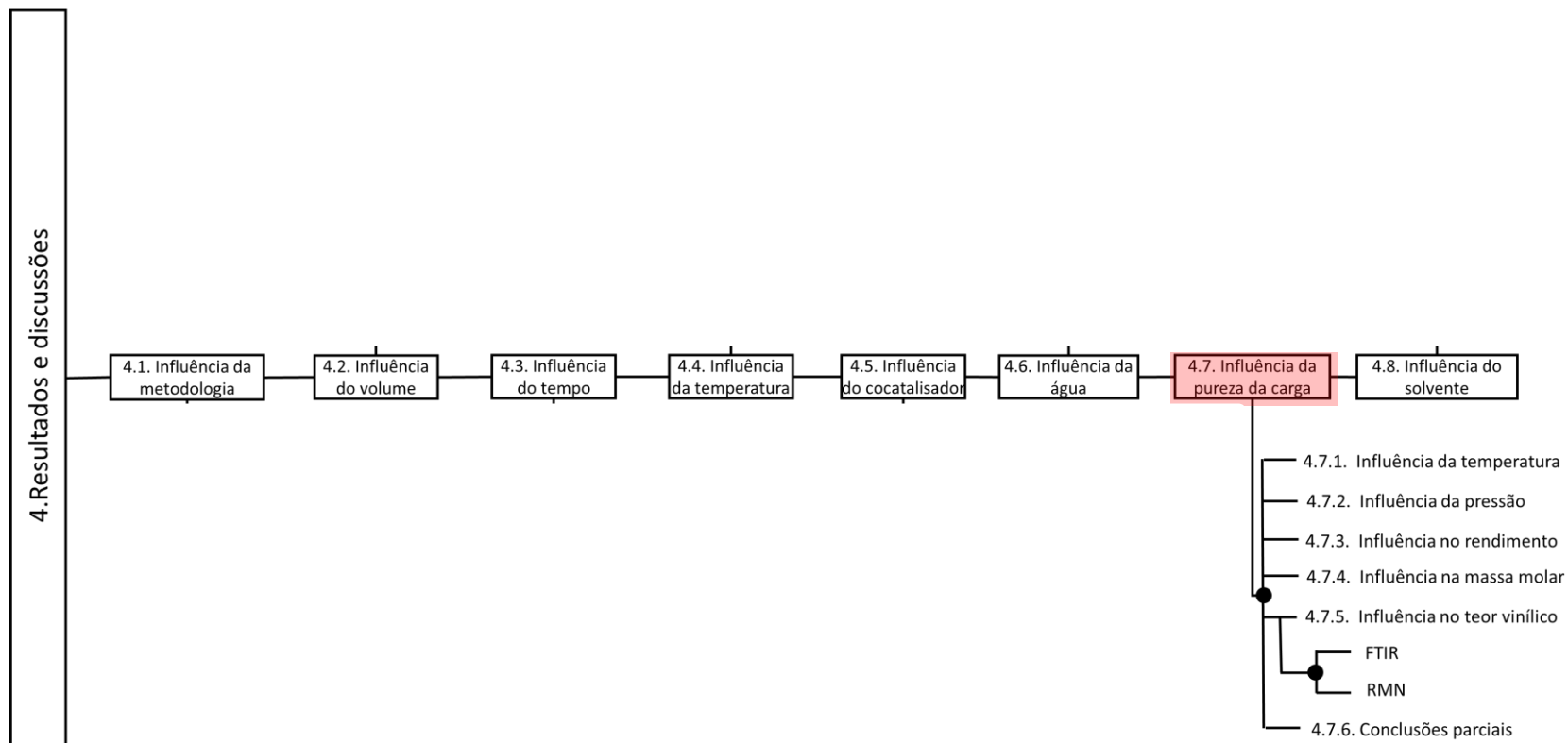


Figura 137. Influência da pureza da carga

O estudo da influência da pureza da carga de monômero teve como finalidade compreender se a presença de outras substâncias na corrente de alimentação de isobuteno poderia influenciar a cinética da reação e as propriedades do produto final, dado que o isobuteno disponível comercialmente pode ser bastante impuro. Neste trabalho, foi utilizada uma corrente de refinado, com a composição mostrada na Tabela 41 (Corrente de refinado, Braskem- São Paulo). A corrente de refinado é rica em isobuteno (46,39 % m/m), mas contém quantidades significativas de outras substâncias, como 1-buteno (25,27 % m/m), n-butano (10,20 % m/m) e o t-2-buteno (10,17 % m/m).

Tabela 41. Composição da corrente de refinado.

Corrente de refinado	
Componente	% massa
ciclo Propano	0,023
Propeno	0,002
iso-Butano	2,019
Propadieno	0,059
n-Butano	10,202
ciclo Butano	0,056
trans Buteno-2	10,171
Buteno-1	25,271
iso-Buteno	46,394
cis-Buteno-2	5,722
2,2-dimetil-Propano	0,075
metil Acetileno	0,007

As reações foram realizadas na temperatura inicial de 0 °C, durante 60 min, usando 100 mL de n-hexano e na ausência ou na presença de 25 µL de cocatalisador. O éter isopropílico e o éter dibutílico são extensamente recomendados na literatura (ZHU et al., 2016a) (SHIMAN; VASILENKO; KOSTJUK, 2013) (LIU et al., 2010) (VASILENKO; FROLOV; KOSTJUK, 2010), tendo isso em mente optou-se por avaliar a influência da pureza da carga de isobuteno por meio do emprego destes compostos.

4.7.1. Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura

A Figura 138 e a Figura 139 mostram que os perfis de liberação de calor foram similares para as duas cargas utilizadas, quando quantidades similares de isobuteno foram

consideradas na carga. Esses resultados sugerem que as impurezas presentes não parecem influenciar a reatividade do sistema de reação.

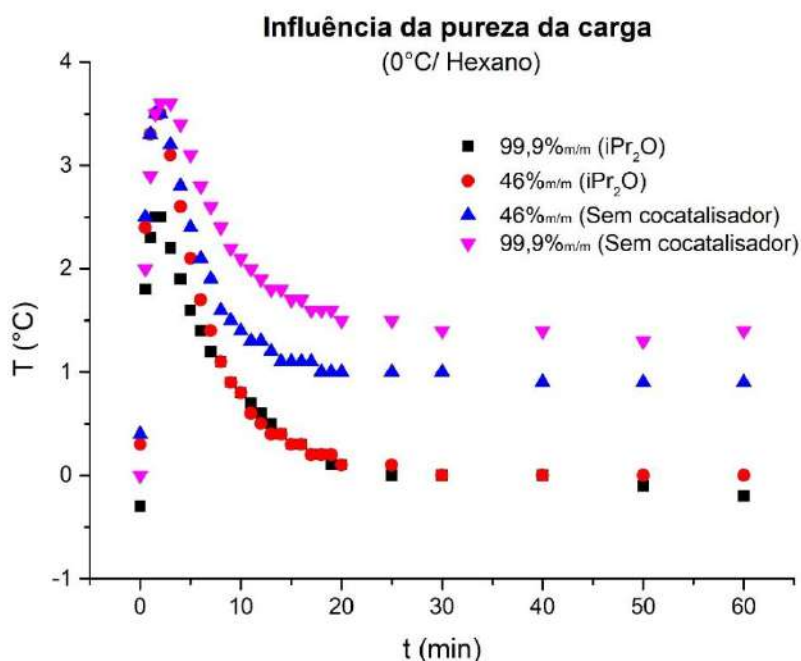


Figura 138: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

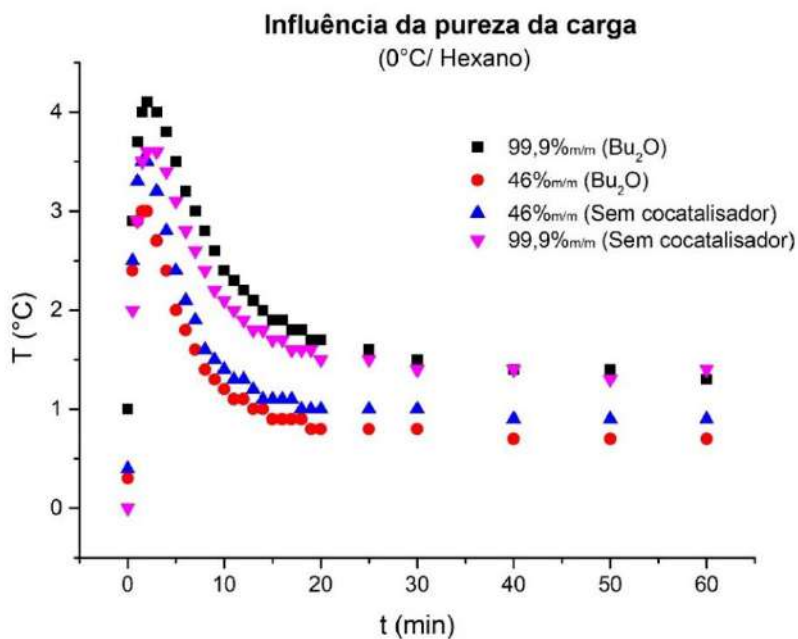


Figura 139: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.

4.7.2. Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão

Os gráficos da Figura 140 e da Figura 141 reportam os perfis dinâmicos de pressão do meio reacional. Na Figura 140 com exceção da reação conduzida com monômero puro (99,9 %) sem cocatalisador, todas as demais reações apresentaram um comportamento de redução de pressão semelhante. Esta variabilidade da queda de pressão da síntese realizada com o monômero puro (99,9%) e as demais condições, tanto na presença de éter isopropílico, quanto na presença de CHDMS, não está em sintonia com o perfil de temperatura na Figura 138 e nem com o rendimento obtido na Tabela 42. De forma semelhante, esperava-se na Figura 141 que os polímeros sintetizados com monômero puro (99,9 %) sem cocatalisador e com éter dibutílico, que apresentaram maior incremento de temperaturas na Figura 130, apresentassem também decaimento de pressão mais expressivo, o que não ocorreu. No entanto, os perfis de pressão sugerem que a pureza da carga não é fundamental para o desenvolvimento da reação, o que pode ser benéfico para aplicações industriais reais.

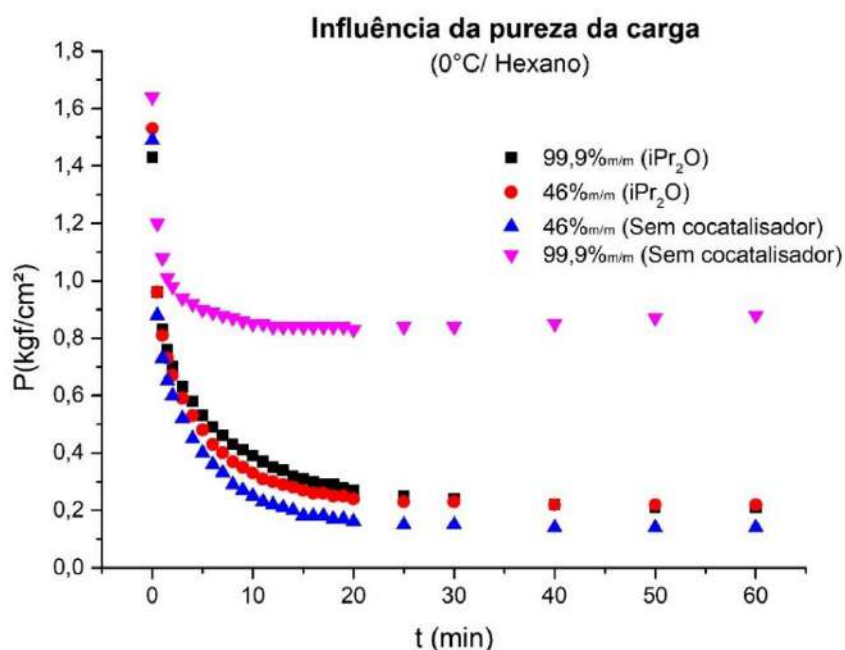


Figura 140: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

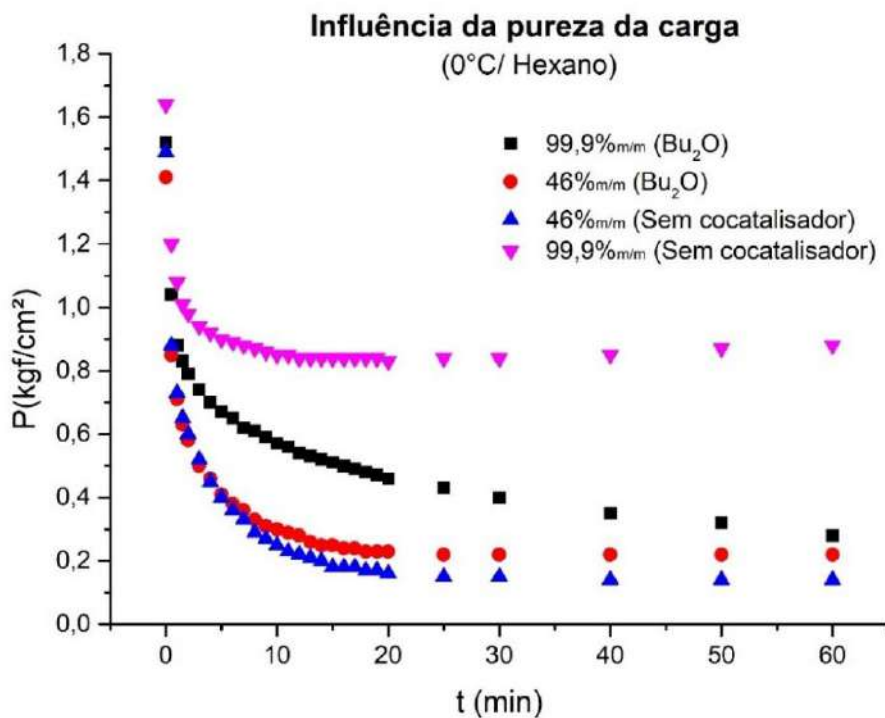


Figura 141: Influência da pureza da carga sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.

4.7.3. Influência sobre o rendimento em polímero

Na Tabela 42 e na Tabela 43 pode ser observado como a pureza da carga afeta o rendimento em polímeros das reações. Em todos os casos, o uso da carga industrial resultou em menores rendimentos em polímero. A redução do rendimento pode estar associada à presença de 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e butadieno na corrente de refinado, que podem atuar como comonômeros menos reativos, como agentes de transferência de cadeia ou como impurezas (RAJASEKHAR et al., 2017). No entanto, é mais provável que os menores rendimentos estejam associados às menores quantidades de olefinas reativas na carga.

Tabela 42: Influência da pureza da carga sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

Influência da pureza da carga (iPr ₂ O)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão *	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão **	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	99,9% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-54	46% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	10,4%	1585,1	6156,4	3,9
EXP-23	99,9% <i>m/m</i> (iPr ₂ O)	6,9%	1430,5	4911,7	3,4
EXP-55	46% <i>m/m</i> (iPr ₂ O)	6,1%	1388,5	6969,9	5,0

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização: 60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: éter isopropílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 43: Influência da pureza da carga sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de Bu₂O

Influência da pureza da carga (Bu ₂ O)					
Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	99,9% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-54	46% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	10,4%	1585,1	6156,4	3,9
EXP-19	99,9% <i>m/m</i> (Bu ₂ O)	15,8%	1370,5	11723,5	8,6
EXP-56	46% <i>m/m</i> (Bu ₂ O)	7,0%	1297,7	5362,9	4,1

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização: 60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: éter dibutílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.7.4. Influência sobre as distribuições de massas molares

Na Tabela 42 e na Tabela 43 pode ser observado como a pureza da carga afeta as massas molares médias dos produtos finais das reações. Em todos os casos, o uso da carga industrial resultou em massas molares médias um pouco menores. A redução das massas molares pode estar associada à presença de 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e butadieno na corrente de refinado, que podem atuar como comonômeros menos reativos, como agentes de transferência de cadeia ou como impurezas (RAJASEKHAR et al., 2017). No entanto, é mais provável que as menores massas molares médias estejam

associadas às menores quantidades de olefinas reativas na carga, reduzindo a razão entre as quantidades disponíveis de monômeros e de espécies catalíticas ativas.

A Figura 142 e a Figura 143 mostram que as distribuições de massas molares do polímero sintetizado sem cocatalisador com a carga pura (99,99 %) são largas e bimodais, enquanto o PIB sintetizado com a carga de refinado (46 %) apresenta distribuições ligeiramente deslocadas para valores mais baixos de massas molares, embora similares.

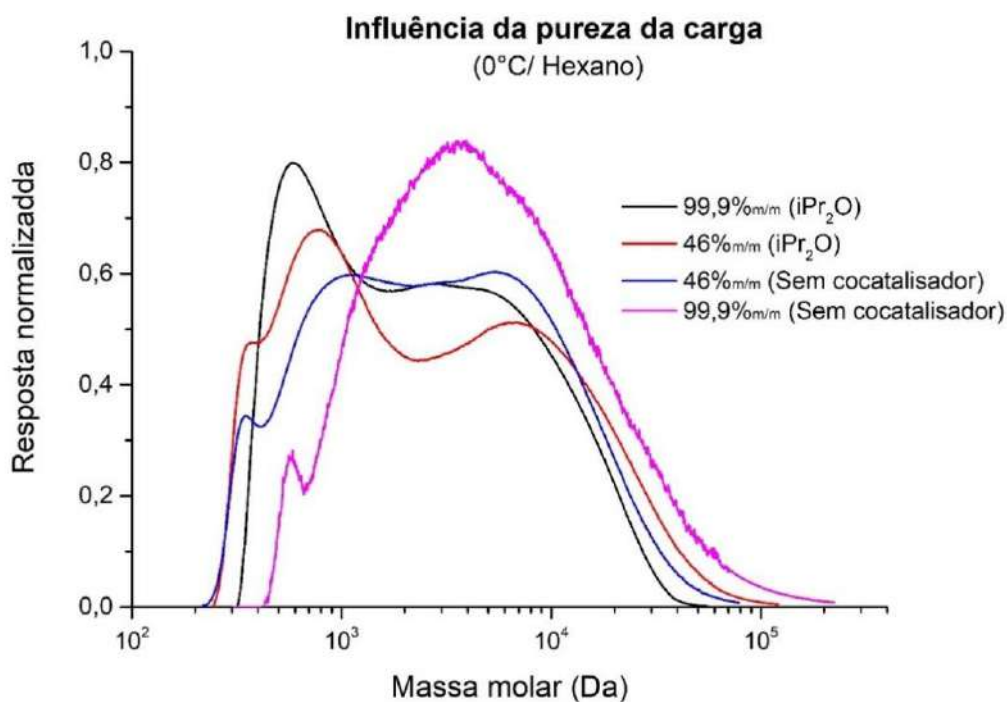


Figura 142: Influência da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr₂O.

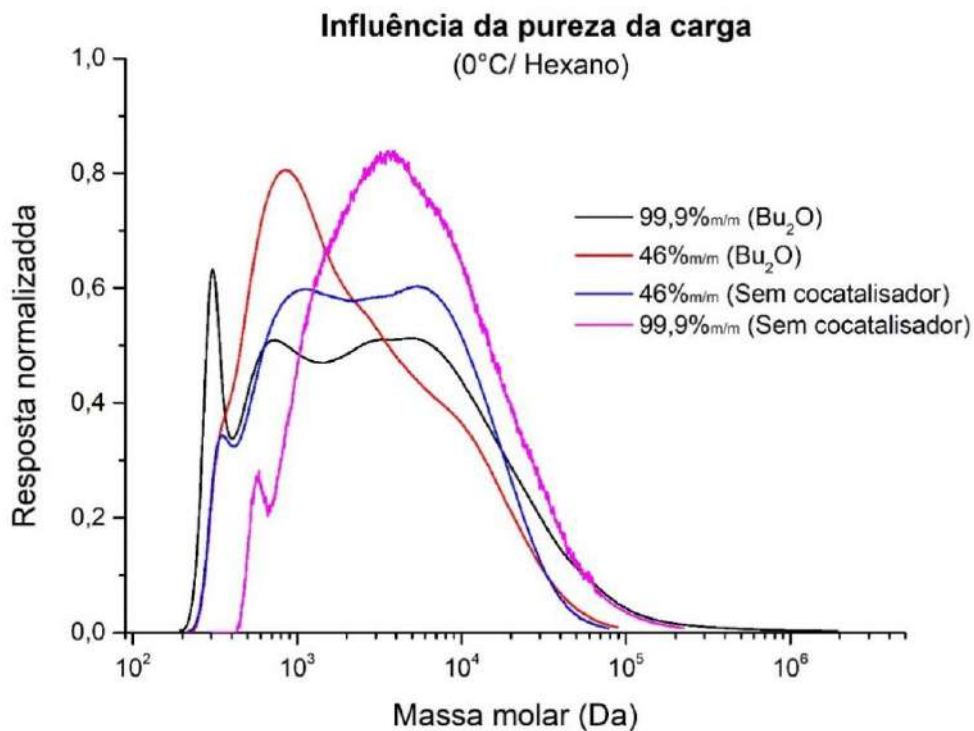


Figura 143: Influência da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico

4.7.5. Influência sobre os teores de grupamento vinílico

Baseado nos espectros de FTIR (Capítulo VI -Figura 172 e Figura 173) e de RMN (Capítulo VI- Figura 192 e Figura 193) de amostras do produto final, vê-se que a mudança de carga não mudou significativamente os teores de grupamentos vinílicos terminais das amostras. Em todos os casos observados, portanto, o PIB produzido foi do tipo C-PIB. Os resultados são apresentados na Tabela 44, Tabela 45, Tabela 46 e na Figura 144.

Tabela 44: Influência da pureza da carga sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O.

Influência da pureza da carga com éter isopropílico						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15 99,9% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	EXP-54 46% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	EXP-23 99,9% <i>m/m</i> (iPr2O)	EXP-55 46% <i>m/m</i> (iPr2O)
A	8.009,60	9.653,61	-9.802,50	-7.366,42	-8.836,51	-9.095,81
B	-18,99	-210,73	-4,79	-9,79	-18,87	-11,89
A/B	421,83	45,81	2.047,50	752,07	468,28	765,00

Temperatura: 0°C, tempo de polymerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: éter isopropílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polymerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

Tabela 45: Influência da pureza da carga sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de éter dibutílico.

Influência da pureza da carga com éter dibutílico						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15 99,9% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	EXP-54 46% <i>m/m</i> (Sem cocatalisador)	EXP-19 99,9% <i>m/m</i> (Bu2O)	EXP-56 46% <i>m/m</i> (Bu2O)
A	8.009,60	9.653,61	-9.802,50	-7.366,42	-10.626,12	-5.060,01
B	-18,99	-210,73	-4,79	-9,79	-21,07	-7,06
A/B	421,83	45,81	2.047,50	752,07	504,41	716,75

Temperatura: 0°C, tempo de polymerização:60min, Solvente: hexano, volume: 100mL, cocatalisador: éter dibutílico, Volume de cocatalisador: 25µL, *Temperatura de polymerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

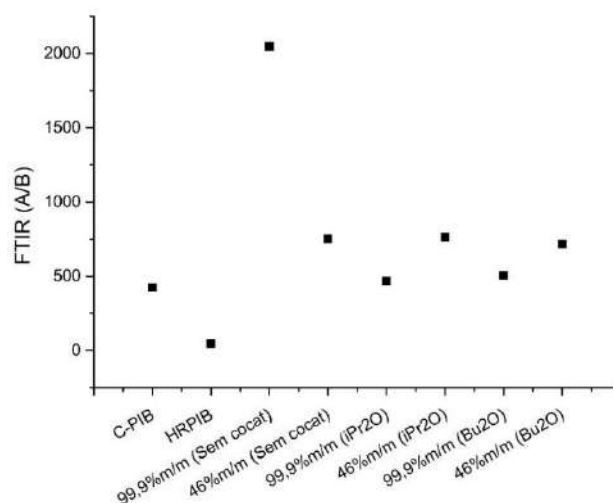


Figura 144: Influência da pureza da carga sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de Bu2O.

Tabela 46: Influência da pureza da carga sobre os teores de vinílico dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de n-hexano e na presença de 25 µL de iPr2O ou de Bu2O.

Influência da pureza da carga (RMN)						
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-23	EXP-55	EXP-19	EXP-56
			iPr2O/99.99%	iPr2O/40%	Bu2O/99.99%	Bu2O/40%
APIB-exo(4.64ppm)	78,40	267,99	43,84	11,47	6,03	12,54
APIB-endo(5.15ppm)	126,30	26,46	116,63	68,38	7,66	6,45
A(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	1060,77	467,21	324,33	844,89
A(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	45,06	295,65	8,25	11,77
APIB-cl	1377,87	0,0	970,64	0,0	307,83	821,35
APIB-acoplado	21,69	52,51	1,23	284,18	2,22	-0,78
PIB-exo (%)	8,56	77,24	6,77	3,15	3,55	2,92

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 25µL,solvente: Hexano *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

A correlação do teor vinílico da Tabela 46 com seus respectivos valores de razão das áreas A/B obtido por FTIR, fornece uma forte correlação entre os dados experimentais de -0,87 (Figura 202). Esse resultado corrobora as discussões realizadas anteriormente, no qual o abaixamento da razão das áreas A/B é um indicativo de que a reatividade do polímero está aumentando.

4.7.6. Conclusões parciais

Nesta seção, avaliamos a influência da pureza da carga sobre a evolução da reação e as propriedades finais do produto obtido, ficando caracterizado que a influência é pequena, quando a carga contém uma mistura complexa de olefinas e de outros hidrocarbonetos. Baseado nos resultados obtidos, as mudanças observadas parecem ter sido devidas a variações de concentração do isobuteno no meio, como menores rendimentos e massas molares médias. Foi muito importante perceber que a carga complexa não inibiu a reação, permitindo o uso de correntes complexas de hidrocarbonetos oriundas de cargas industriais para a produção comercial de PIB.

4.8. Influência do tipo de solvente

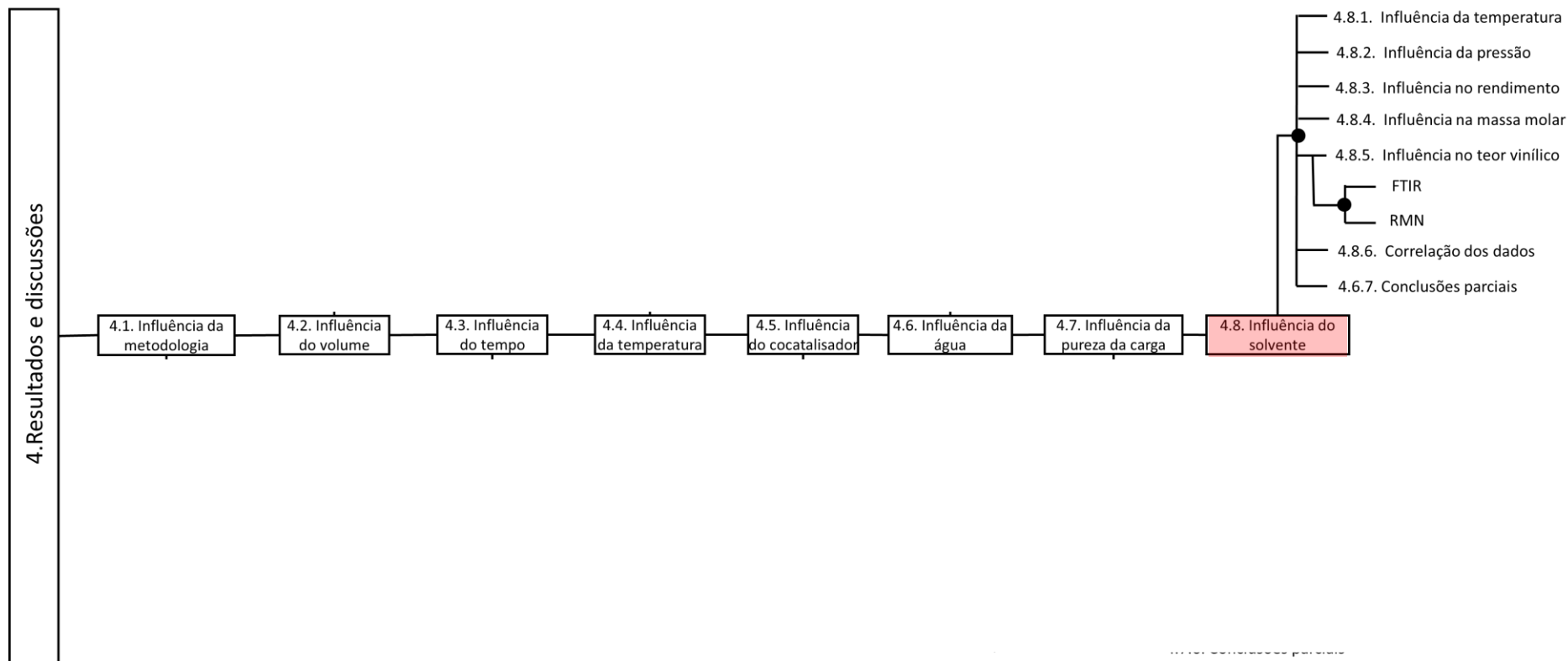


Figura 145. Representação esquemática dos estudos relacionados ao tipo de solvente.

Esta seção tem como finalidade estudar a influência do solvente na cinética, no rendimento, na massa molar, na dispersividade e no teor vinílico. As polimerizações foram realizadas a 0 °C, utilizando monômero com pureza de 99,9 % (m/m), volume de solvente (ou mistura de solventes) de 100 mL com tempo de polimerização de 60 min e emprego de 330 µL de éter dibutílico como cocatalisador.

A finalidade de estudar a influência do solvente é poder compreender o efeito da polaridade do mesmo nas propriedades do polímero sintetizado, visto que foram identificadas dificuldades, ao longo dos experimentos mostrados anteriormente, de sintetizar HR-PIB por meio do emprego de hexano como solvente.

4.8.1. Influência sobre os perfis dinâmicos de temperatura

O perfil de temperatura apresentado na Figura 146 compara as polimerizações com hexano sem cocatalisador, hexano com 330 µL de éter dibutílico (Bu₂O), mistura de 40 % de diclorometano com 60 % de hexano e 330 µL de éter dibutílico e mistura de 40 % de tolueno com 60 % de hexano e 330 µL de éter dibutílico.

Todas as polimerizações apresentaram perfil de temperatura semelhante, com incremento de temperatura máximo entre 3 – 4 °C em menos de 10 min de polimerização, caracterizando uma cinética rápida. A redução da temperatura do polímero sintetizado com mistura de tolueno e hexano foi a menos expressiva que a dos demais solventes. Esse fato pode ser influenciado pelo crescimento de cadeia ainda estar liberando calor e dificultando a absorção de calor do meio reacional através da jaqueta de resfriamento.

Na Figura 147, tem-se a comparação dos perfis de temperaturas das polimerizações que empregaram hexano e tolueno como solventes. O perfil de temperatura do polímero sintetizado com tolueno apresentou incremento máximo de temperatura ligeiramente superior ao do polímero sintetizado com hexano. O hexano, por apresentar uma polaridade mais reduzida quando comparado com o tolueno, apresenta maior dificuldade de solvatação das espécies catiônicas em crescimento. Portanto, as espécies catiônicas se encontram preferencialmente na forma dormente em meio de baixa polaridade e essa configuração favorece as reações de terminação e transferência de cadeia (ODIAN, 2004).

No perfil de temperatura do polímero sintetizado com hexano, em menos de 5 min, o sistema reacional alcança o máximo de temperatura, seguido do decaimento expressivo da mesma. Essa redução da temperatura é decorrente da ação do banho em

remover todo calor oriundo da reação que estava presente no meio. Como não há mais nova contribuição de calor liberado decorrente de reações de propagação da cadeia, o sistema de resfriamento do reator é capaz de absorver toda energia presente, proporcionando a redução contínua da temperatura.

Ainda na Figura 147, O tolueno, por não apresentar uma polaridade muito elevada quando comparada com outros solventes como clorometano e diclorometano, permite a estabilização do carbocátion da cadeia em crescimento por conta da presença do anel aromático sem solvatar de forma tão pronunciada a espécie catiônica em crescimento, permitindo que a cadeia viva em crescimento e seu contra-íon estejam na forma de par iônico separado por solvente, como proposto por (ODIAN, 2004). Desse modo, o tolueno contribui para manter por longos períodos a cadeia polimérica em crescimento, garantindo a liberação de energia decorrente da propagação de cadeia. Por essa razão, o perfil de temperatura relativo ao experimento com uso de tolueno não apresentou uma queda tão expressiva como os outros, possivelmente porque o banho tentava resfriar o meio reacional enquanto o meio liberava energia vinda da propagação de cadeia.

Quando observamos o comportamento do perfil de temperatura em tolueno sem cocatalisador, tolueno na presença de 330 μL de éter dibutilico e mistura de 40 % de tolueno e 60 % hexano e 330 μL de éter dibutilico, na Figura 148, podemos perceber que os experimentos apresentaram incremento máximo de temperatura muito semelhante, em torno de 4 °C. Novamente, o experimento utilizando tolueno sem cocatalisador apresentou maior dificuldade em reduzir a temperatura, sugerindo a presença de cadeias vivas no meio decorrente de reações da propagação de cadeia. Podemos observar ainda que o cocatalisador influencia no perfil de temperatura, sugerindo maior ocorrência de terminação da cadeia quando comparado com o polímero sintetizado em tolueno sem cocatalisador. O efeito combinado da presença de cocatalisador e da redução da polaridade do meio, decorrente da mistura de solventes, sugere o aumento da frequência das reações de transferência de cadeia e terminação, reduzindo ainda mais a quantidade de calor liberado decorrente da propagação da cadeia polimérica.

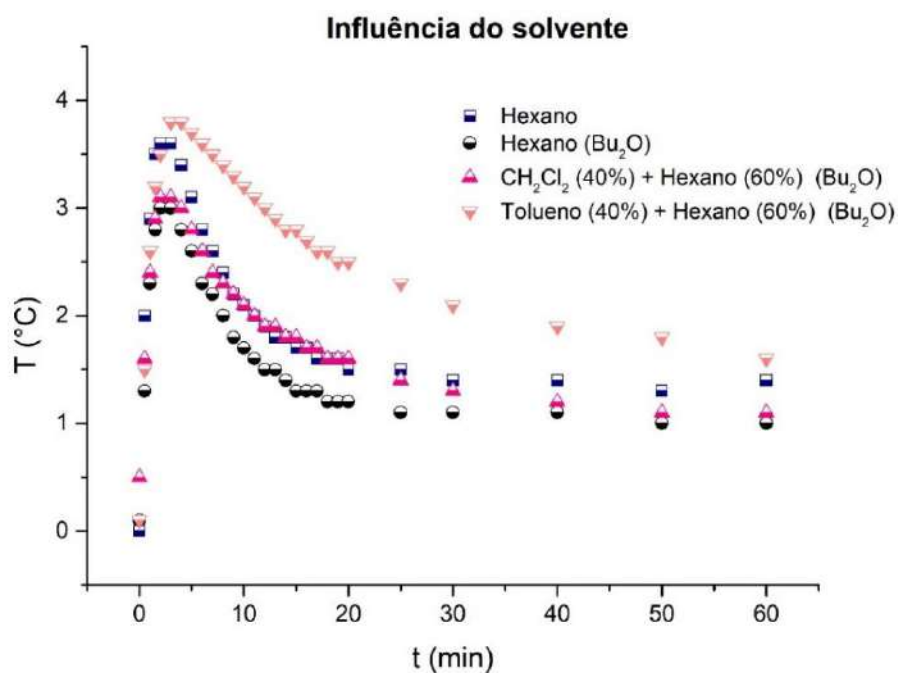


Figura 146. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

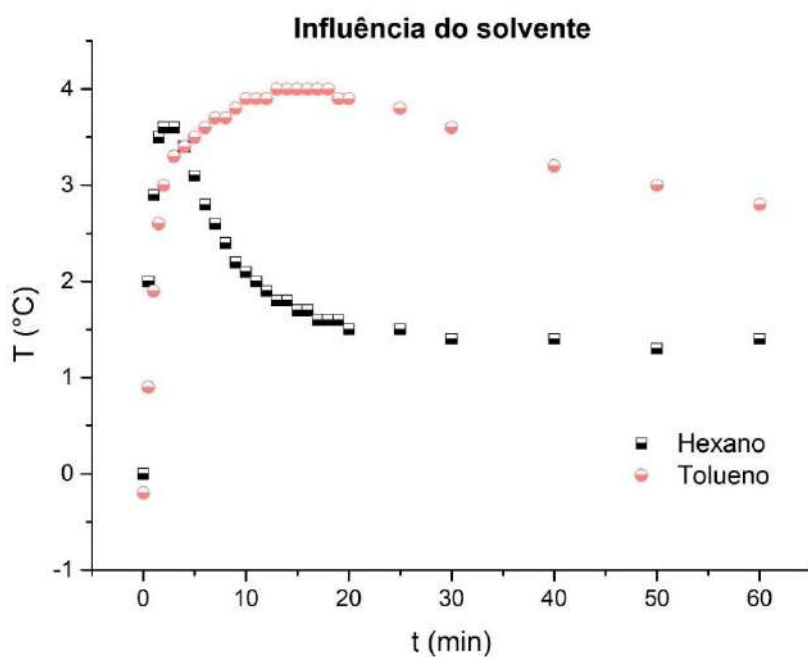


Figura 147. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.

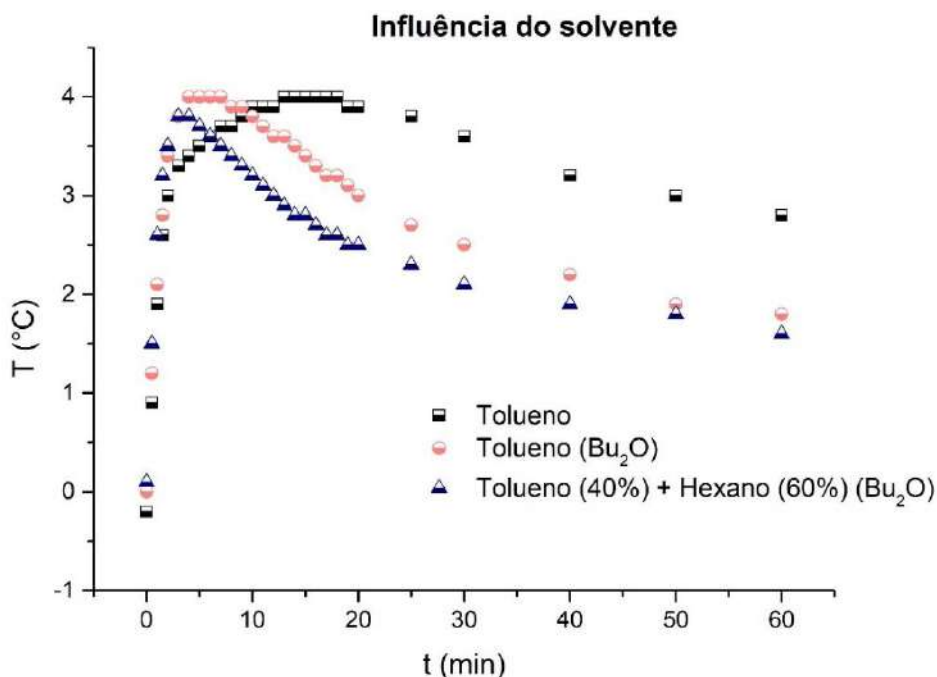


Figura 148. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de temperatura nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

4.8.2. Influência sobre os perfis dinâmicos de pressão

O perfil de pressão reportado na Figura 149 apresentou maior variabilidade entre as condições em análise. Como mostra a figura, o polímero obtido a partir da mistura de diclorometano e hexano apresentou maior queda de pressão, enquanto o polímero obtido por meio do emprego da mistura de tolueno e hexano apresentou menor queda de pressão.

Já o perfil de pressão reportado na Figura 150 apresentou comportamento semelhante, não apresentando variabilidade significativa que ficou em torno de 0,7 e 0,9 kgf/cm². Resultado semelhante pode ser também avaliado na Figura 151, na qual o perfil de pressão não apresentou variabilidade expressiva, ficando em torno de 0,8 - 0,9 kgf/cm².

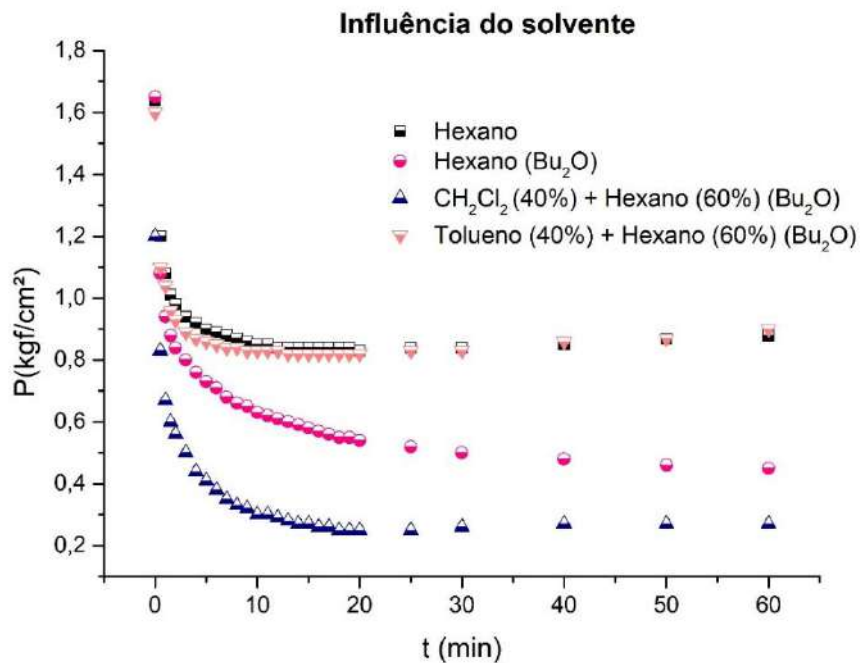


Figura 149. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

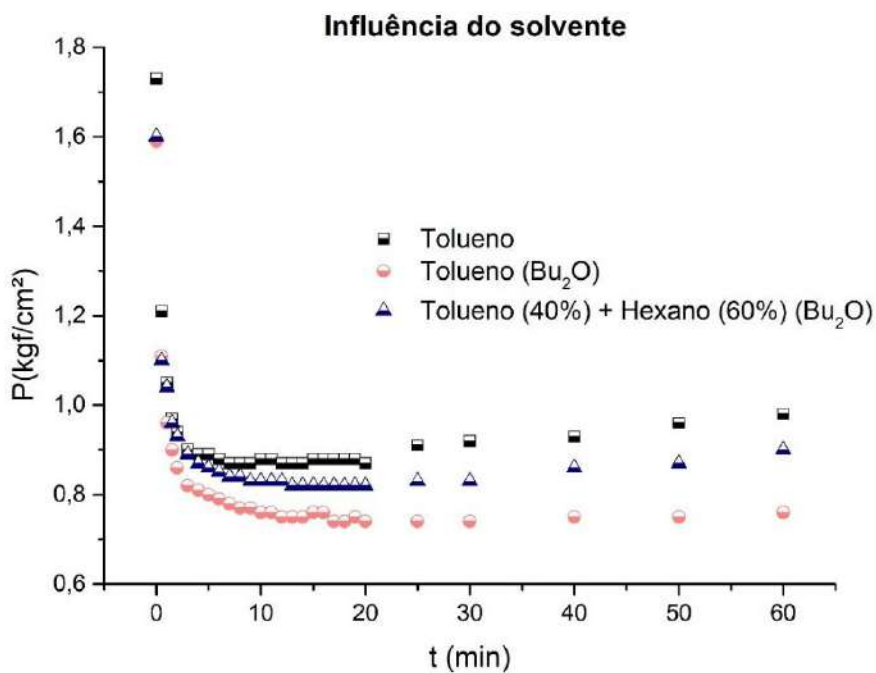


Figura 150. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

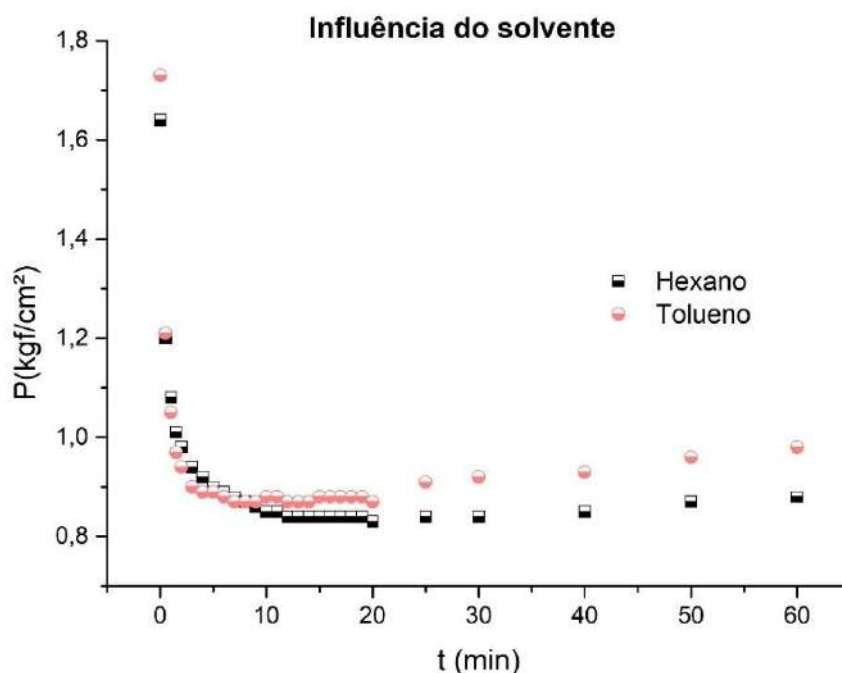


Figura 151. Influência do tipo de solvente sobre os perfis dinâmicos de pressão nas polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.

4.8.3. Influência sobre o rendimento em polímero

Ao analisarmos o rendimento apresentado na Tabela 47, observamos que sem o cocatalisador o rendimento da polimerização com o emprego do hexano ficou em torno de 15,2 % por conta da temperatura inicial de reação ser de 0 °C. Como vimos anteriormente, a redução da temperatura provoca a redução expressiva no rendimento, decorrente da dificuldade de iniciar as cadeias a baixa temperatura.

A introdução de cocatalisador diminuiu significativamente esse rendimento, como é o caso do experimento EXP-27 que apresentou rendimento em torno de 4,6 %. Como reportado anteriormente, a presença do cocatalisador pode inibir a propagação da cadeia polimérica, impedindo que o carbocátion esteja disponível no meio para propagação.

Quando alteramos a polaridade do solvente, através do emprego de mistura de solventes, como o experimento EXP-28 com mistura de diclorometano e hexano, espera-se um aumento no rendimento da reação. Esse raciocínio está de acordo com o resultado experimental, tendo em vista que o EXP-28 alcançou rendimento superior ao experimento EXP-27. Por fim, ao introduzirmos a mistura de tolueno e hexano, o rendimento da

polimerização ultrapassou o rendimento obtido com o uso de hexano puro (EXP-15). Desse modo, podemos constatar que quanto menor a polaridade solvente, menor é o efeito de solvatação da espécie iônica e, com isso, maior é a dificuldade da espécie iônica se propagar no meio, pois ela vai tender a ficar na sua forma dormente.

Tabela 47: Influência do tipo de solvente sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O

Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-15	Hexano *	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-27	Hexano (Bu ₂ O)	4,6%	727,0	3028,0	4,2
EXP-28	CH ₂ Cl ₂ (0.4)+ Hexano (0.6)	8,3%	583,2	1304,2	2,2
EXP-29	Tolueno (0.4)+ Hexano (0.6) (Bu ₂ O)	19,4%	852,6	3526,7	4,1

Tempo de polimerização: 60min; temperatura: 0°C. pureza da carga: 99,99% (m/m); volume de solvente: 100mL; Volume de cocatalisador: 330µL; *Volume de cocatalisador: 0 µL

Assim como observado com hexano, o polímero sintetizado por meio do emprego de tolueno e éter dibutilico (Tabela 48) apresentou uma queda tímida no rendimento com a presença de cocatalisador, saindo de 37,6 % (sem cocatalisador) para 24,6 % (na presença de éter dibutílico). Esse resultado é decorrente do fato que os cocatalisadores diminuem a propagação da cadeia polimérica, visto que o carbocátion é estabilizado pelo cocatalisador presente, que é um doador de elétron. Dessa maneira, o carbocátion encontra-se menos disponível no meio e com maior dificuldade de propagar sua cadeia. A propagação é uma das maneiras que a cadeia em crescimento adota para garantir a estabilidade do seu carbocátion terminal através do ataque da dupla do isobuteno.

Além disso, quando a polaridade do solvente é diminuída por meio da mistura de 40 % tolueno em 60 % hexano com o emprego da mesma quantidade de éter dibutílico, o rendimento da polimerização cai para 19,4 %. Essa redução no rendimento reacional é favorecida por conta do carbocátion apresentar maior dificuldade de se propagar, decorrente da redução da polaridade devido à mistura de solventes.

Tabela 48 : Influência do tipo de solvente sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu2O.

Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-30	Tolueno *	37,6%	606,1	1518,1	2,5
EXP-31	Tolueno (Bu2O)	24,6%	813,8	2409,1	3,0
EXP-29	Tolueno (0.4)+ Hexano (0.6) (Bu2O)	19,4%	852,6	3526,7	4,1

Tempo de polimerização: 60min; temperatura: 0°C. pureza da carga: 99,99% (m/m); volume de solvente: 100mL; Volume de cocatalisador: 330µL; *Volume de cocatalisador: 0 µL

Por fim, a Tabela 49 mostra o efeito do solvente isolado da presença de cocatalisador no meio. O polímero sintetizado em tolueno apresentou um aumento expressivo no rendimento quando comparado com o polímero sintetizado nas mesmas condições em hexano, alcançando rendimento de 37,6 %.

Tabela 49 : Influência do tipo de solvente sobre os rendimentos em polímero e as massas molares médias dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.

Experimento	Especificação	Rendimento	Mn (Da)	Mw (Da)	IP
-	C-PIB padrão	-	1722,4	2835,7	1,6
-	HR-PIB padrão	-	2115,0	2769,0	1,3
EXP-30	Hexano	15,2%	2685,4	9517,9	3,5
EXP-15	Tolueno	37,6%	606,1	1518,1	2,5

Tempo de polimerização: 60min; temperatura: 0°C. pureza da carga: 99,99% (m/m); volume de solvente: 100mL; Volume de cocatalisador: 0 µL

4.8.4. Influência sobre as distribuições de massas molares

Por meio da Figura 152 e da Tabela 47, é possível notar claramente a influência do cocatalisador e a influência do solvente na massa molar e na dispersividade da distribuição de massa molar. Quando observamos as amostras com hexano com cocatalisador e sem cocatalisador, notamos que a presença de cocatalisador influenciou significativamente na redução da massa molar média numérica.

Ao observarmos a influência do aumento da polaridade, por meio do emprego da mistura de hexano com outros solventes com maior polaridade, promove uma maior solvatação da espécie catiônica, aumentando a estabilidade do carbocátion e redução de reações de transferência de cadeia. A mistura de diclorometano (CH_2Cl_2) forneceu um polímero com menores massas molares média e distribuição mais estreita. O baixo valor de massa mola média numérica pode ser contribuição da presença de uma maior quantidade de espécies ativas no meio para uma quantidade praticamente constante de monômero. Esse cenário é decorrente do diclorometano apresentar uma polaridade mais elevada que o tolueno, favorecendo o aumento da solubilização do catalisador e, conseqüentemente, provocando o aumento do número de cadeias iniciadas. A redução da dispersividade da distribuição de massa molar é decorrente da maior uniformidade de formação das espécies iniciadas.

Já na presença da mistura de tolueno e hexano, observamos que as massas molares médias e a distribuição de massa molar não apresentaram uma variação tão expressiva quando comparado com o emprego de apenas hexano como solvente.

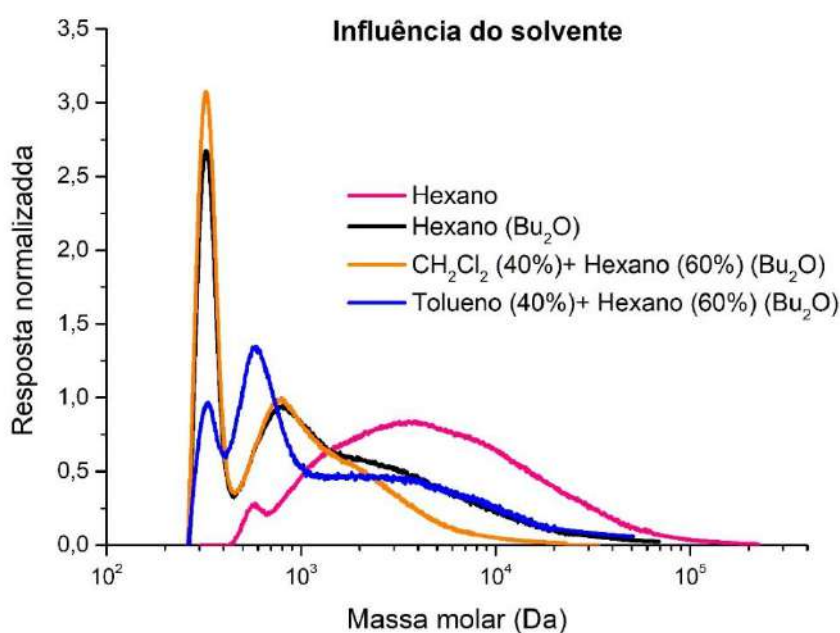


Figura 152. Influência do tipo de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0°C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de $330\ \mu\text{L}$ de Bu_2O

É possível observar na Figura 153 e na Tabela 49 como o solvente, sem o emprego do cocatalisador, influencia nas massas molares médias e na distribuição da massa molar.

O aumento da polaridade promoveu a redução das massas molares médias numérica e ponderal e do índice de polidispersão possivelmente por conta da formação mais uniforme da iniciação das cadeias poliméricas e do aumento da solubilidade das espécies no meio.

Já na Figura 154 e na Tabela 48, a presença de cocatalisador promoveu um ligeiro aumento da massa molar média quando comparado com o polímero sintetizado com tolueno sem o emprego de cocatalisador. Esse resultado pode ter sido motivado pelo cocatalisador estar possivelmente inibindo a iniciação de cadeias poliméricas mesmo com o uso do solvente tolueno. A redução da polaridade do meio diluente diminui a quantidade de espécies solubilizadas e passíveis de iniciar a propagação.

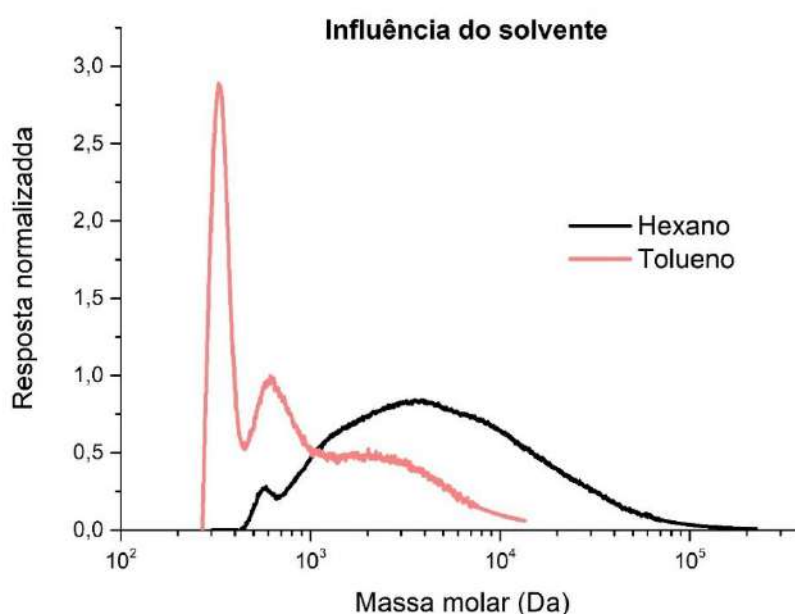


Figura 153. Influência do tipo de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na ausência de cocatalisador.

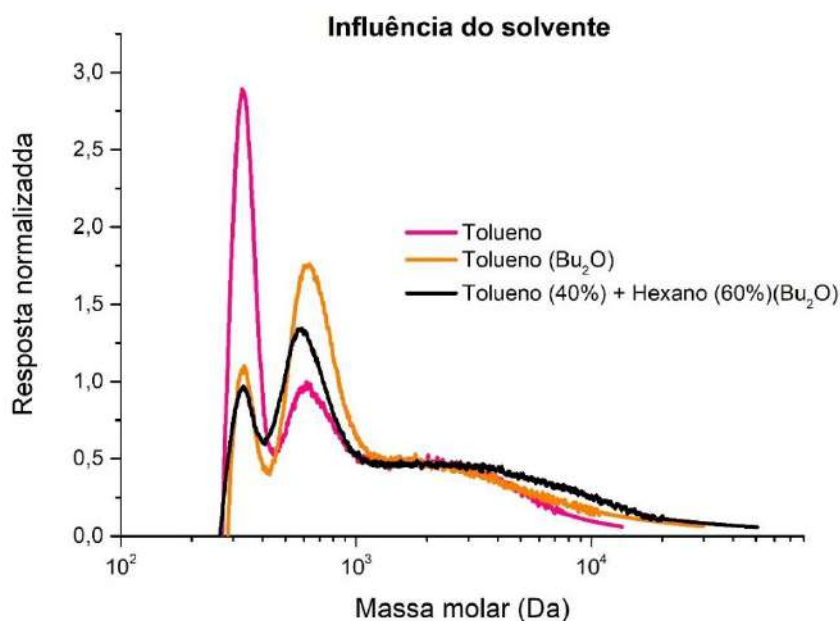


Figura 154. Influência do tipo de solvente sobre as distribuições de massas molares dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

4.8.5. Influência sobre os teores de grupamento vinílico

As amostras sintetizadas com hexano e tolueno a 0 °C sem a presença de cocatalisador apresentaram uma grande razão A/B, sugerindo baixa incidência de teor vinílico. A amostra C-PIB padrão é oriunda de um processo que opera em torno de 30 - 40 °C, portanto como vimos anteriormente nessa faixa de temperatura seria esperada uma razão A/B reduzida, devido ao efeito de redução da massa molar da área A referente ao carbono Sp³, porém a razão calculada foi de 421.83, valor relativamente alto.

A Tabela 50 e o gráfico da Figura 155 mostra nitidamente que a introdução de cocatalisador reduz significativamente a razão entre as áreas A/B, sugerindo o aumento da reatividade, o que pode ser visto qualitativamente por meio dos espectros de FTIR disponíveis no Capítulo VI- Figura 174, Figura 175 e Figura 176.

Tabela 50 : Influência da pureza do tipo de solvente sobre os teores de vinílico por FTIR dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

		Influência do solvente (FTIR)							
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15 Hexano	EXP-30 Tolueno	EXP-57 CH ₂ Cl ₂ (éter dibutilico)	EXP-31 Tolueno (éter dibutilico)	EXP-27 hexano (éter dibutilico)	EXP-28 CH ₂ Cl ₂ (0,4) +hexano(0,6) (éter dibutilico)	EXP-29 Tolueno (0,4) +hexano(0,6) (éter dibutilico)
A	-	-	-	-	-6.549,02	-8.820,40	-9.313,30	-6.620,60	-4.919,45
B	-18,99	-210,73	-4,79	-3,57	-7,56	-20,06	-37,84	-13,56	-10,99
A/B	421,83	45,81	2.047,50	2.420,38	866,75	439,73	246,10	488,26	447,83

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 330µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

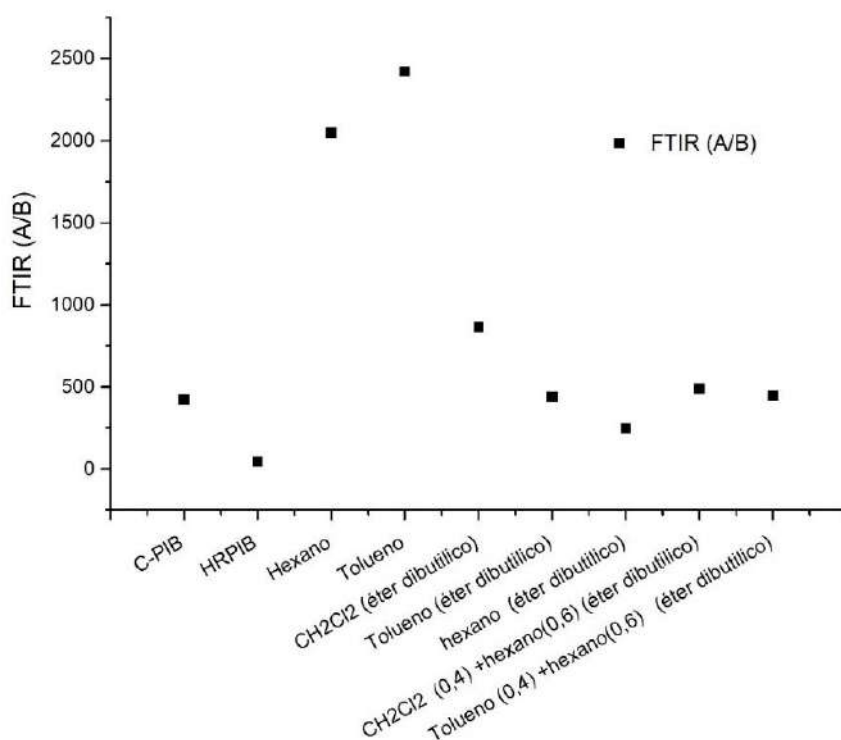


Figura 155: Influência da pureza do tipo de solvente sobre os teores de vinílico por FTIR dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes e 100 mL de solvente.

Os resultados apresentados utilizando a metodologia proposta por UMMADISETTY *et al.* (2011), mostrado no Item 3.5.4., sugerem que ao adicionarmos uma maior quantidade de cocatalisador (330 µL) foi possível observar uma tendência no aumento do teor vinílico. Na Tabela 51 nas Figura 195, Figura 196, Figura 197 e Figura 198 apresentadas no Capítulo VI, é possível observar que a presença de solvente polar contribui para o aumento da reatividade do polímero sintetizado. Ainda que o produto formado não seja HR-PIB, é possível identificarmos a importância do aumento da concentração de cocatalisador e da presença de solvente polar, ainda que este esteja presente em uma mistura de solventes.

Tabela 51 : Influência da pureza do tipo de solvente sobre os teores de vinílico por RMN dos produtos finais das polimerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de solvente e na presença de 330 µL de Bu₂O.

Influência do solvente (RMN)								
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-15	EXP-30	EXP-57	EXP-31	EXP-28	EXP-29
			Hexano	tolueno	CH ₂ Cl ₂ (éter dibutilico)	Tolueno (éter dibutilico)	CH ₂ Cl ₂ (40%) + Hexano (60%) (éter dibutilico)	Tolueno (40%) + Hexano (60%) (éter dibutilico)
A _{PIB-exo} (4.64ppm)	78,40	267,99	7,41	155,29	0,46	339,14	188,28	266,00
A _{PIB-endo} (5.15ppm)	126,30	26,46	35,80	818,38	0,93	201,07	363,37	176,35
A(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	380,71	9245,52	5,59	2413,90	3562,70	1895,87
A(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	7,09	426,94	0,50	326,63	221,66	306,18
A _{PIB-Cl}	1377,87	0,00	365,88	8391,64	4,59	1735,63	3119,39	1283,50
A _{PIB-acoplado}	21,69	52,51	0,00	271,65	0,04	0,00	33,38	40,18
PIB-exo (%)	8,56	77,24	3,28	2,85	12,33	24,09	8,78	23,66

Temperatura: 0°C, tempo de polimerização:60min, volume: 100mL, Volume de cocatalisador: 330µL, *Temperatura de polimerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

A correlação do teor vinílico da Tabela 51 com seus respectivos valores de razão das áreas A/B obtido por FTIR na Tabela 50, fornece uma correlação entre os dados experimentais de -0,59 (Figura 203). Esse resultado mais uma vez sugere que existe uma correlação negativa entre a razão das áreas A/B com o teor vinílico.

Tabela 52 : Influência da quantidade de cocatalisador sobre os teores de vinílico por RMN dos produtos finais das polymerizações de isobuteno conduzidas a 0 °C com a Metodologia 2 de adição de reagentes, 100 mL de tolueno e na presença de Bu₂O

Influência da quantidade de cocatalisador (Tolueno)					
Pico	C-PIB*	HR-PIB**	EXP-30	EXP-44	EXP-31
			Sem cocatalisador	25 µL Bu ₂ O	330 µL Bu ₂ O
A _{PIB-exo} (4.64ppm)	78,40	267,99	155,29	87,74	339,14
A _{PIB-endo} (5.15ppm)	126,30	26,46	818,38	469,79	201,07
A _(1.95-2.05ppm)	1578,03	589,62	9245,52	4707,44	2413,90
A _(5.0-4.75ppm)	100,08	320,50	426,94	140,03	326,63
A _{PIB-Cl}	1377,87	0,00	8391,64	4427,38	1735,63
A _{PIB-acoplado}	21,69	52,51	271,65	52,29	0,00
PIB-exo (%)	8,56	77,24	2,85	3,11	24,09

Temperatura: 0°C, tempo de polymerização:60min, volume: 100mL,solvente: Hexano *Temperatura de polymerização: 30-40°C, **Temperatura não especificada

4.8.6. Conclusões parciais

O solvente influencia significativamente na cinética e nas propriedades de massa molar, rendimento, distribuição de massa molar, dispersividade e teor vinílico. As polymerizações catiônicas são ditas quase vivas e a depender do solvente e dos cocatalisadores empregados no meio esse equilíbrio será mais ou menos deslocado para a forma ativada ou dormente. Na forma ativa a espécie iniciadora está com o carbocátion disponível para iniciar a propagação.

O aumento da polaridade do meio diluente permite que uma maior quantidade de catalisador seja solubilizada e ativada, iniciando as cadeias poliméricas de forma mais uniforme. Dessa maneira, além do solvente aumentar a quantidade de espécies iniciadoras, permite que a distribuição de massa molar se estreite, diminuindo o índice de polidispersão do polímero formado. Por outro lado, uma maior quantidade de espécies iniciadoras presente no meio para consumir uma mesma quantidade de monômero faz com que a massa molar numérica da cadeia polimérica seja reduzida, visto que há a

presença de uma maior quantidade de complexo catalítico iniciando a propagação da cadeia.

Foi possível observar ainda a influência da presença de cocatalisador no meio reacional. Constatou-se que o cocatalisador pode atuar diminuindo a taxa de propagação da cadeia polimérica. Por fim, foi observada, através do espectro de FTIR, a tendência do aumento de teor vinílico no polímero formado. A redução da temperatura promove a formação de polímeros com maior massa molar e conseqüentemente obtivemos um alto valor da razão A/B. Além disso, esse alto valor da razão A/B para os solventes puros sem a introdução de cocatalisador é também decorrente do baixo teor vinílico, característico da área B. No entanto, a presença de cocatalisador contribui significativamente para que a razão das áreas A/B caísse drasticamente, sugerindo, portanto, o emprego do catalisador com o objetivo de elevar o teor vinílico.

Por fim, foi possível notar através do RMN a importância do emprego de solventes ou mistura de solventes que permitam o aumento da polaridade do meio reacional, viabilizando o aumento do teor vinílico. No entanto, é preciso que em conjunto com o solvente com maior polaridade seja introduzido também o cocatalisador no meio reacional.

4.9. Discussão final

A Figura 156 nos permite analisar a correlação dos ensaios experimentais propostos no Item 3.4, avaliando a correlação das variáveis de entrada (massa de monômero, pureza da carga, tempo de polimerização, temperatura, tipo de solvente, quantidade de catalisador, umidade, tipo e quantidade de cocatalisador e metodologia) com as variáveis de saída (rendimento, pressão máxima, pressão final, delta de temperatura, M_n , M_w , IP e FTIR (A/B)). A tabela de correlação sugere:

- Existe uma forte correlação da metodologia com a massa molar ponderal, corroborando os resultados discutidos no Item 4.1.4.
- O volume de solvente apresenta uma forte correlação com o rendimento, a pressão máxima e a massa molar.
- O tempo de reação apresenta uma forte correlação com o rendimento, pressão final e massa molar numérica, visto que maiores tempo de reação permitem o aumento da conversão e rendimento. O aumento da conversão está associado com o aumento do

consumo de monômero e consequente queda de pressão. O aumento do consumo de monômero gera polímeros com massas molares maiores.

- Forte correlação positiva da temperatura inicial de reação com o rendimento e pressão máxima do meio reacional e uma forte correlação negativa com o índice de polidispersão e a razão A/B do FTIR. Note que estes resultados convensam com os resultados reportados no Item 4.4.
- A adição de água na reação apresenta maior correlação positiva com a variação de temperatura e correlação negativa com a pressão máxima. O emprego de água no meio reacional permite a formação de espécies complexadas ativas, capazes de propagar mais rapidamente a cadeia polimérica, promovendo o consumo rápido de monômero e interferindo na queda de pressão do meio reacional.
- O tipo de cocatalisador (éter, álcool ou silano) não possui correlação com as variáveis respostas, no entanto a quantidade de cocatalisador introduzida no sistema reacional apresenta uma forte correlação negativa com o rendimento. Este resultado sugere que maiores quantidades de cocatalisadores prejudicam o rendimento.
- A pureza da carga apresenta uma maior correlação positiva com o rendimento, isso reflete a influência dos outros compostos presentes na corrente de refinado atuarem como agentes de transferência, promovendo o termino das espécies em crescimento e prejudicando o consumo de monômero do meio;
- O tipo de solvente apresenta uma correlação negativa com a massa molar e o índice de polidispersão da distribuição de massa molar. Como observado no Item 4.8, o aumento da polaridade provoca uma redução na polidispersão.
- Forte correlação da massa de monômero com o rendimento e pressão máxima, visto que uma maior quantidade de monômero permite o aumento da conversão e quanto a pressão máxima, por o isobuteno ser gasoso o mesmo influencia de forma mais significativa na pressão final do meio reacional.
- A massa de catalisador introduzida no meio apresenta forte correlação positiva com o rendimento e forte correlação negativa com a massa molar numérica e ponderal. Como esperado uma maior disponibilidade de catalisador no meio, permite a formação de uma maior quantidade de espécies iniciadoras capazes consumir uma maior quantidade de monômero, aumentando a conversão e rendimento. Além disso, como discutido previamente, o aumento da quantidade de espécies iniciadoras promove uma redução da massa molar, visto que os polímeros sintetizados neste

estudo foram realizados em batalada, por meio do emprego de uma quantidade constante de monômero.

.

Variáveis resposta Variáveis de entrada	Rendimento	Pressão máxima	Pressão final	Maior variação de Temperatura (°C)	Mn (g/gmol)	Mw (g/gmol)	IP	FTIR (A/B)
monômero (g)	0,39	0,33	0,23	-0,02	0,15	0,06	-0,15	-0,05
Pureza da carga (%)	0,27	0,16	0,17	0,02	0,02	-0,04	-0,14	0,01
Tempo (min)	0,35	-0,07	-0,46	0,05	0,23	0,09	-0,21	0,01
Temperatura setada (°C)	0,63	0,58	0,28	0,29	-0,11	-0,39	-0,45	-0,50
Tipo de solvente	-0,04	-0,08	0,13	0,03	-0,13	-0,25	-0,25	0,08
Volume de solvente (ml)	0,39	0,33	-0,20	0,02	0,39	0,19	-0,20	-0,11
catalisador(g)	0,39	0,13	-0,12	0,16	-0,61	-0,52	-0,02	-0,06
Volume de água (µL)	-0,07	-0,22	-0,07	0,23	-0,12	-0,13	-0,13	-0,03
Tipo de cocatalisador	-0,14	-0,17	-0,15	0,02	-0,01	0,04	0,04	0,06
Volume de cocatalisador (µL)	-0,32	-0,26	-0,07	-0,08	-0,15	-0,21	-0,12	-0,04
Metodologia	-0,16	0,03	0,03	-0,09	0,68	0,53	-0,05	0,01

Figura 156: Tabela de correlação dos ensaios experimentais propostos no Item 3.4 por meio do emprego do *software* STATISTICA 7®.

Capítulo V – Conclusão

5.1. Conclusão Geral

O estudo da polimerização catiônica do isobuteno em solução foi realizada por meio do emprego de uma ampla análise da influência de parâmetros durante a síntese do PIB. Notou-se que a viabilidade da síntese do poli(isobuteno) convencional no reator tipo autoclave a temperaturas elevadas ($> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) em meio de solvente apolar (hexano) com o emprego de isobutileno puro ou em corrente C4 (refinado). No entanto, nessas condições experimentais, ainda que tenham sido empregados variados cocatalisadores, não foi viável a síntese de HR-PIB.

5.2. Conclusões específicas

- 1) Por meio das análises da metodologia de adição de reagentes, do volume do meio de reação, do tempo de reação, da temperatura, da adição de água, da adição de cocatalisador, da pureza da carga e do tipo de solvente sobre a distribuição de massa molar, sobre a polidispersividade, sobre o rendimento e sobre o teor vinílico do polímero obtido. Por meio dos resultados e discussões apresentados no Capítulo IV, pode-se concluir que:
 - O estudo da metodologia se mostrou necessário, para que fosse possível ajustar o sistema reacional e para identificar qual o melhor modo de alimentação dos reagentes que fosse capaz de apresentar resultados passível de reprodutibilidade. A metodologia 2 apresentou melhor viabilidade e controle do sistema reacional.
 - O estudo da influência do volume de solvente mostrou-se necessário para observar sua influência nas propriedades finais do material formado. Temos que o volume de 100mL apresentou alto rendimento e massa molar um pouco superior a observada a 250mL, podendo isso ser ajustado por meio de um maior ou menor fornecimento de catalisador para o meio.
 - A influência do tempo reação foi necessária para obtenção dos dados de massa molar em tempos diferentes para acompanharmos a maneira na qual a massa molar evolui com o tempo, como também para contribuir como dados de entrada do modelo cinético. Notou-se uma variabilidade pouco expressiva entre os dados de massa molar.

- A influência da temperatura inicial de reação contribui no aumento da solubilização do catalisador, permitindo a ativação de uma maior quantidade de espécies iniciadoras. No entanto, altas temperatura de reação intensifica as reações de transferência de cadeia, favorecendo o término prematuro das cadeias em crescimento e levando a formação de polímero com massa molar reduzida.
- O estudo da influência da água teve como finalidade compreender se o emprego de uma menor ou maior quantidade de água poderia afetar negativamente a polimerização catiônica, desativando as cadeias poliméricas. Foi possível observar que a adição de água no meio reacional passa por uma região ótima (15 ppm), na qual permite obter maiores rendimentos decorrente do aumento das taxas de propagação, no entanto valores em torno de (25 ppm) já são capazes de comprometer a cinética reacional.
- Por meio da influência de cocatalisador, foi identificado a importância do cocatalisador para a distribuição de massa molar, tornando as distribuições mais estreitas, com índice de polidispersão menor, devido a uma maior especificidade das espécies em crescimento. Por outro lado, a presença de cocatalisador interfere diretamente no rendimento, pois diminui as taxas de propagação, decorrente de uma maior estabilização do carbocátion. Com isso a taxa de consumo cai, diminuindo a conversão e rendimento. Por as taxas de consumo de monômero diminuírem, a massa molar também cai. Foi obtido teor vinílico muito baixo, mesmo com o emprego de cocatalisador. Seria preciso aumentar significativamente a quantidade de cocatalisador no meio e observar sua influência. Os cocatalisadores que se mostraram mais promissores em termos de rendimento, dispersividade e teor vinílico foram o éter dibutílico e o éter isoamílico.

- A influência da temperatura inicial de reação contribui no aumento da solubilização do catalisador, permitindo a ativação de uma maior quantidade de espécies iniciadoras. No entanto, altas temperatura de reação intensifica as reações de transferência de cadeia, favorecendo o término prematuro das cadeias em crescimento e levando a formação de polímero com massa molar reduzida.
- A carga de refinado possui outros compostos da corrente C4, capazes de polimerizar. No entanto acredita-se que por as taxas de propagação do isobuteno serem maiores que a taxa de propagação do 1-buteno, cis- 2-buteno e trans-2-buteno, por exemplo, espera-se que o isobuteno presente no meio seja todo consumido inicialmente, por fim as outras espécies presentes na carga podem polimerizar, mas o efeitos difusionais prejudicam a propagação dessas espécies e elas acabam atuando como agente terminadores/ inibidor, matando a reação de polimerização de forma prematura.
- Devido a dificuldade de síntese de PIB com maior reatividade, mesmo com o emprego de cocatalisadores, foi realizado a síntese em meio com maior polaridade. Observou-se que o emprego de solvente com maior polaridade, apesar de aumentar a solvatação da espécie catiônica, não contribuiu para o aumento do teor vinílico, necessitando ainda assim a introdução de cocatalisador no meio reacional.

2) Todos os polímeros sintetizados foram caracterizados quanto a massa molar e sua distribuição, por GPC. Além disso, a possibilidade de presença de insaturação vinílica terminal foi caracterizada por RMN e FTIR

5.3. Considerações finais

O presente estudo foi realizado pela primeira vez no nosso grupo. Com isso, o desenvolvimento desse trabalho demandou uma grande quantidade de experimentação para poder identificar como alguns fatores influenciam nas propriedades finais do polímero formado. Apesar de algumas influências já terem sido estudadas na literatura, muitas delas foram realizadas por meio da síntese do PIB em tubo de ensaio de 30 mL. Portanto, em um reator do tipo autoclave, com um bocal de alimentação, teríamos certamente condições experimentais distintas.

Como sugestão para trabalhos futuros seria importante investigar as variáveis reportadas neste estudo (temperatura, catalisador/monômero, tipo de solvente, teor de água, etc.) por meio do emprego de um desenho de experimentos (DOE), com a finalidade de observar a correlação e a influência que uma variável pode atuar na outra. É importante também investigar o aumento da concentração de cocatalisador no meio em conjunto com a influência de várias proporções de mistura de solventes (polar e apolar). Na condição ótima (maior rendimento e maior teor vinílico), realizar a síntese em tempos variados para que contribua com dados cinéticos a serem usados para validação e estimação dos parâmetros. Outro teste que pode ser investigado é o desacoplamento do efeito da temperatura e concentração de catalisador, por meio da saturação prévia do catalisador no solvente e posterior variação de temperatura. Por fim, sabe-se que as polimerizações catiônicas carecem de informações cinéticas na literatura, portanto o desenvolvimento de modelo cinético capaz de prever a polidispersividade da distribuição de massa molar do PIB, bem como a estimação dos seus respectivos parâmetros cinéticos se tornam bastante relevantes.

Capítulo VI– Anexos

6.1. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

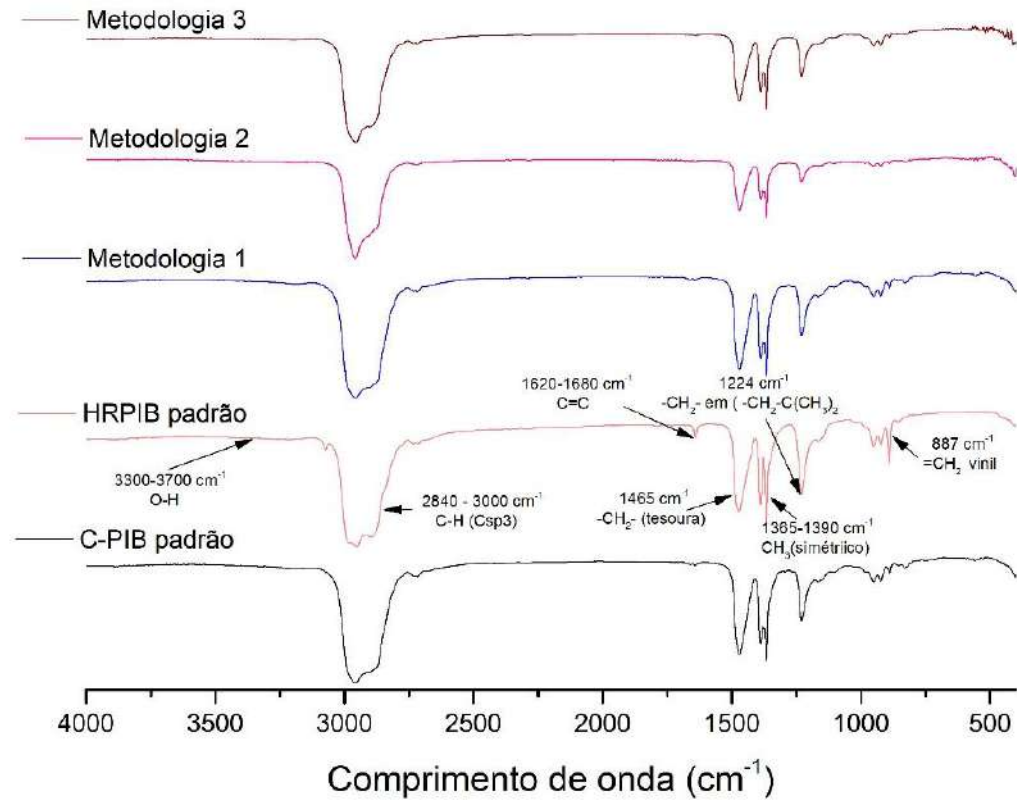


Figura 157. Espectros de FTIR comparativo das metodologias

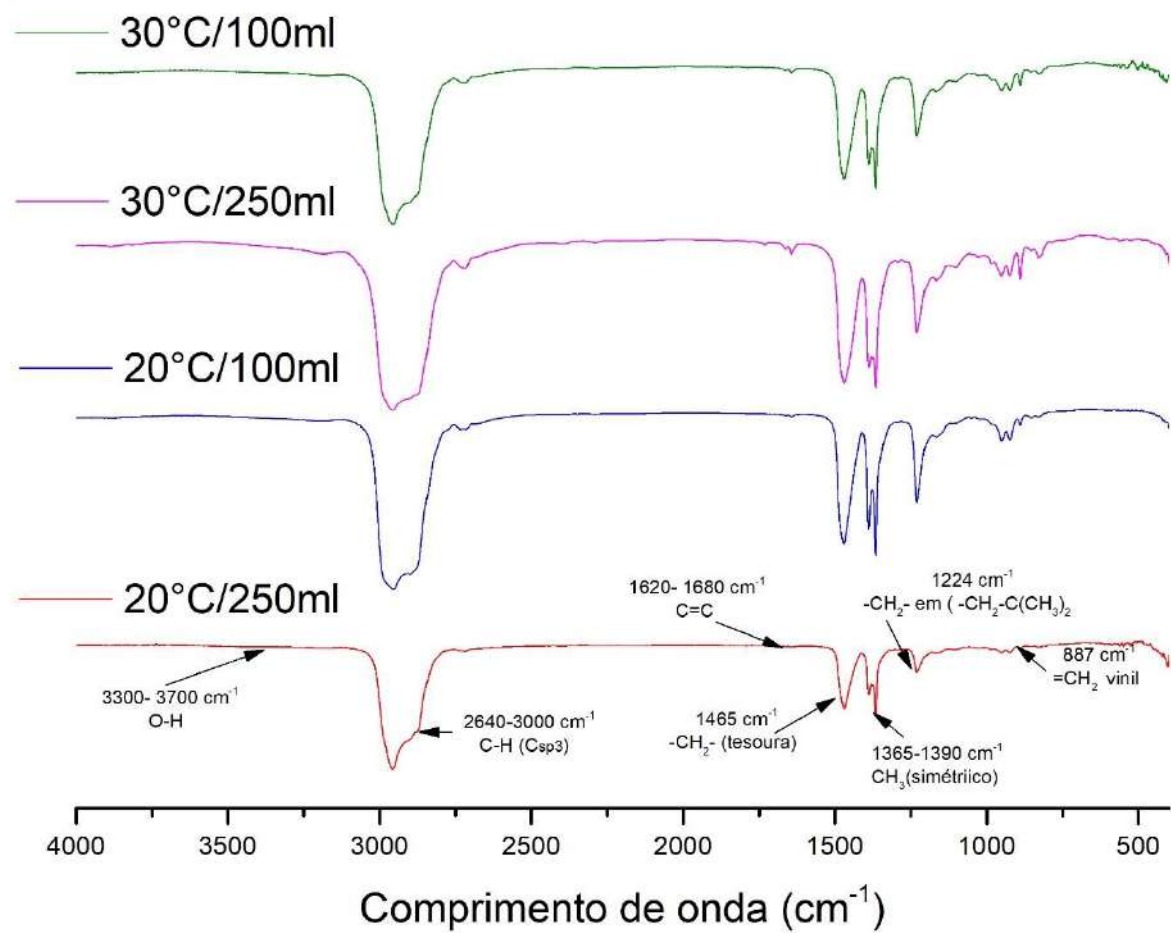


Figura 158. Influência do volume nos espectros de FTIR

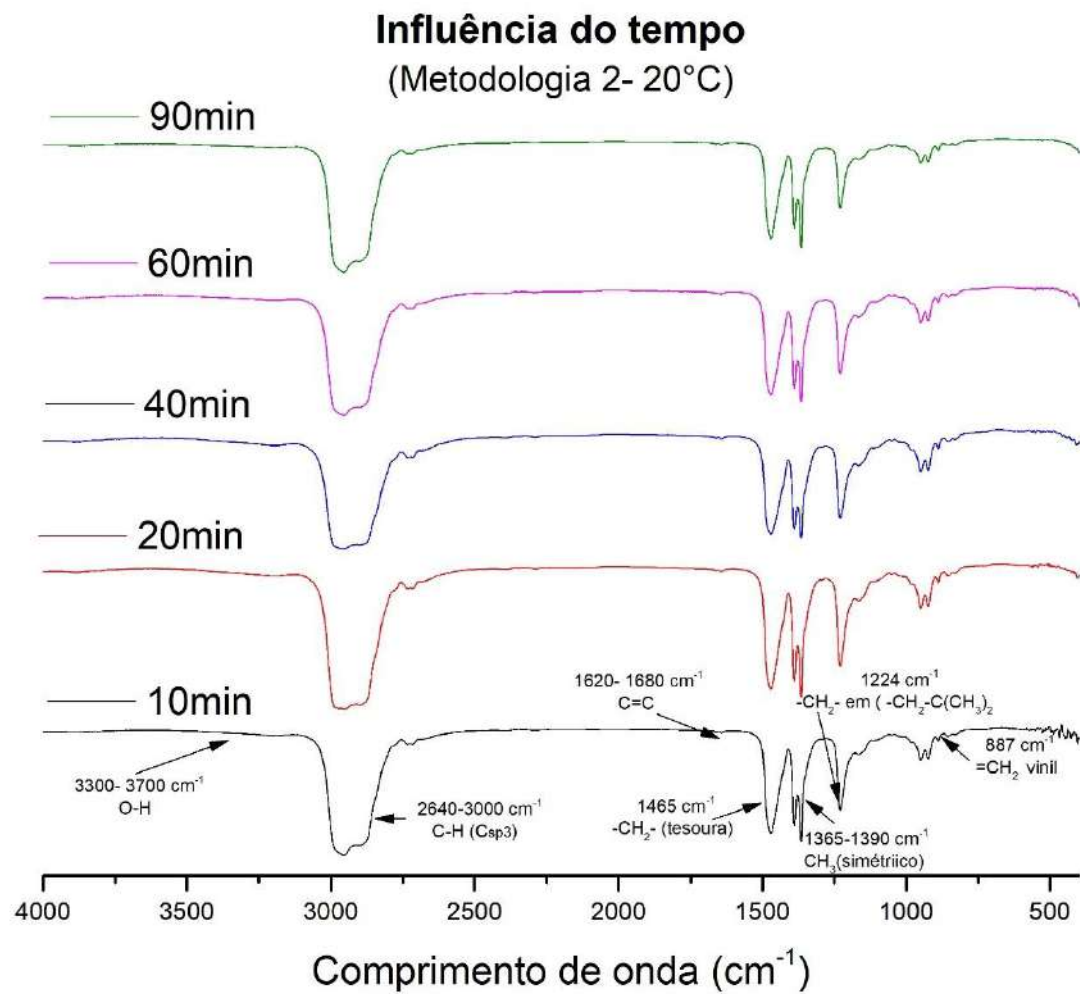


Figura 159. FTIR – Influência do Tempo, com temperatura inicial de 20°C

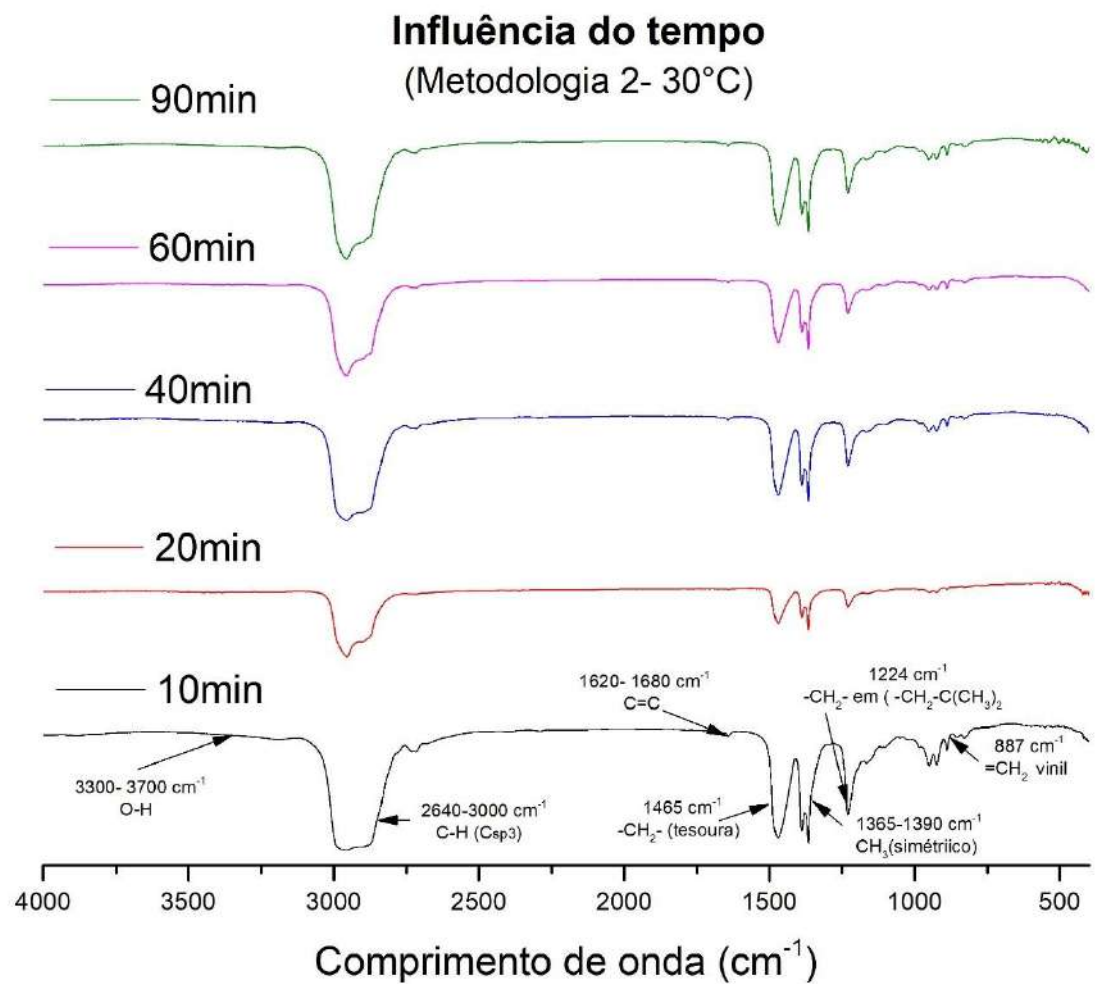


Figura 160. FTIR – Influência do Tempo, com temperatura inicial de 30°C

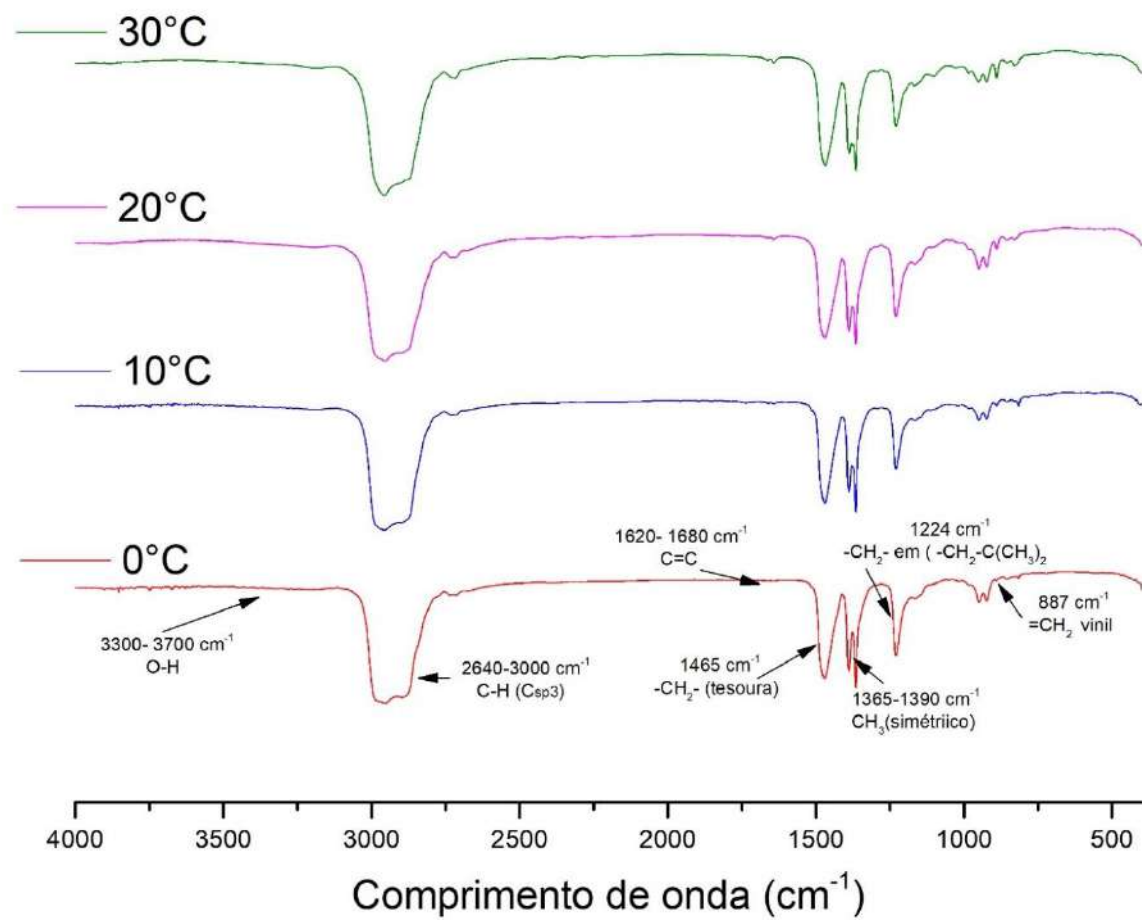


Figura 161. Influência da temperatura inicial nos espectros de FTIR, sem cocatalisador

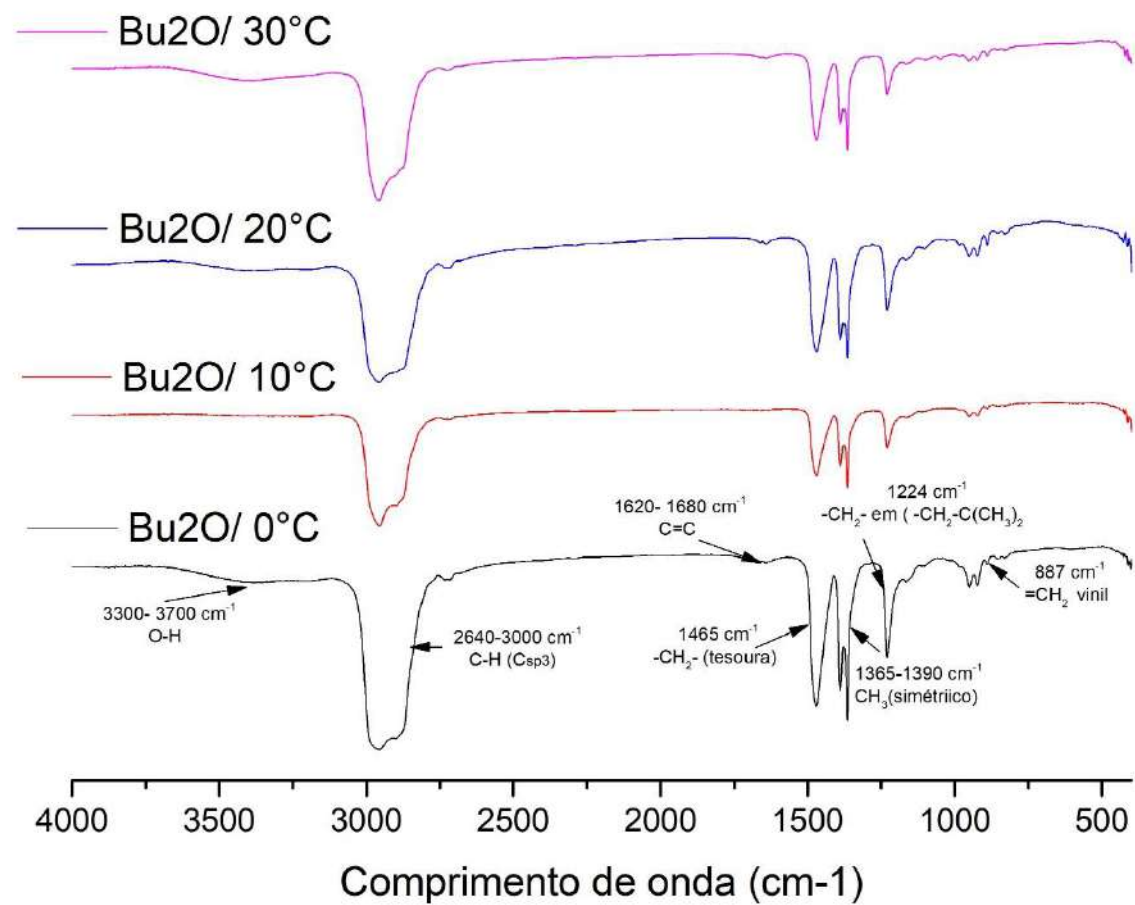


Figura 162. Influência da temperatura inicial nos espectros de FTIR, usando éter dibutílico

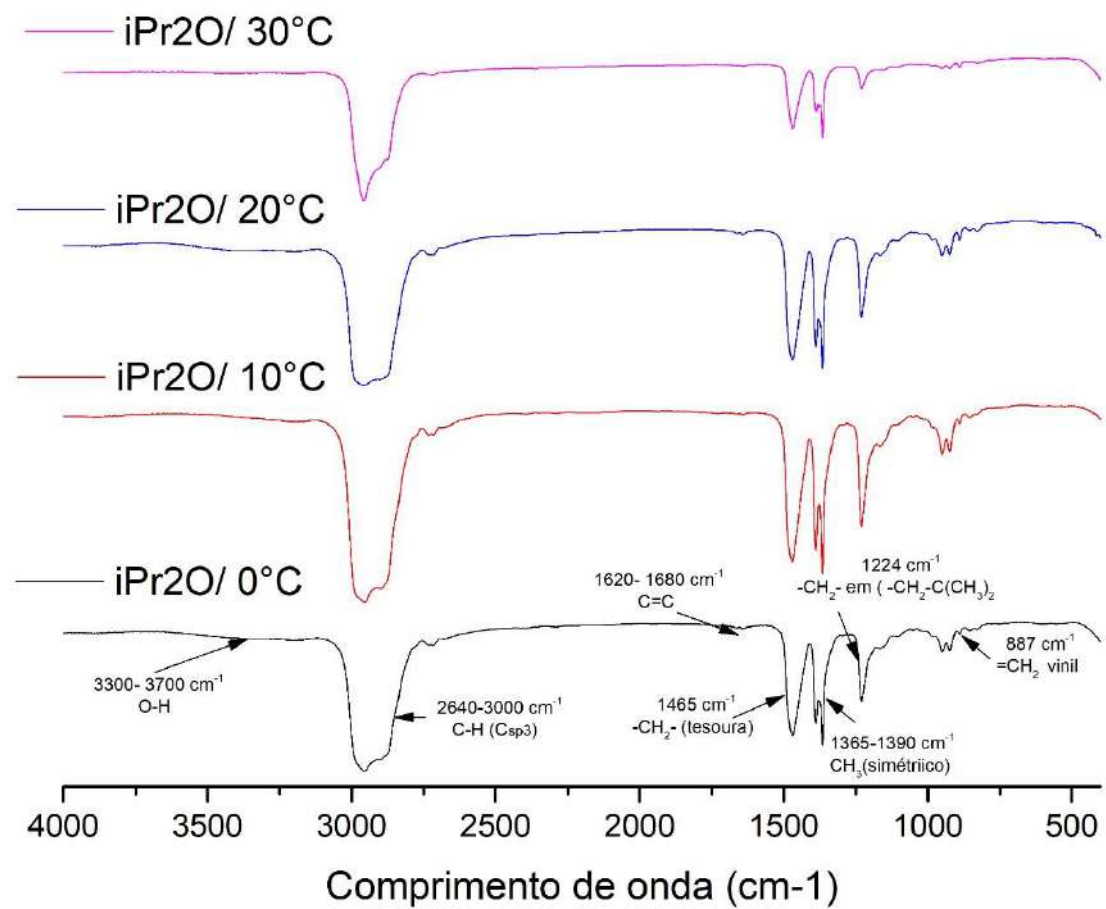


Figura 163. Influência da temperatura inicial nos espectros de FTIR, usando éter isopropílico

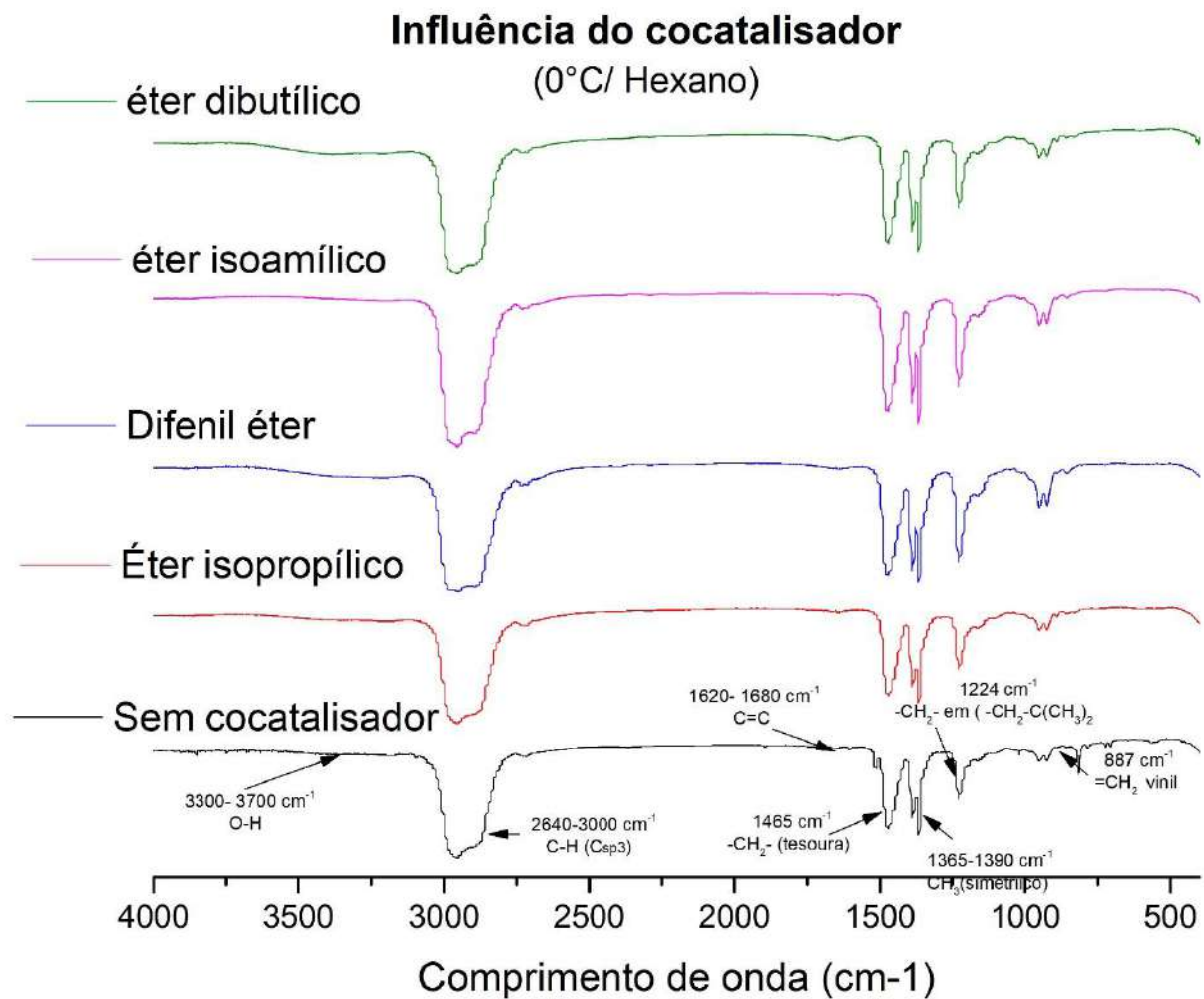


Figura 164. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando éteres a T=0°C

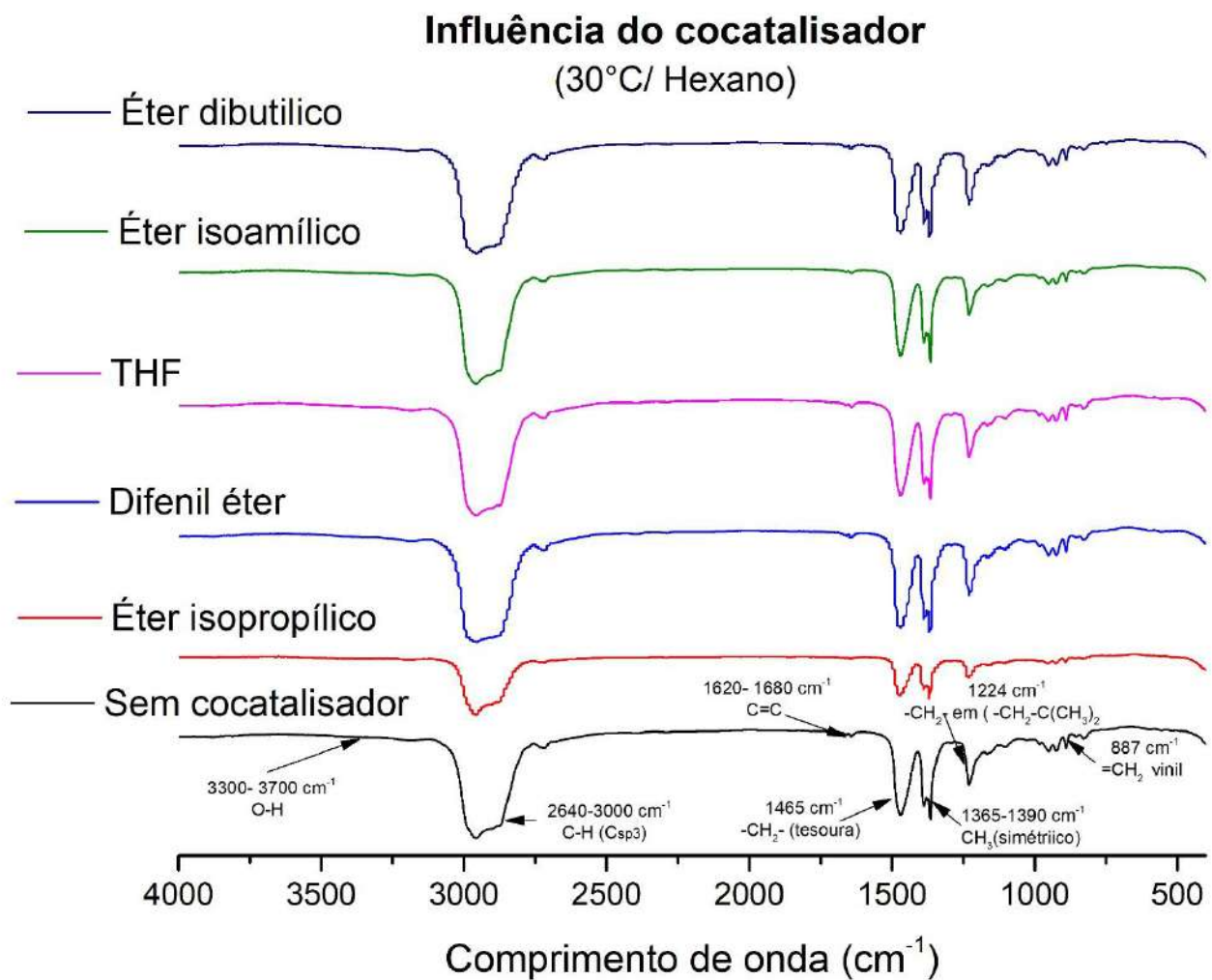


Figura 165. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando éteres a T=30°C

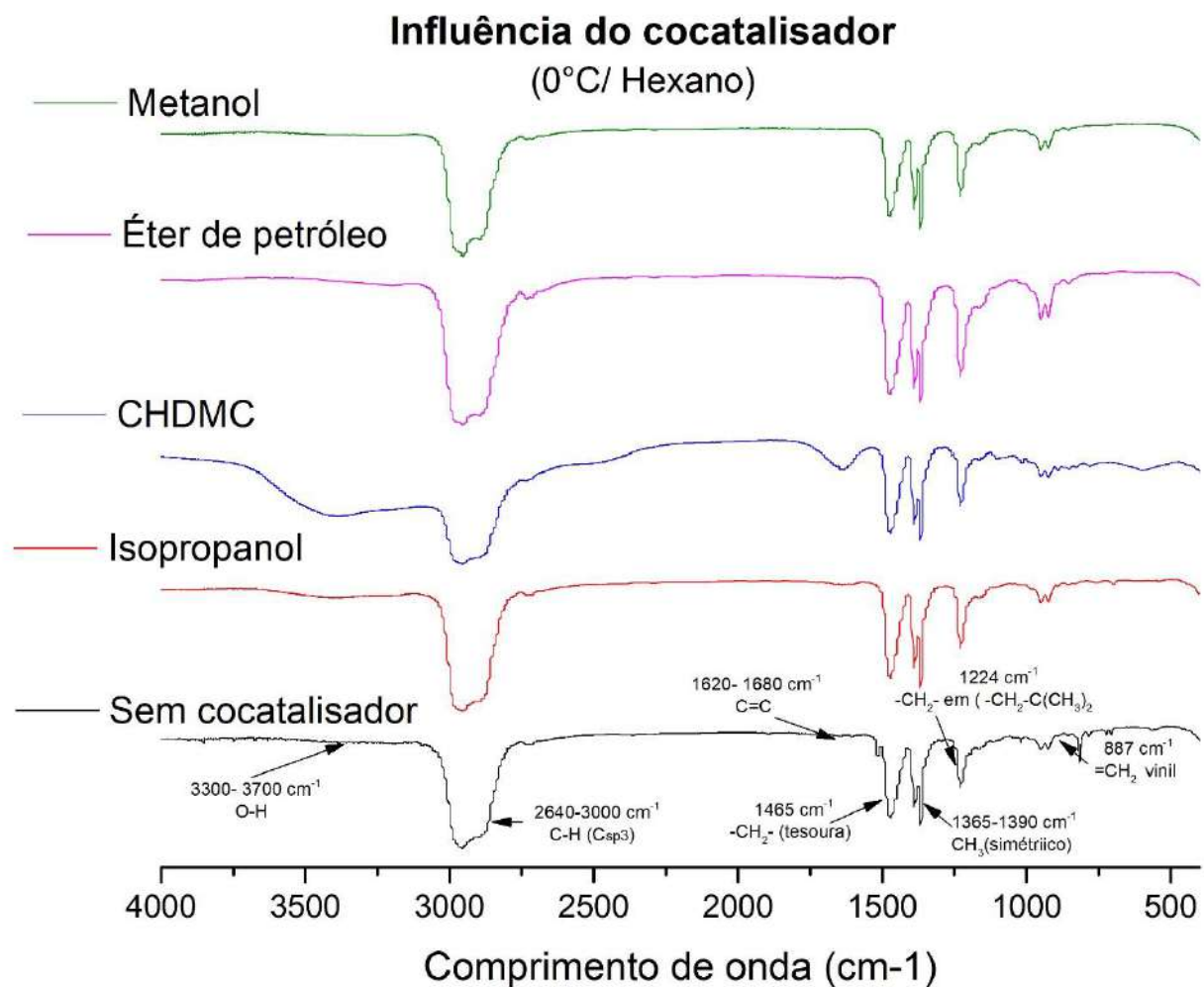


Figura 166. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando álcoois e silano a T=0°C

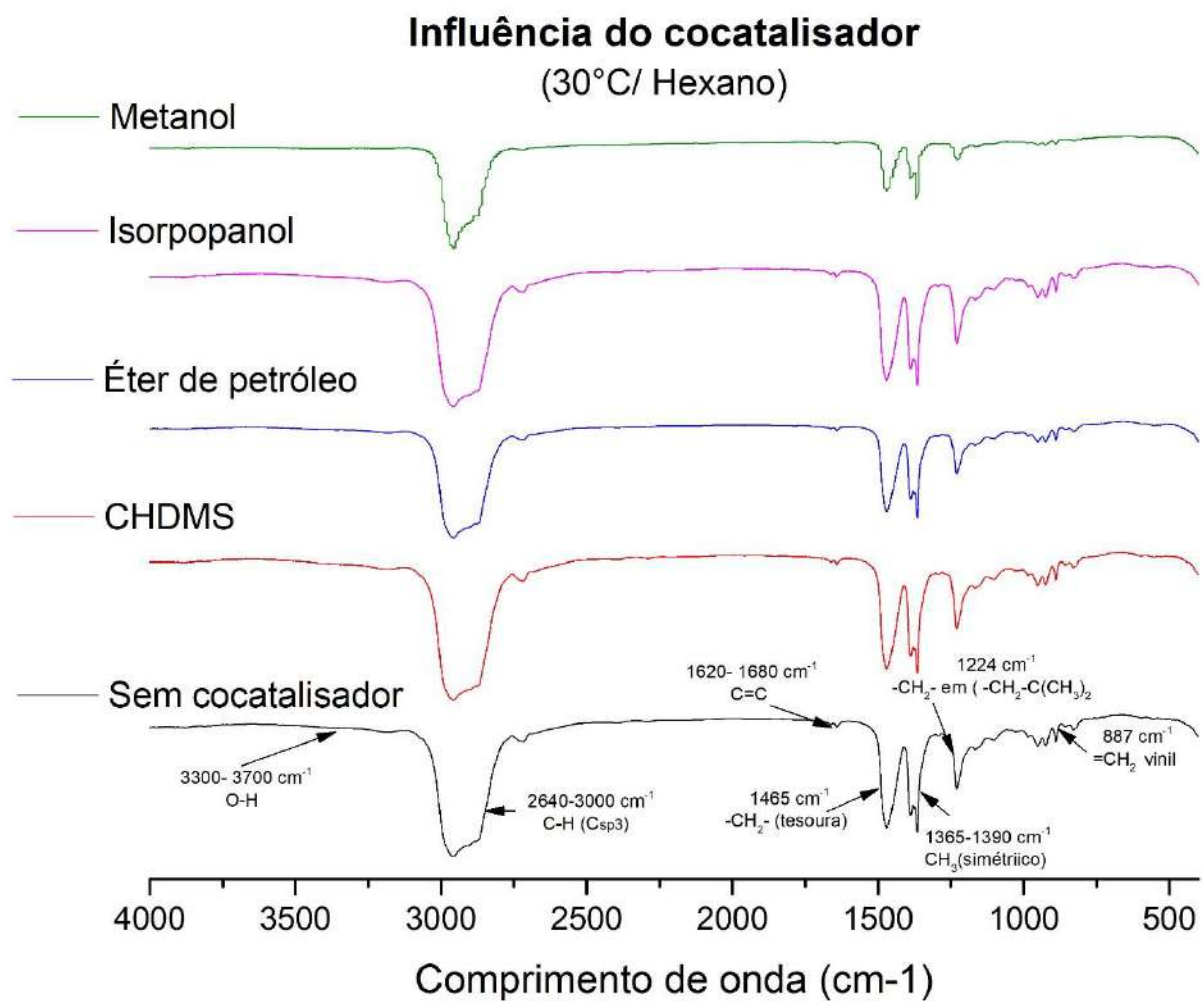


Figura 167. Influência de cocatalisadores nos espectros de FTIR, usando álcoois e silano a T=30°C

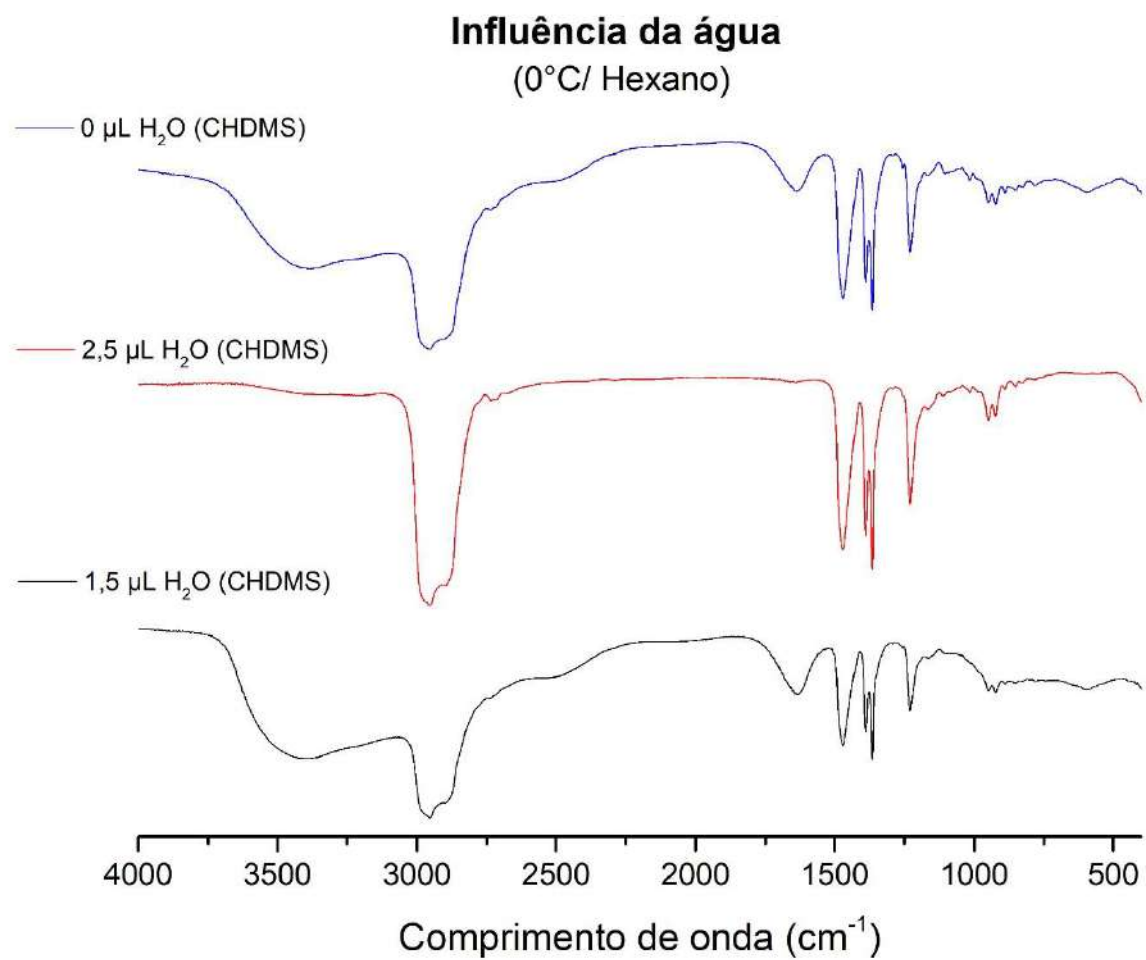


Figura 168. Influência de água nos espectros de FTIR, usando CHDMS a T=0°C

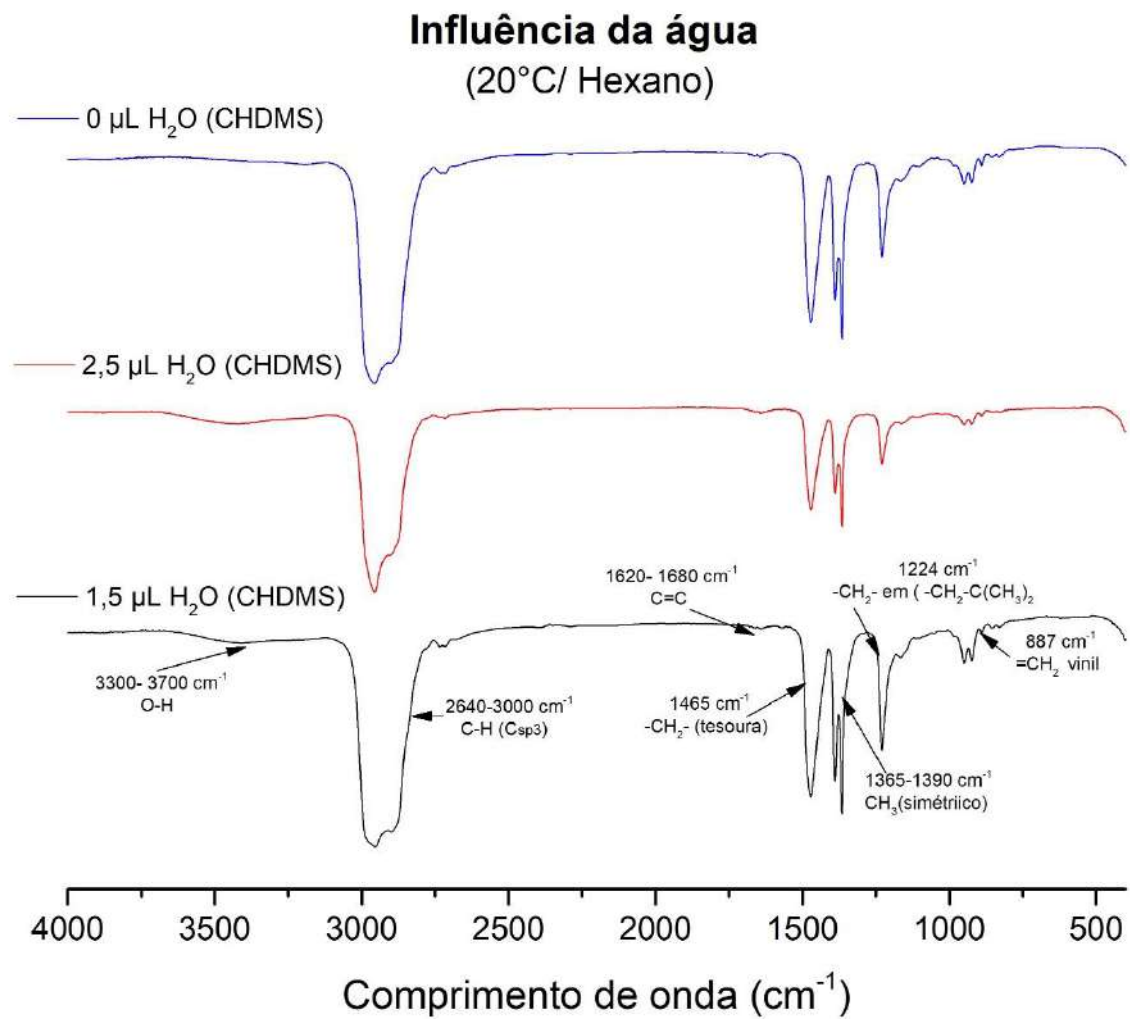


Figura 169. Influência de água nos espectros de FTIR, usando CHDMS a $T=20^\circ\text{C}$

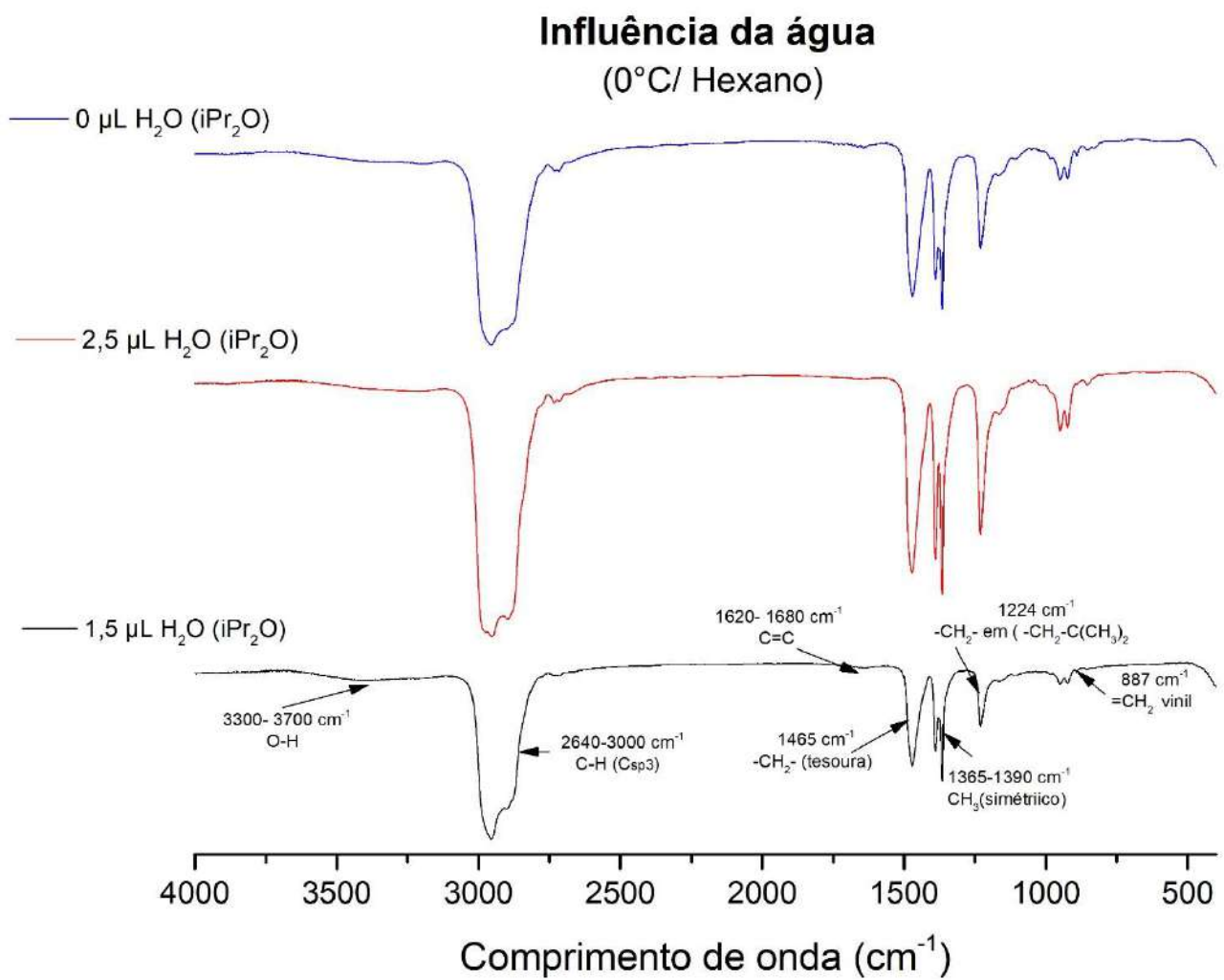


Figura 170. Influência de água nos espectros de FTIR, usando éter isopropílico a T=0°C

Influência da água (20°C/ Hexano)

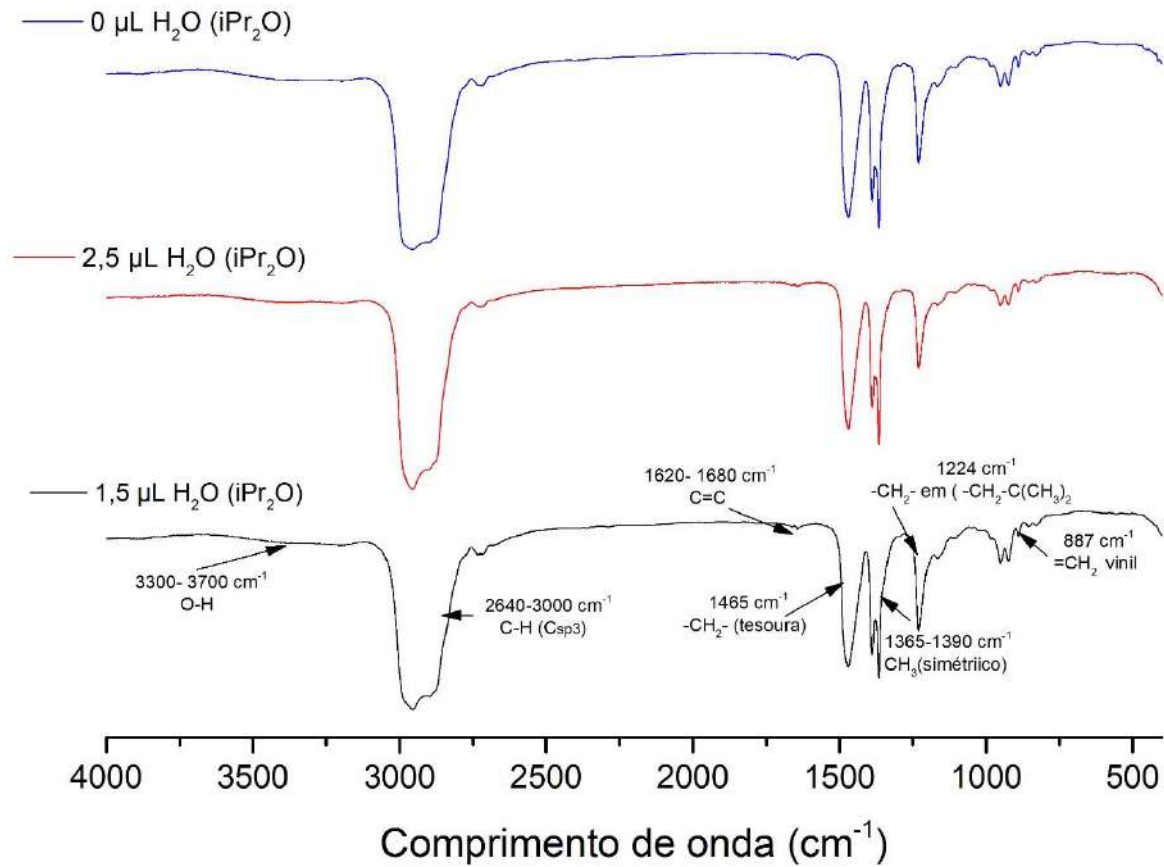


Figura 171. Influência de água nos espectros de FTIR, usando éter isopropílico a T=20°C

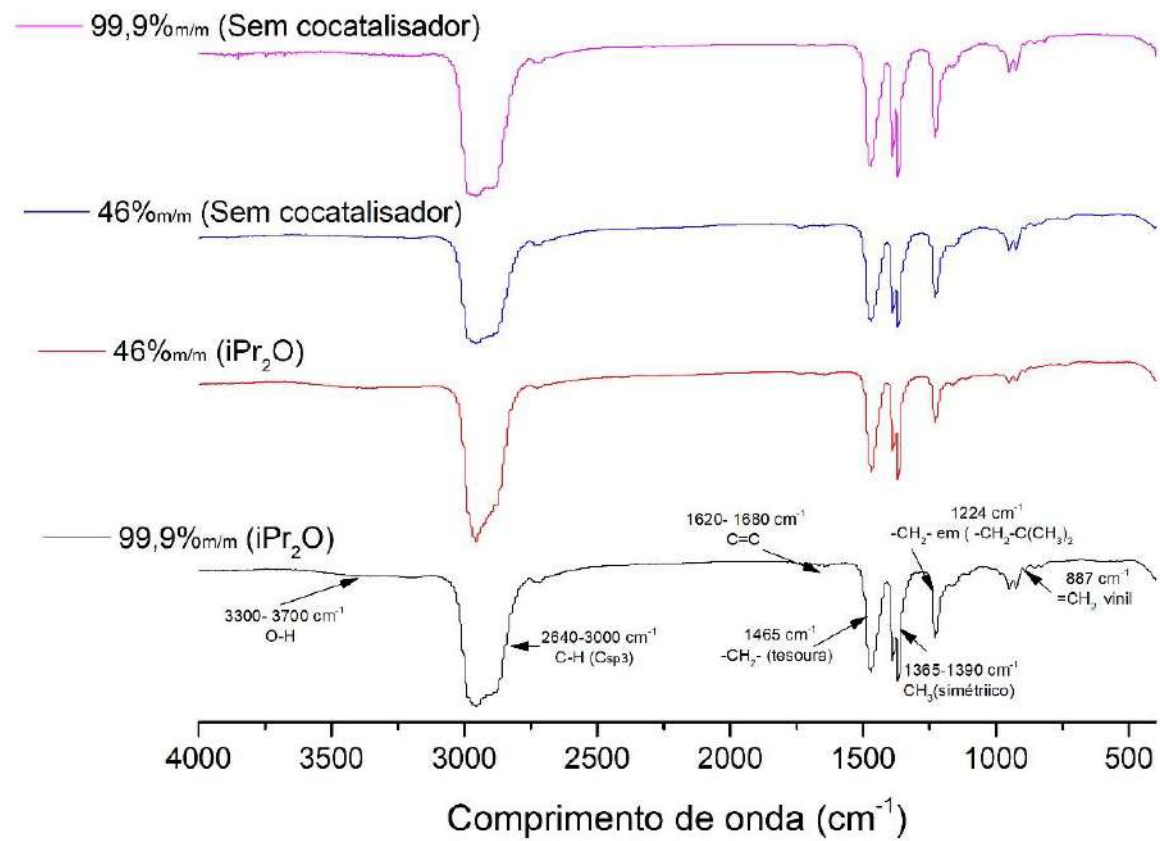


Figura 172. Influência da pureza da carga no teor vinílico por FTIR com iPr₂O

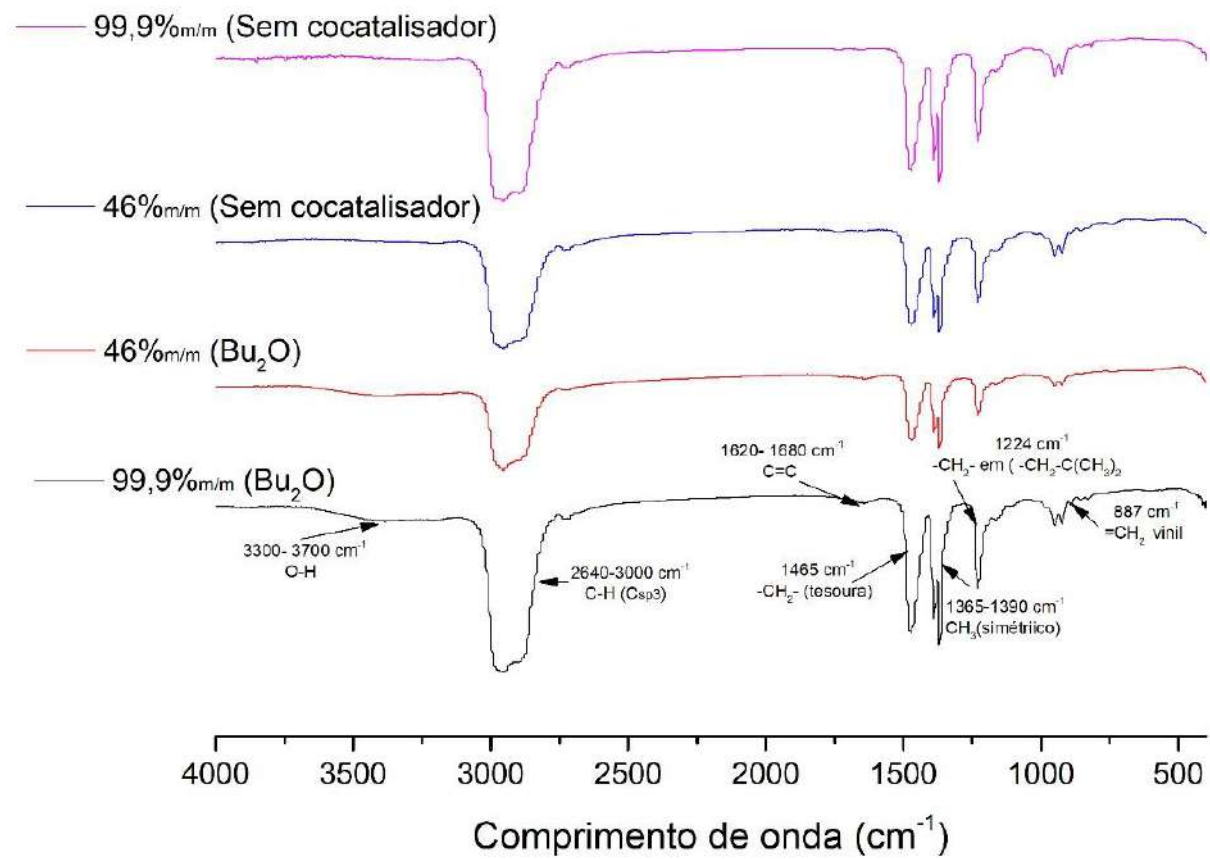


Figura 173. Influência da pureza da carga no teor vinílico por FTIR com Bu₂O

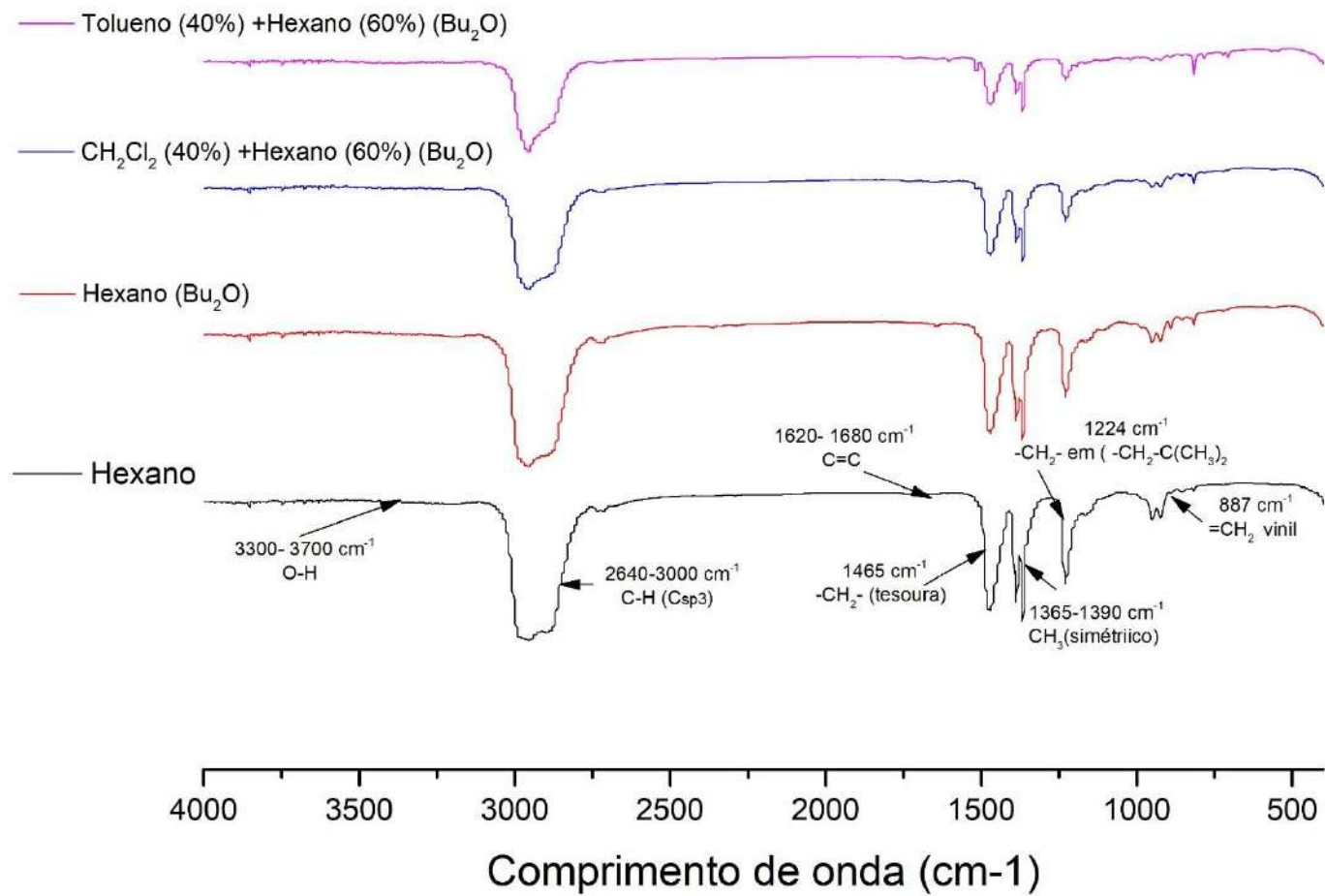


Figura 174. Influência do solvente nos espectros de FTIR

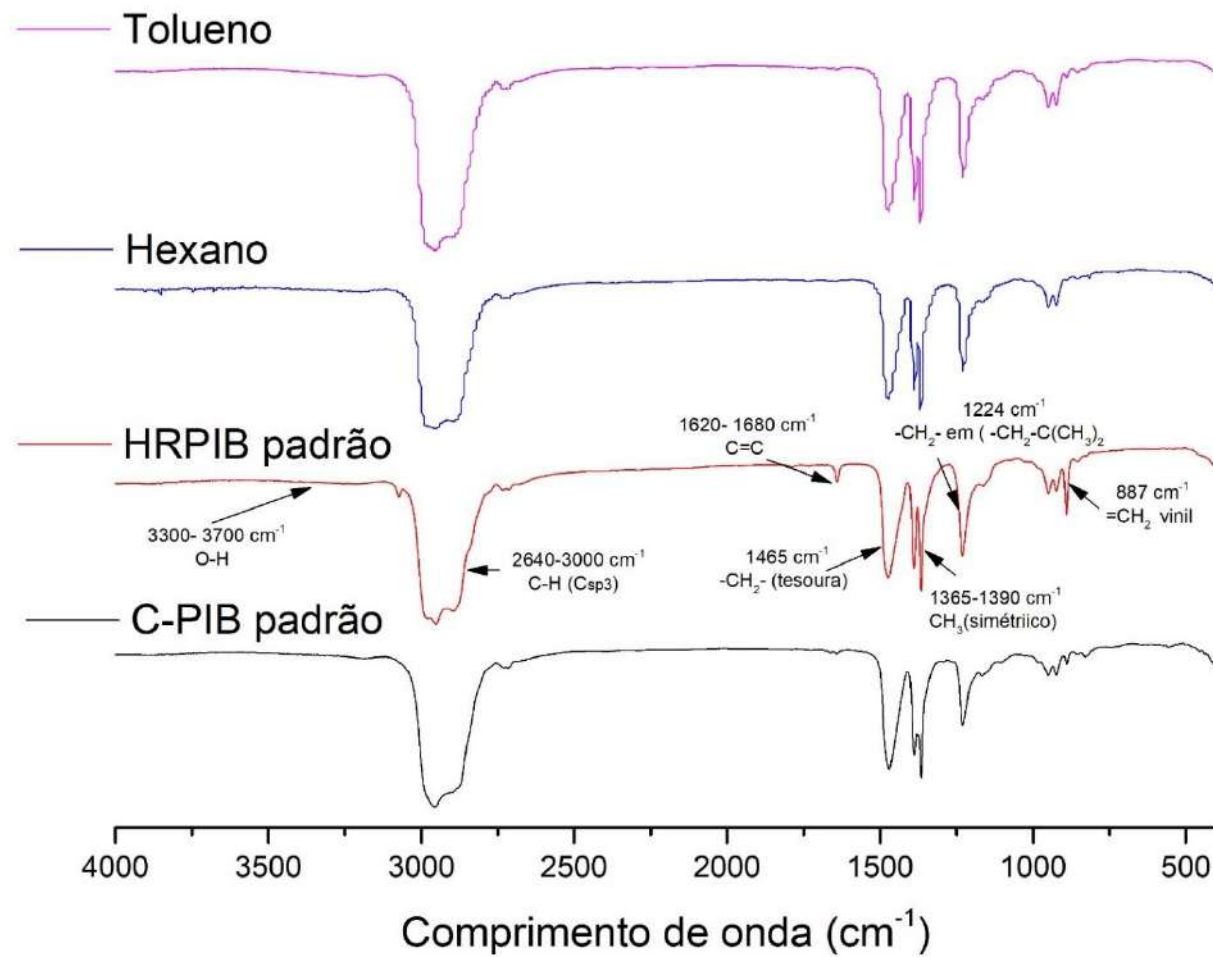


Figura 175. Influência do solvente, sem cocatalisador nos espectros de FTIR

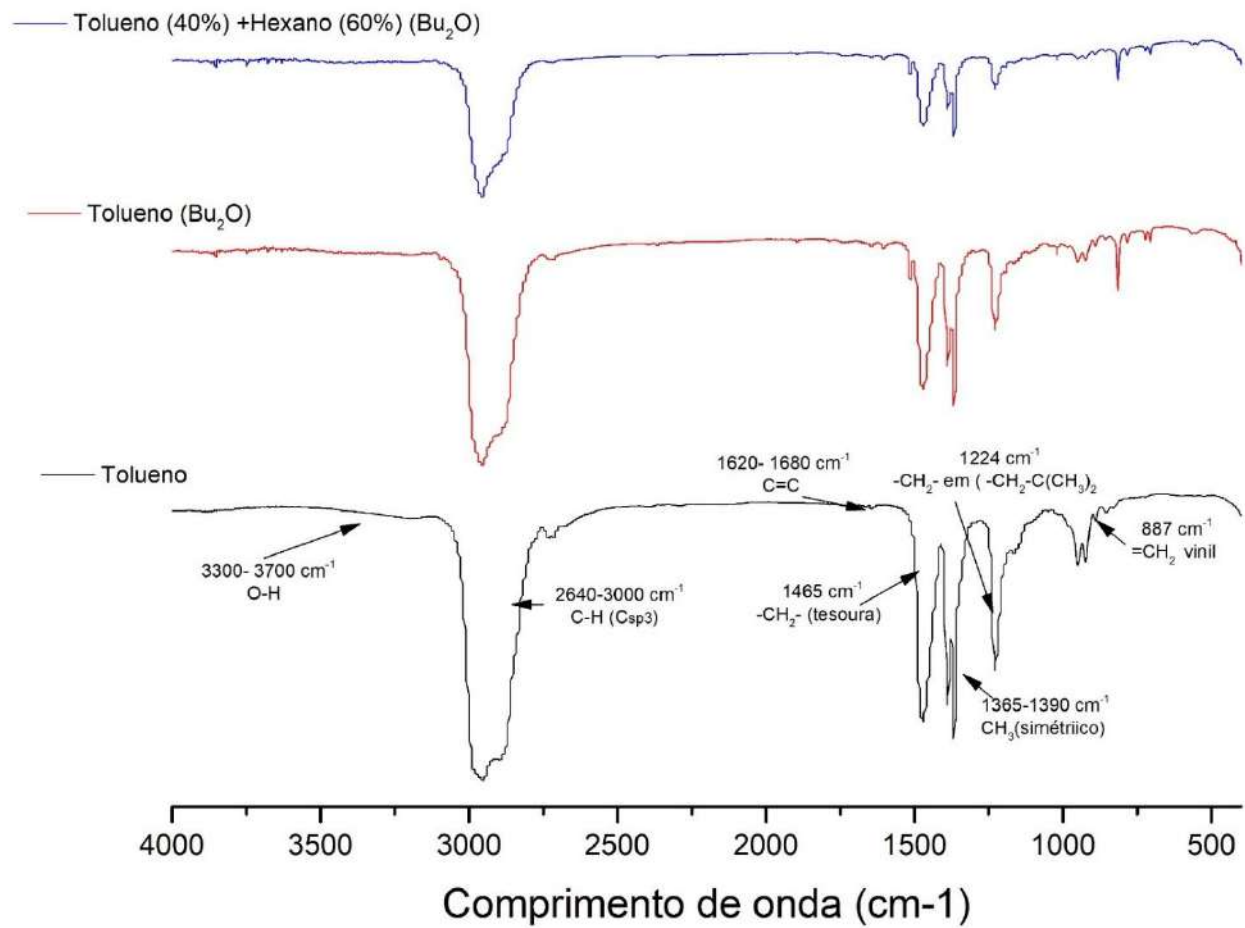


Figura 176. Influência do solvente (toluene) nos espectros de FTIR

6.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

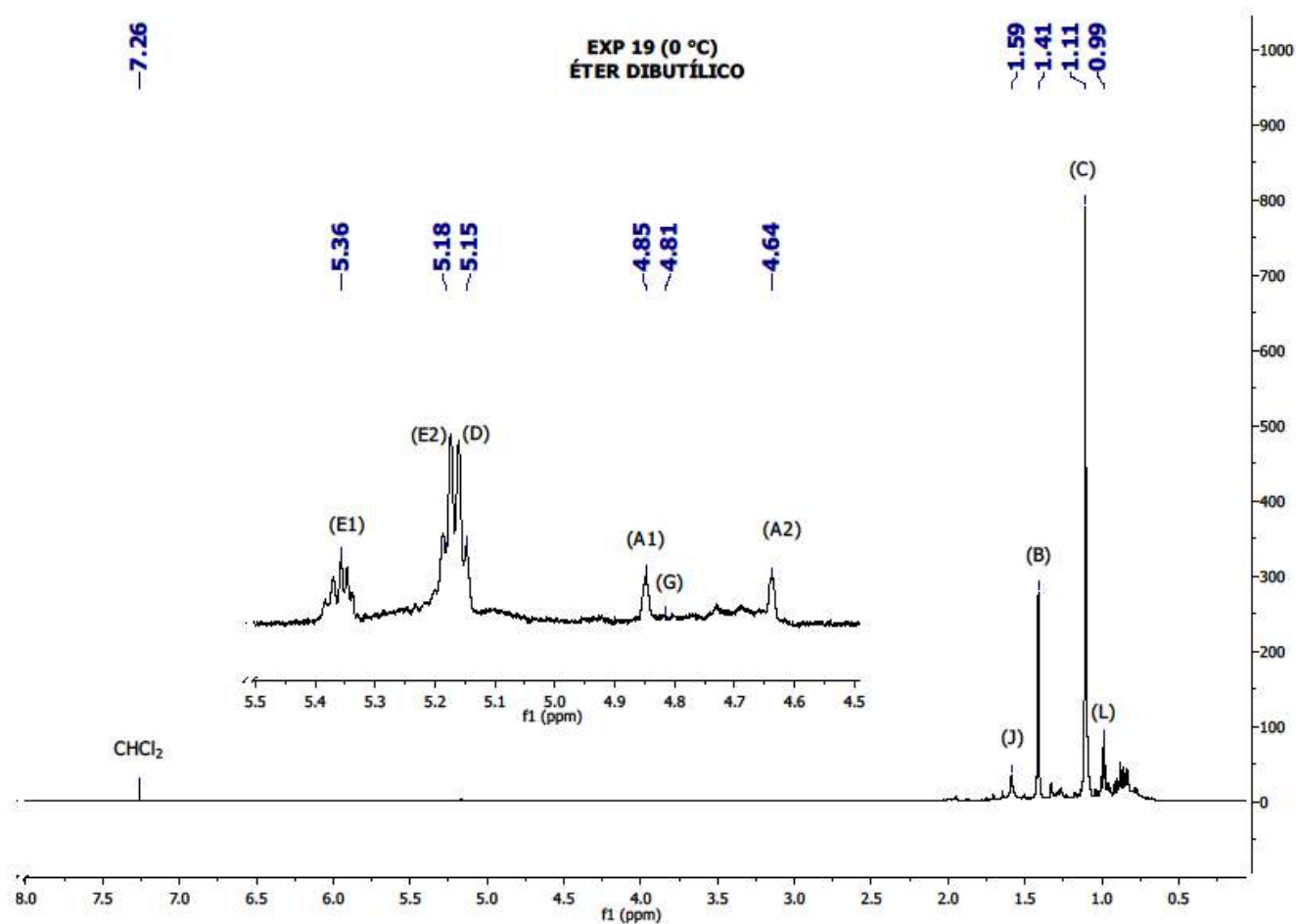


Figura 177. Espectro de RMN do experimento EXP 19 a 0 °C com 25 μ L de éter dibutílico.

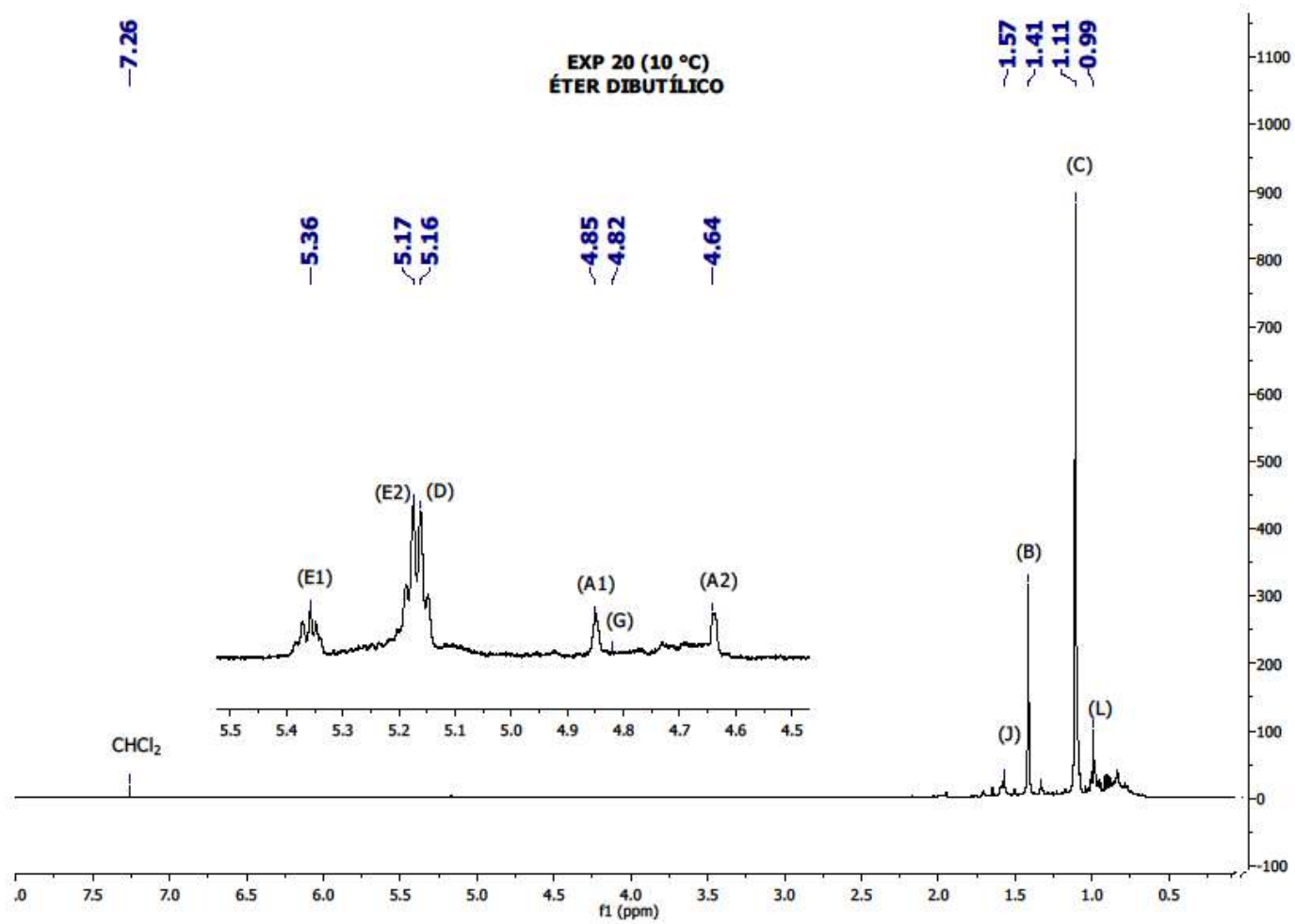


Figura 178. Espectro de RMN do experimento EXP 20 a 10 °C com 25 μL de éter dibutílico.

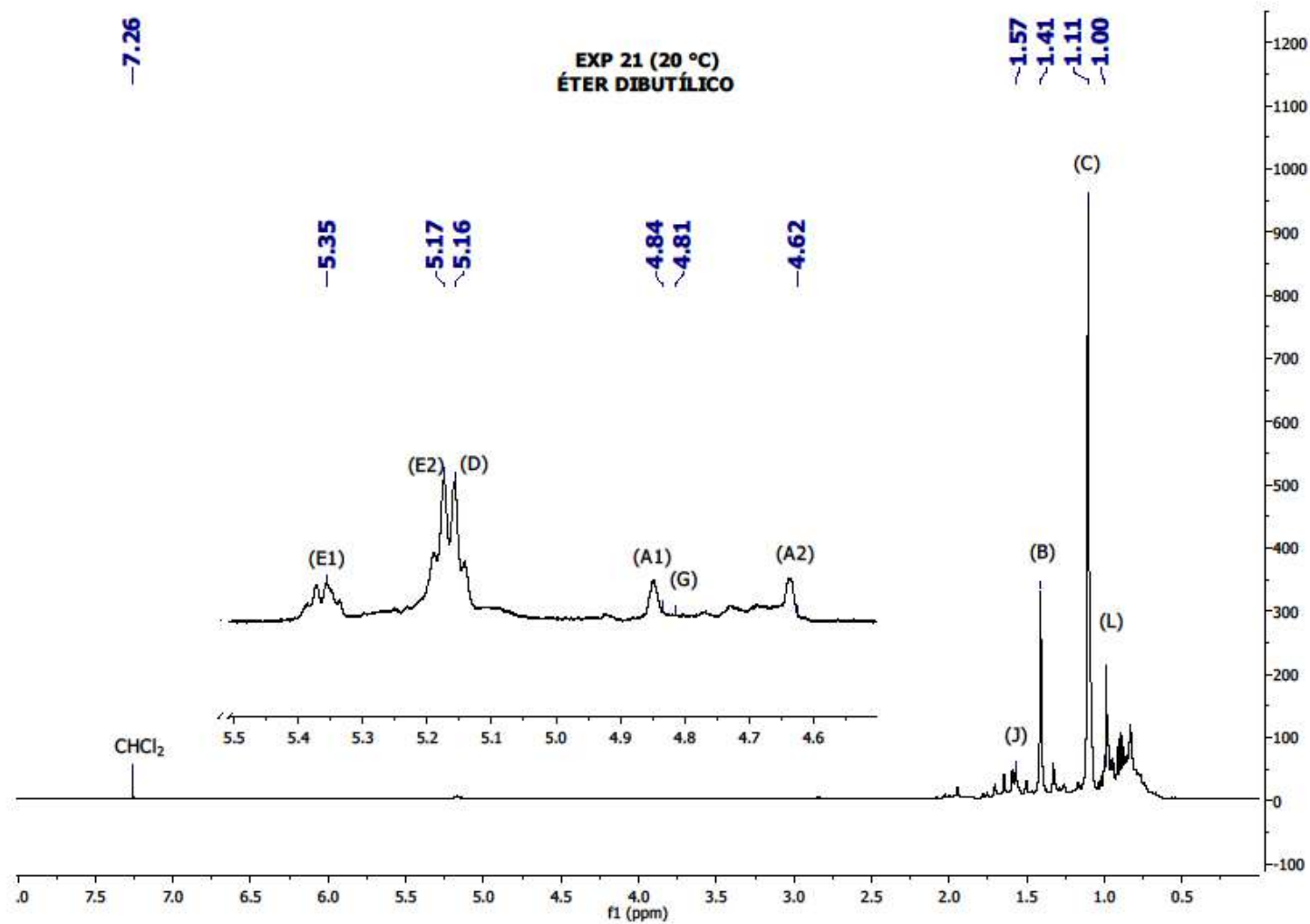


Figura 179. Espectro de RMN do experimento EXP 21 a 20 °C com 25 µL de éter dibutílico.

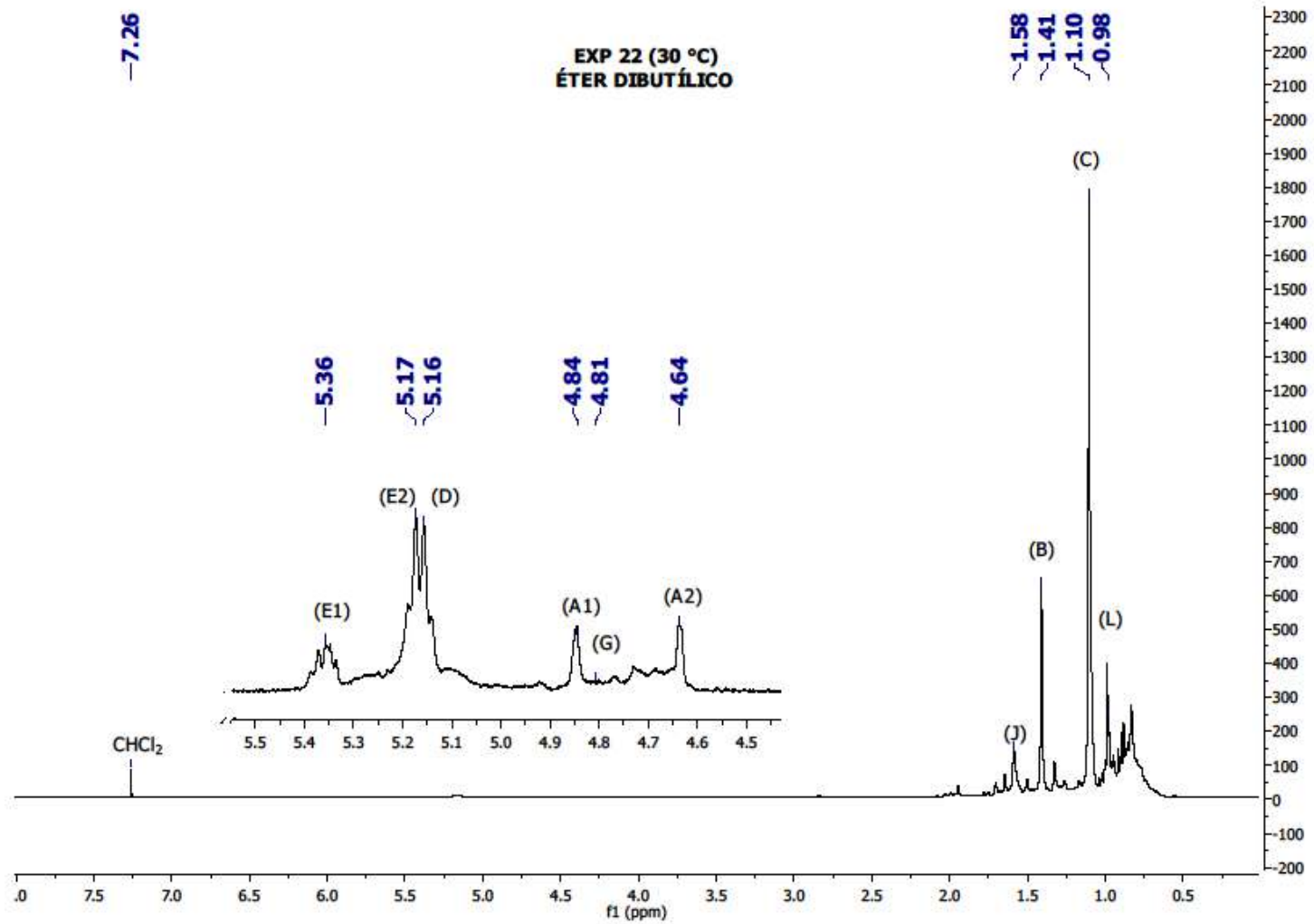


Figura 180. Espectro de RMN do experimento EXP 22 a 30 °C com 25 μ L de éter dibutílico.

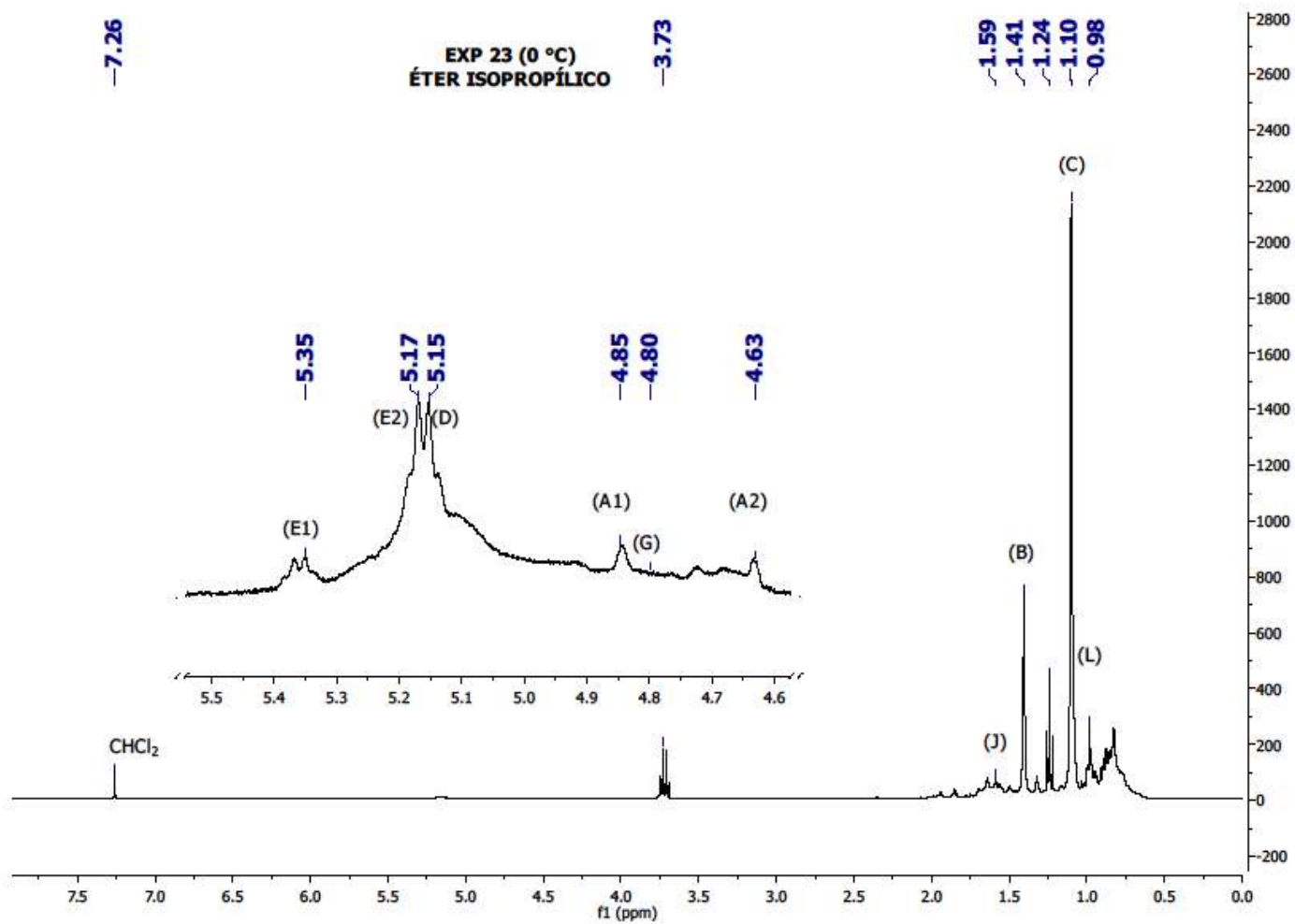


Figura 181. Espectro de RMN do experimento EXP 23 a 0 °C com 25 µL de éter isopropílico

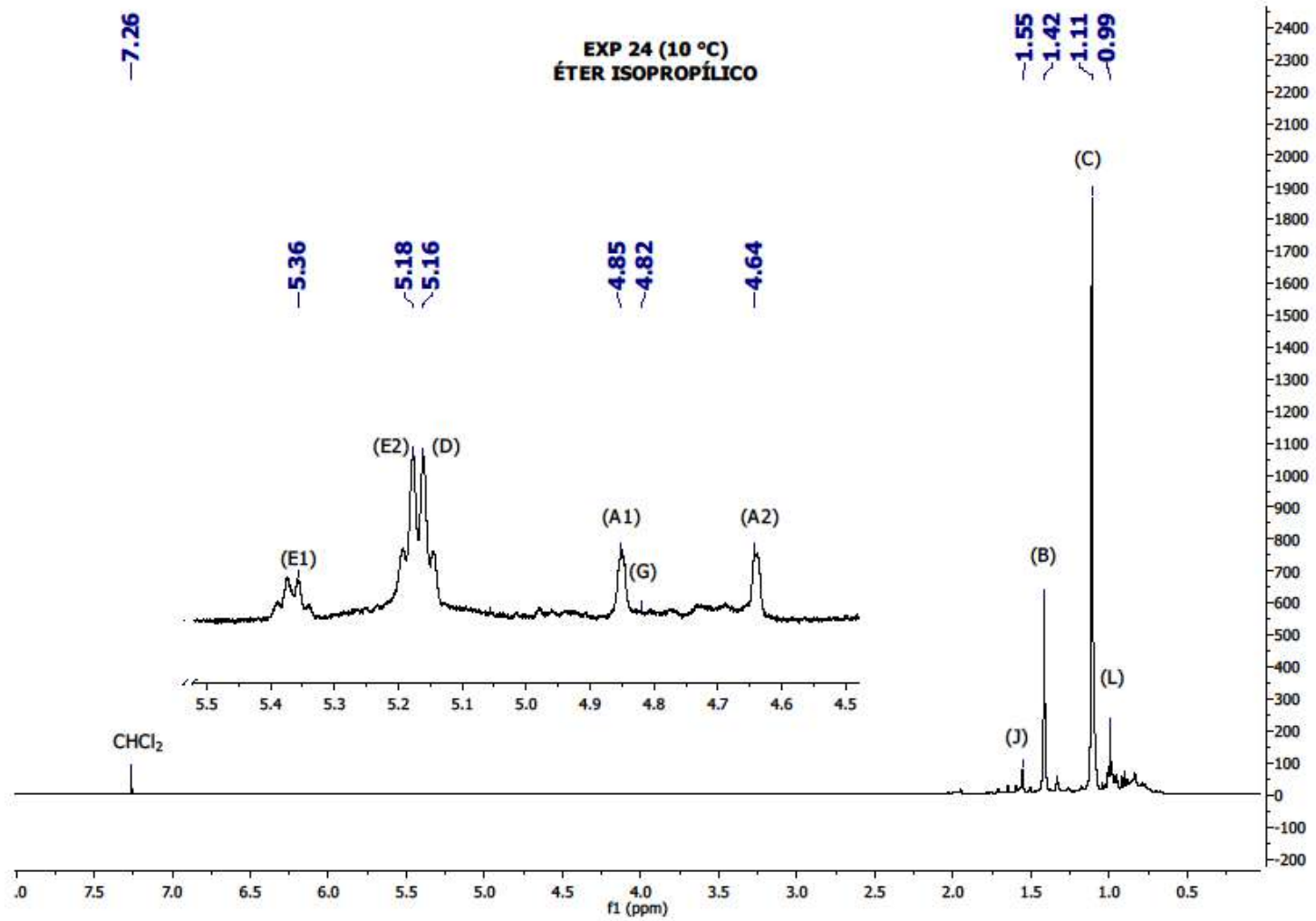


Figura 182. Espectro de RMN do experimento EXP 24 a 10 °C com 25 µL de éter isopropílico

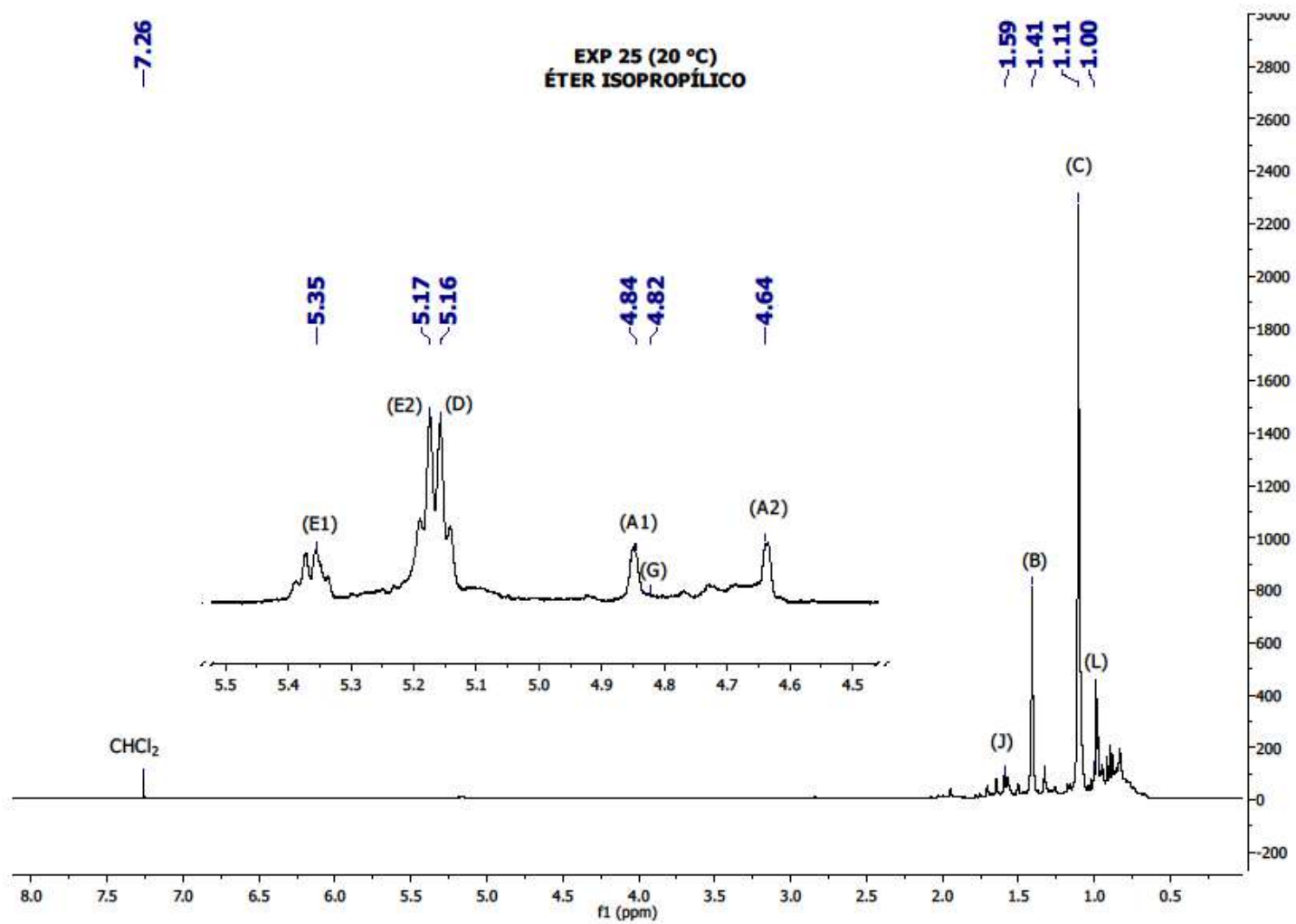


Figura 183. Espectro de RMN do experimento EXP 25 a 20 °C com 25 μL de éter isopropílico.

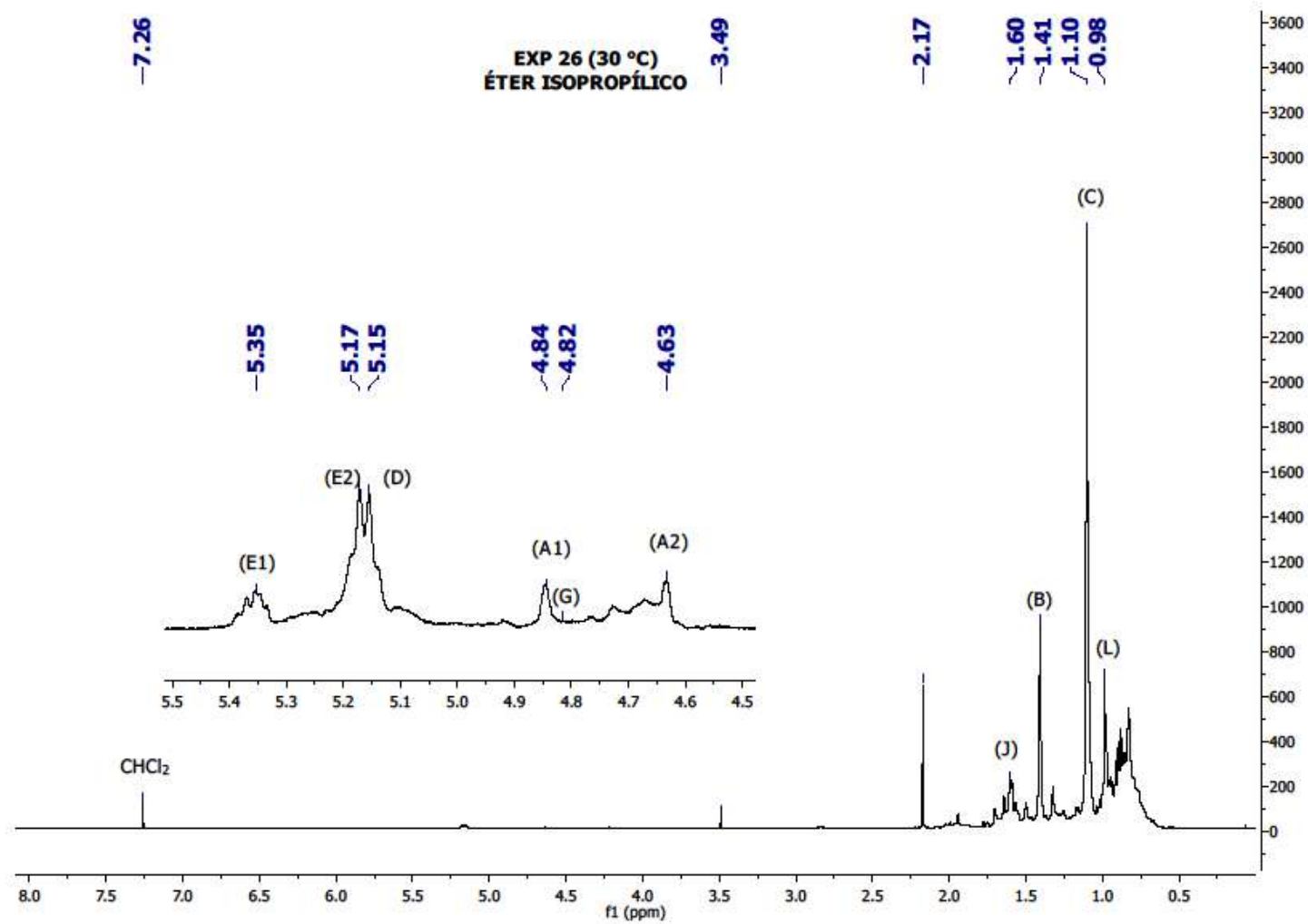


Figura 184. Espectro de RMN do experimento EXP 26 a 20 °C com 25 μ L de éter isopropílico.

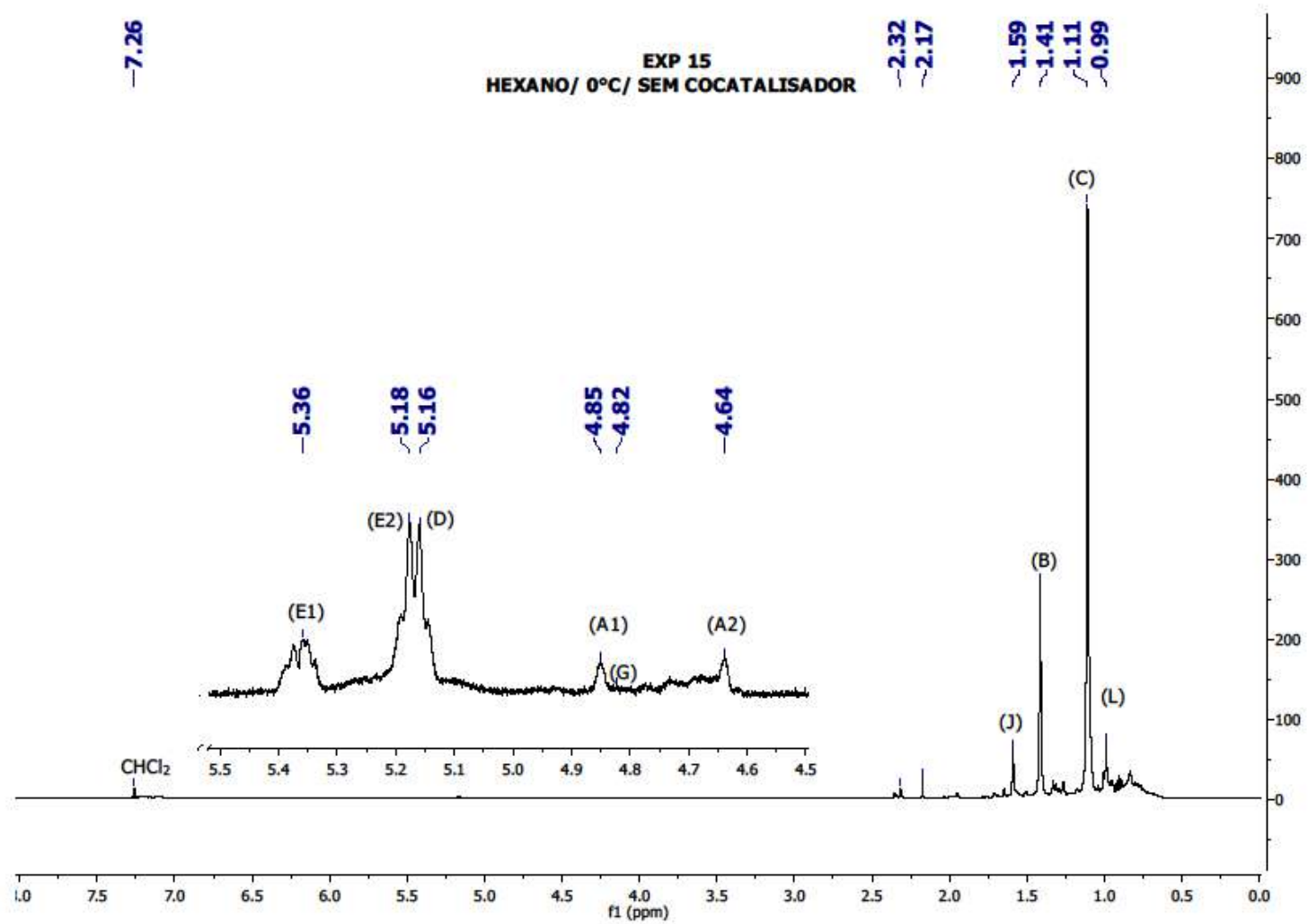


Figura 185. Espectro de RMN do experimento EXP 15 em hexano a 0 °C sem cocatalisador.

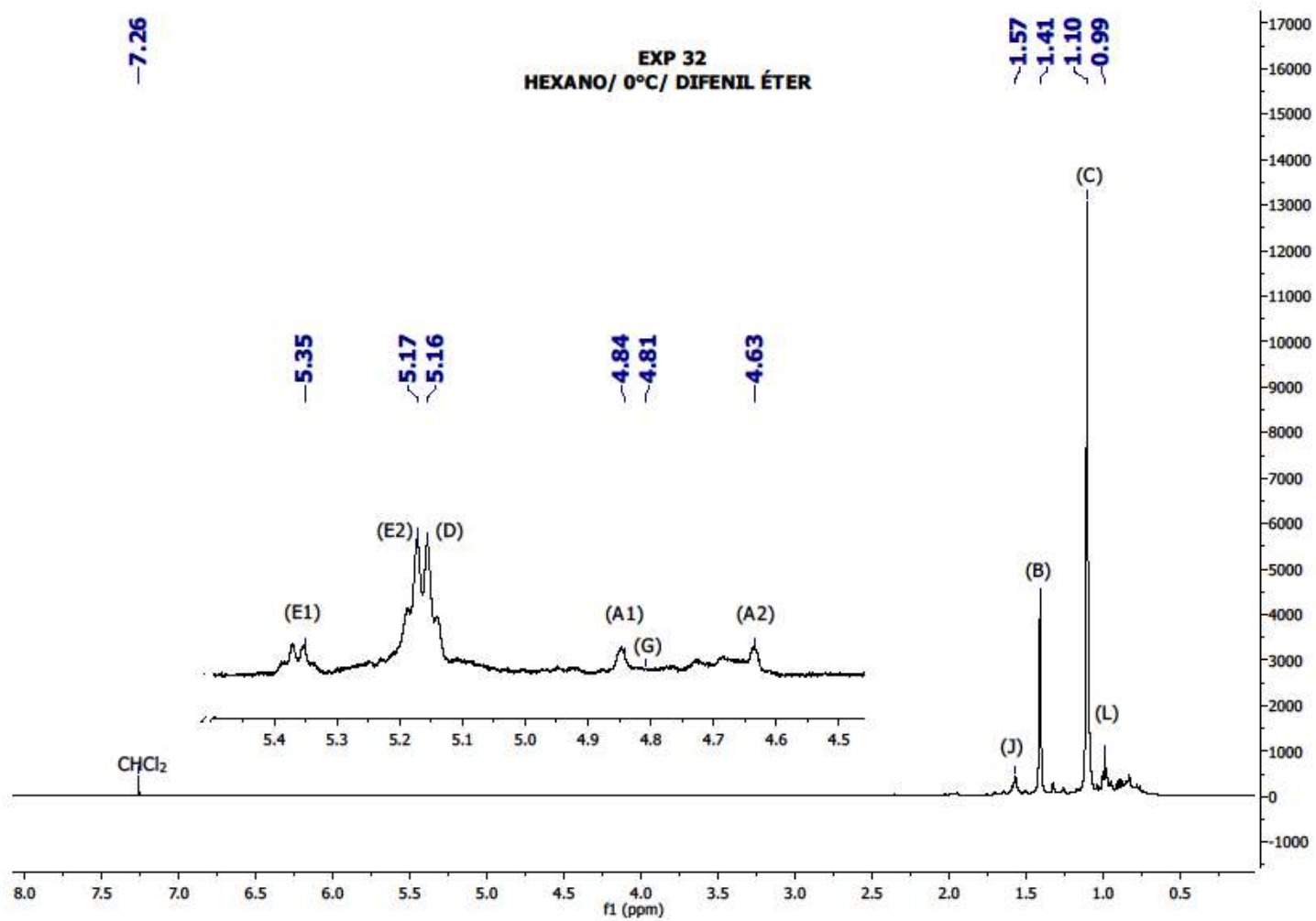


Figura 186. Espectro de RMN do experimento EXP 32 em hexano a 0 °C com 25 µL de difenil éter

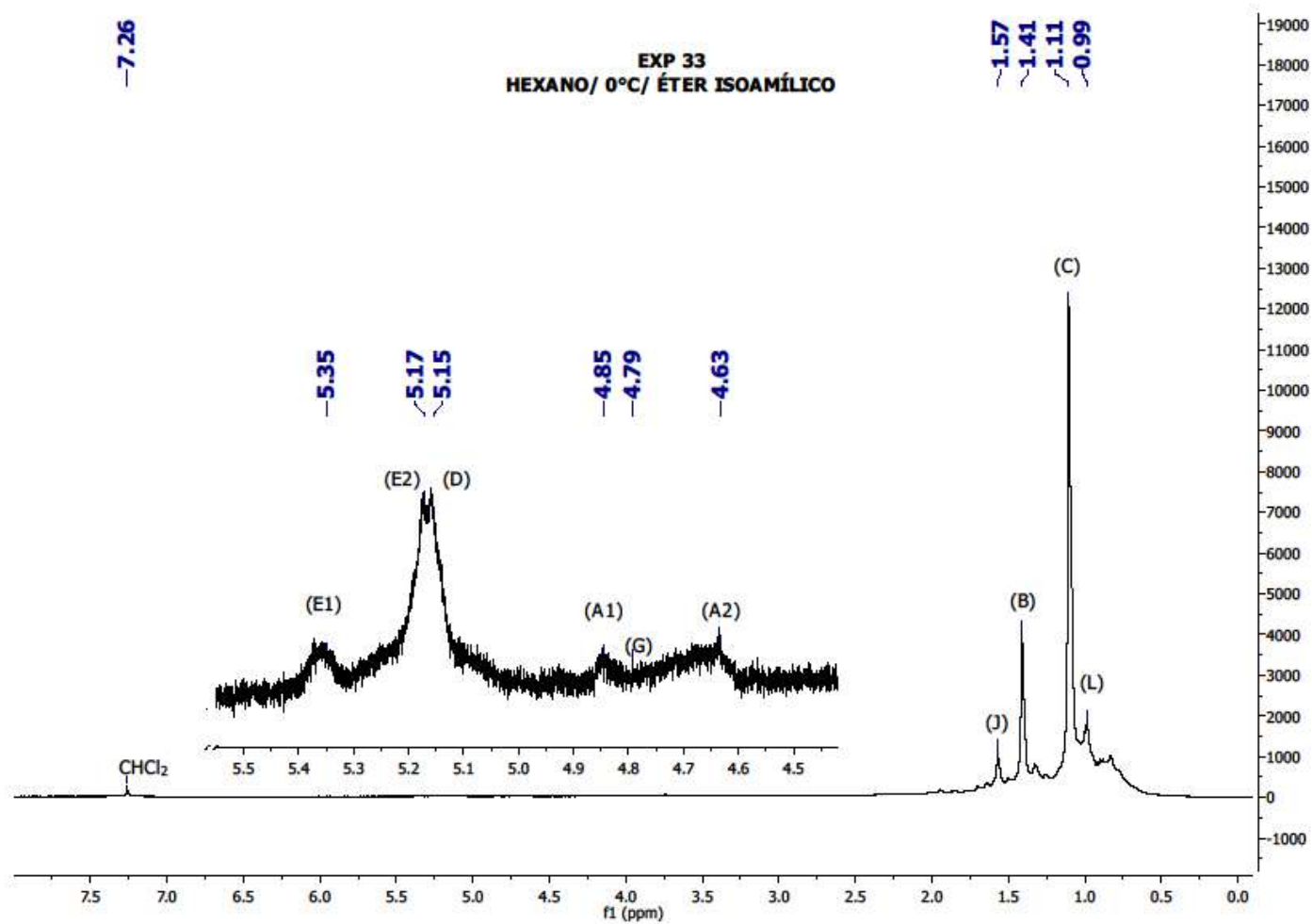


Figura 187. Espectro de RMN do experimento EXP 33 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter isoamílico

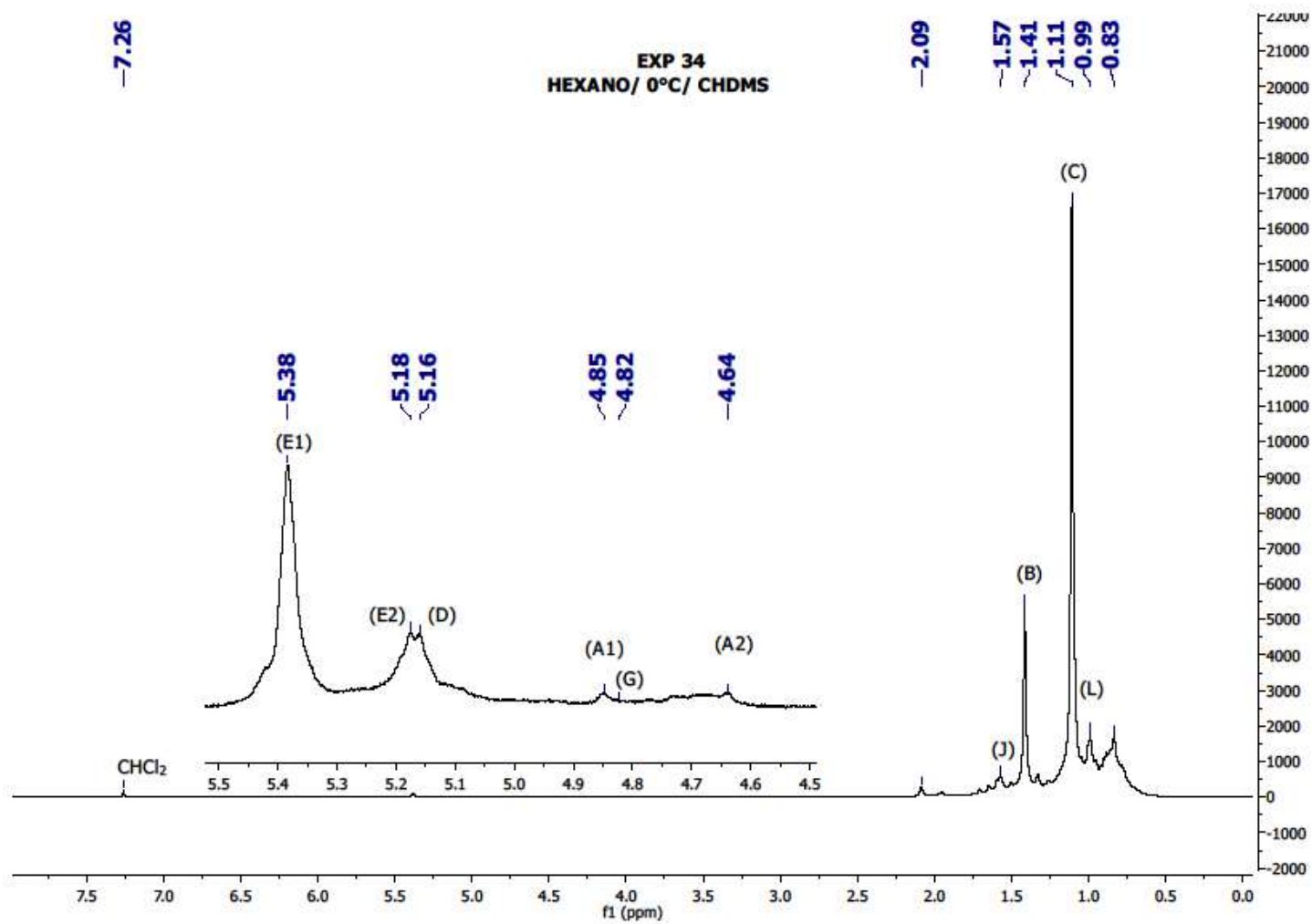


Figura 188. Espectro de RMN do experimento EXP 34 em hexano a 0 °C com 25 µL de CHDMS

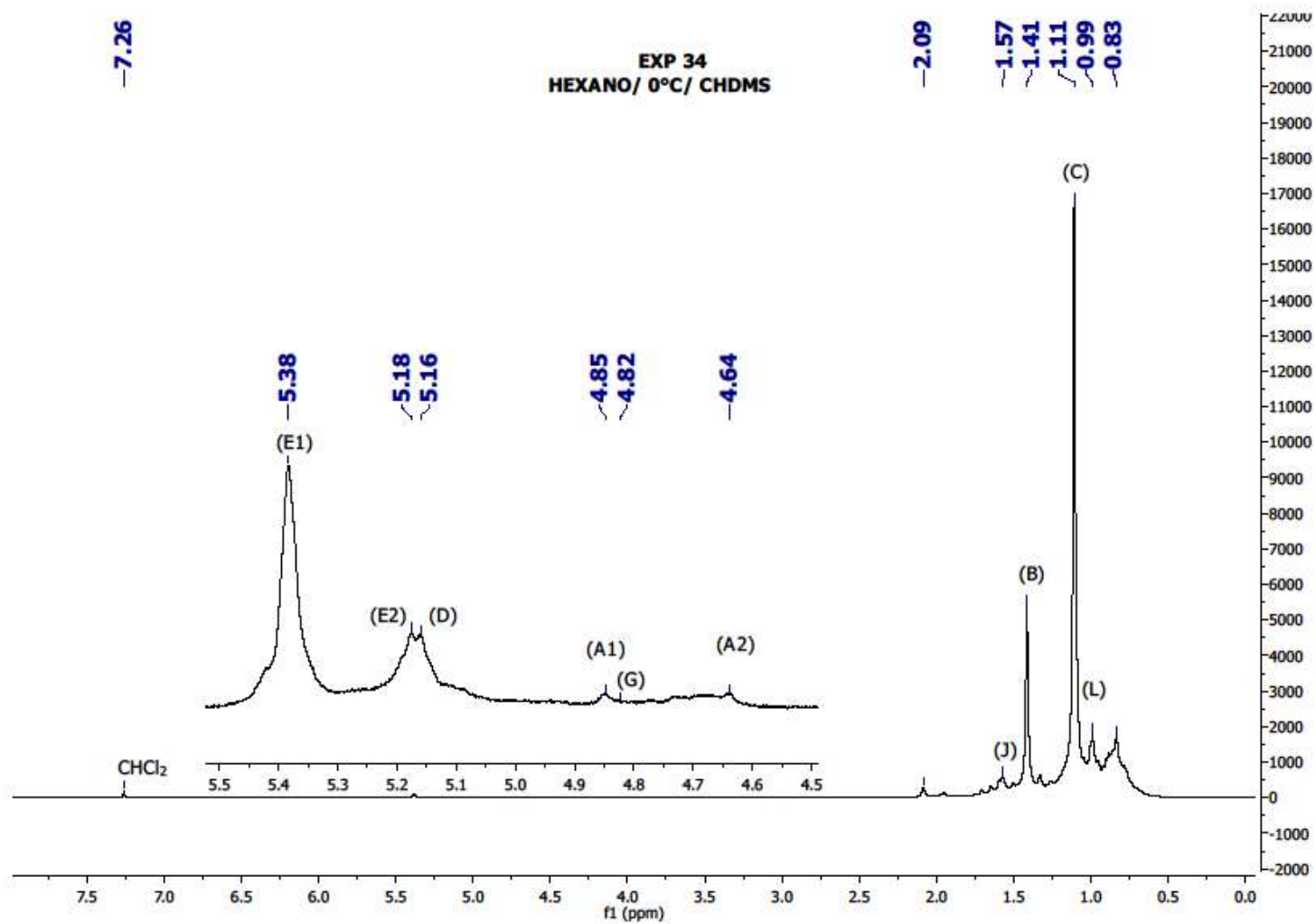


Figura 189. Espectro de RMN do experimento EXP 35 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter de petróleo

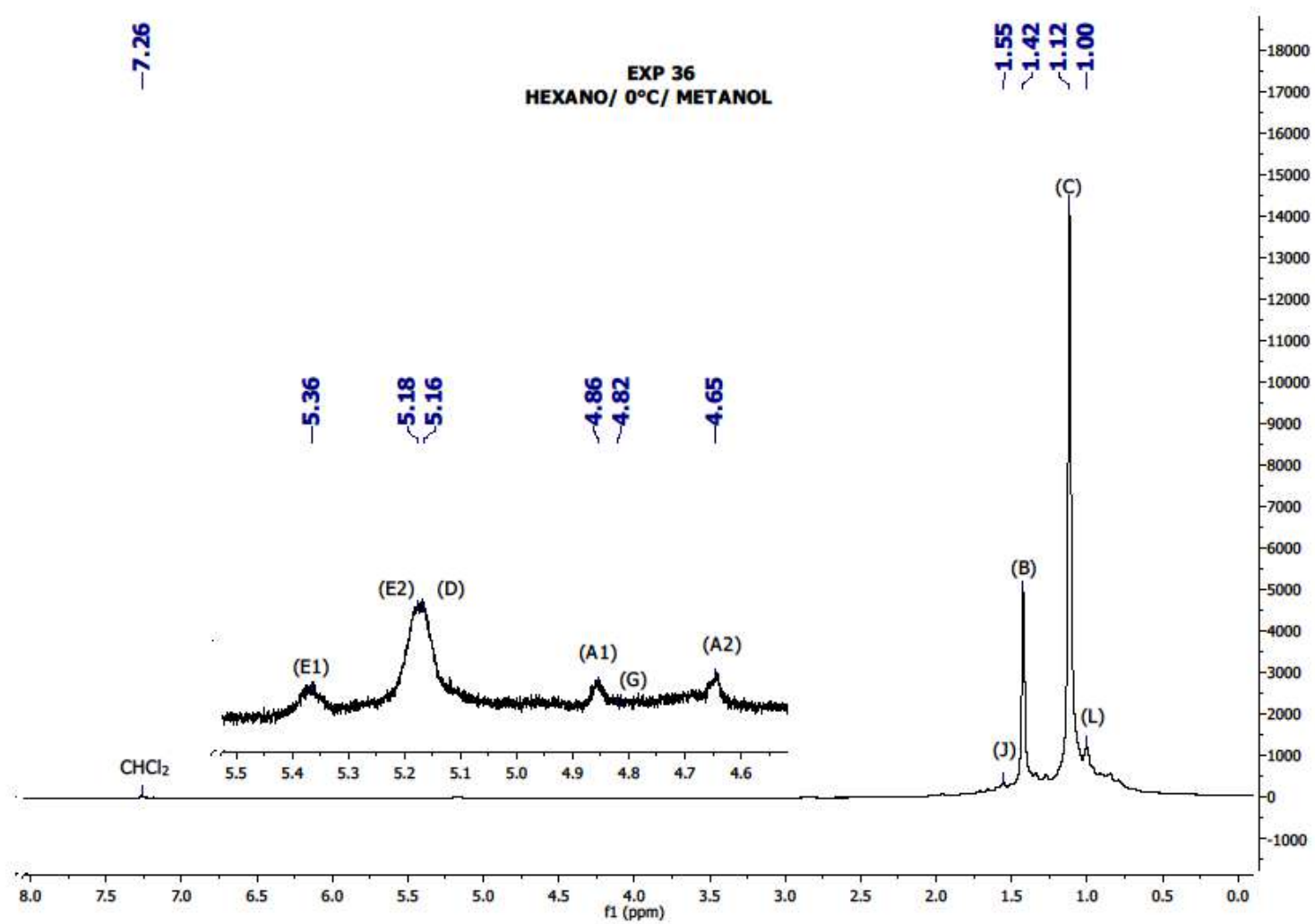


Figura 190. Espectro de RMN do experimento EXP 36 em hexano a 0 °C com 25 µL de metanol.

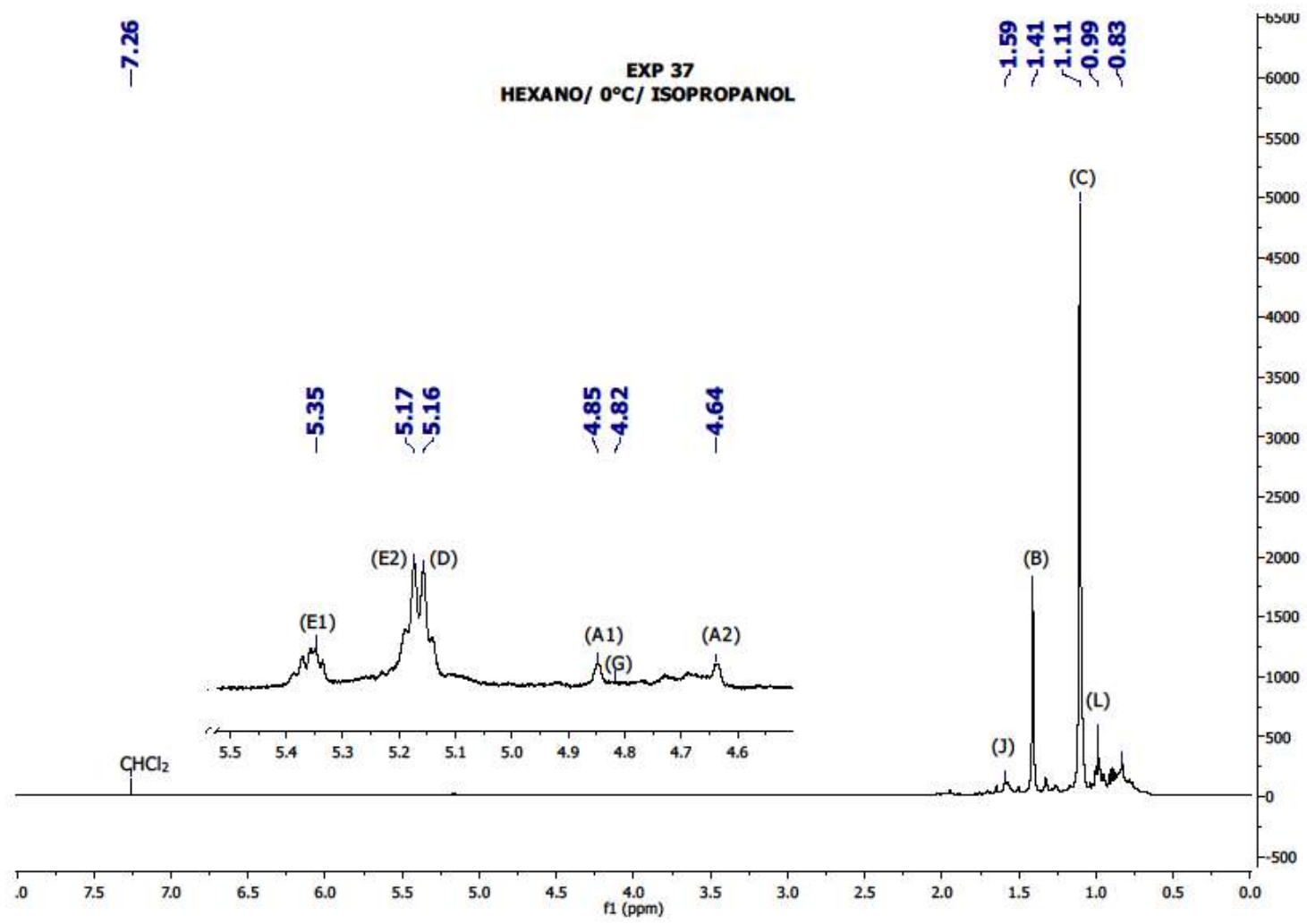


Figura 191. Espectro de RMN do experimento EXP 37 em hexano a 0 °C com 25 µL de isopropanol.

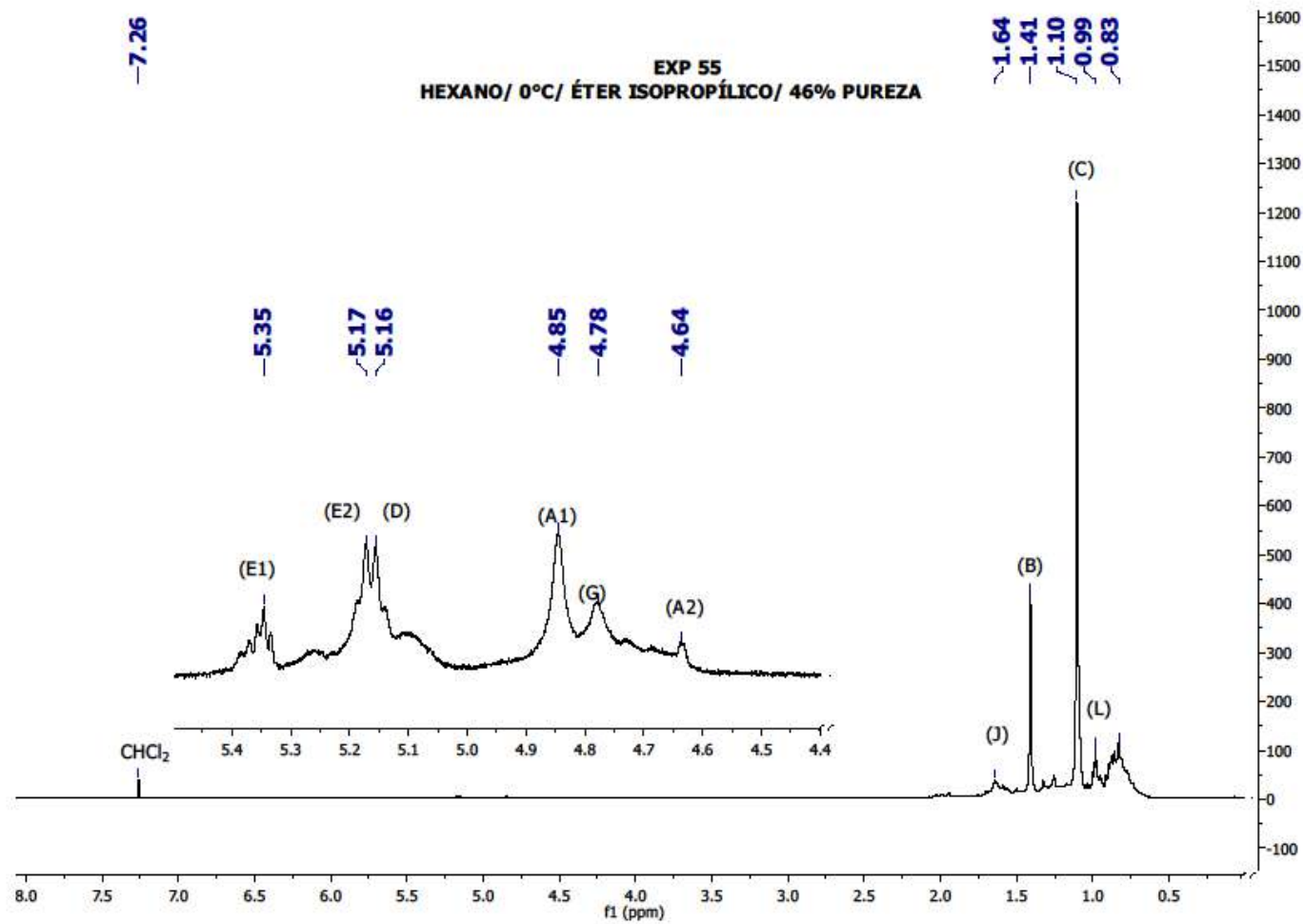


Figura 192. Espectro de RMN do experimento EXP 55 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter isopropílico com corrente de refinado (46 wt%)

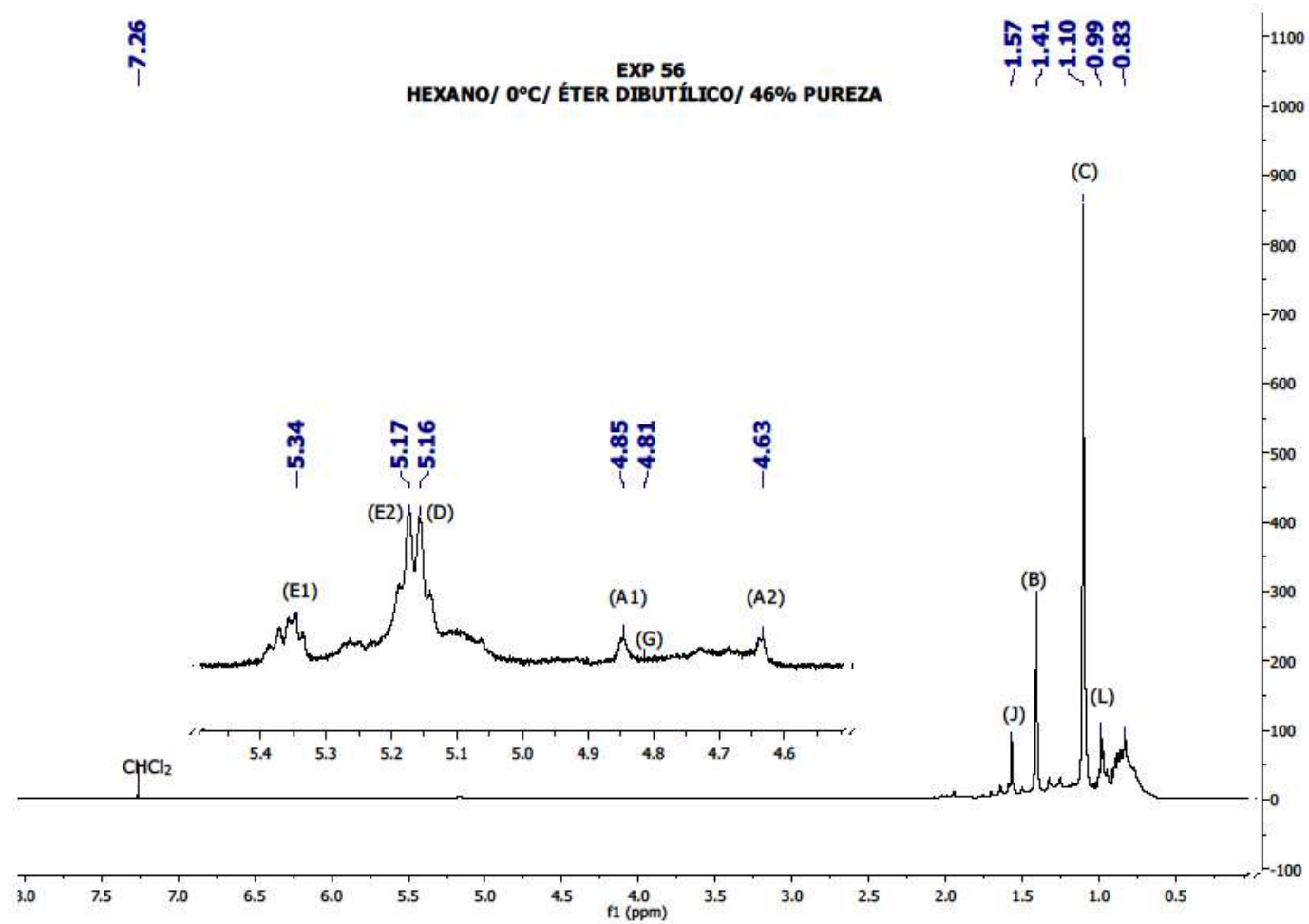


Figura 193. Espectro de RMN do experimento EXP 56 em hexano a 0 °C com 25 µL de éter dibutílico com corrente de refinado (46 wt%)

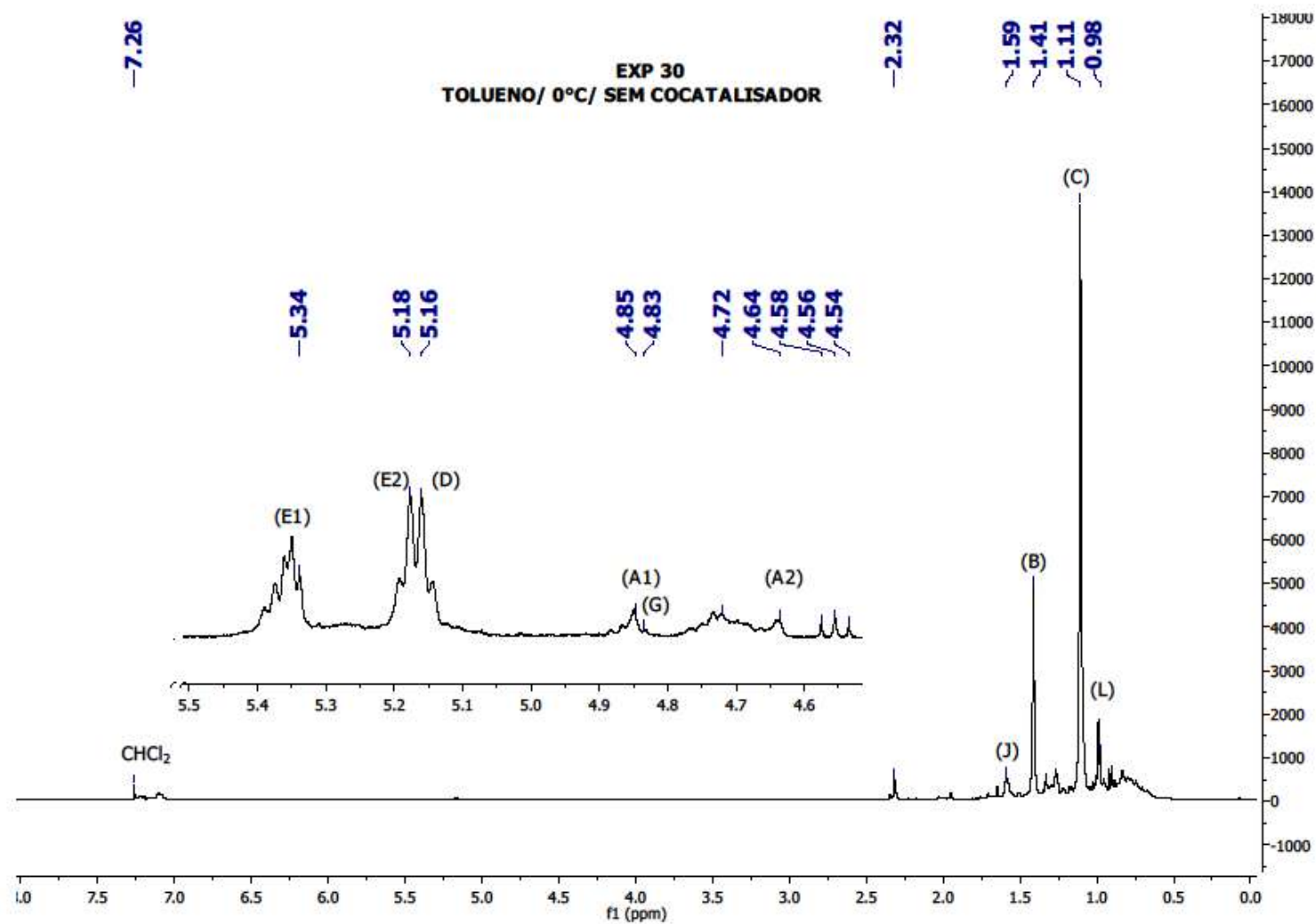


Figura 194. Espectro de RMN do experimento EXP 30 em tolueno a 0 °C sem cocatalisador.

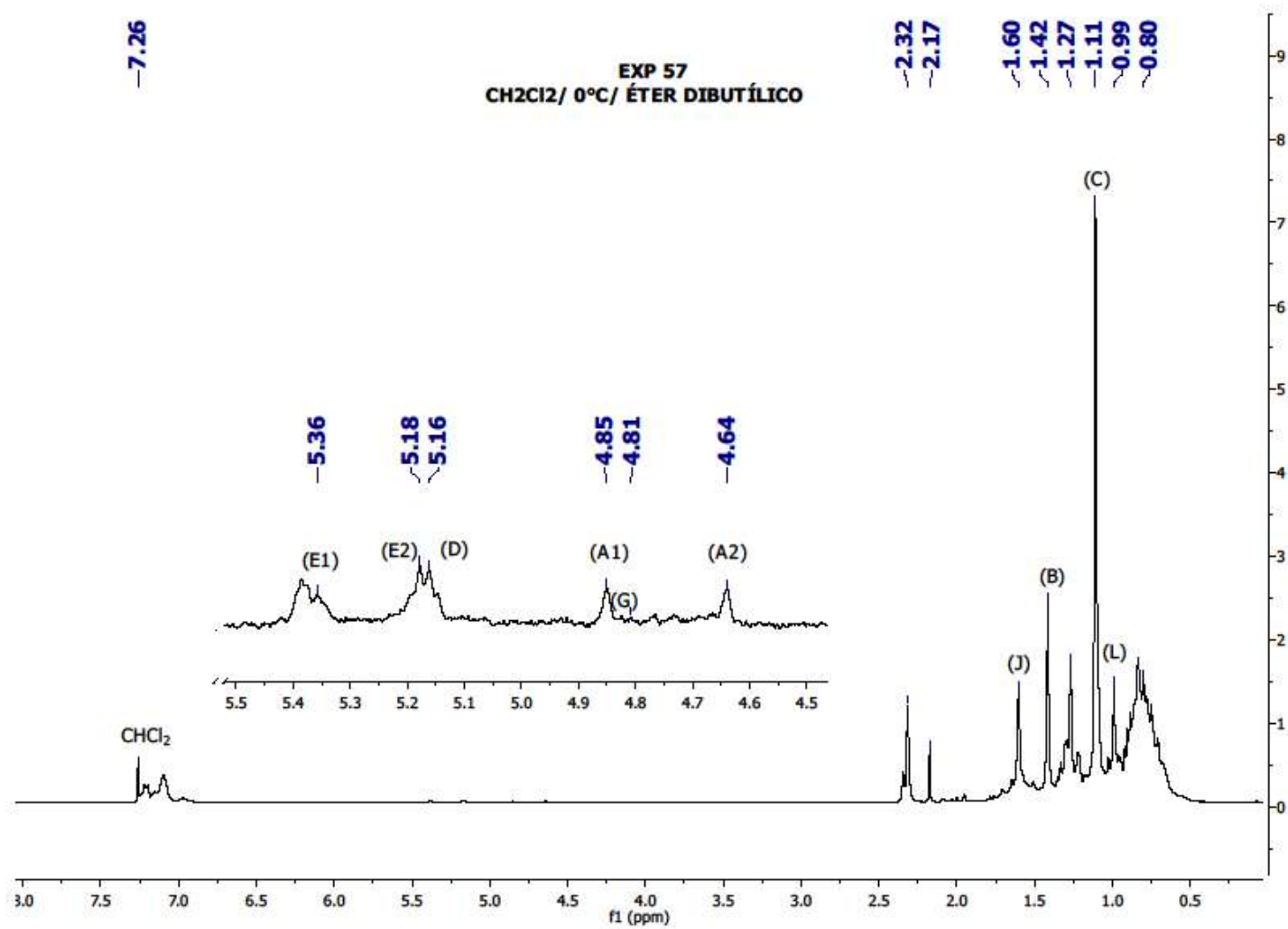


Figura 195. Espectro de RMN do experimento EXP 57 em CH₂Cl₂ a 0 °C com 330 μL de éter dibutílico.

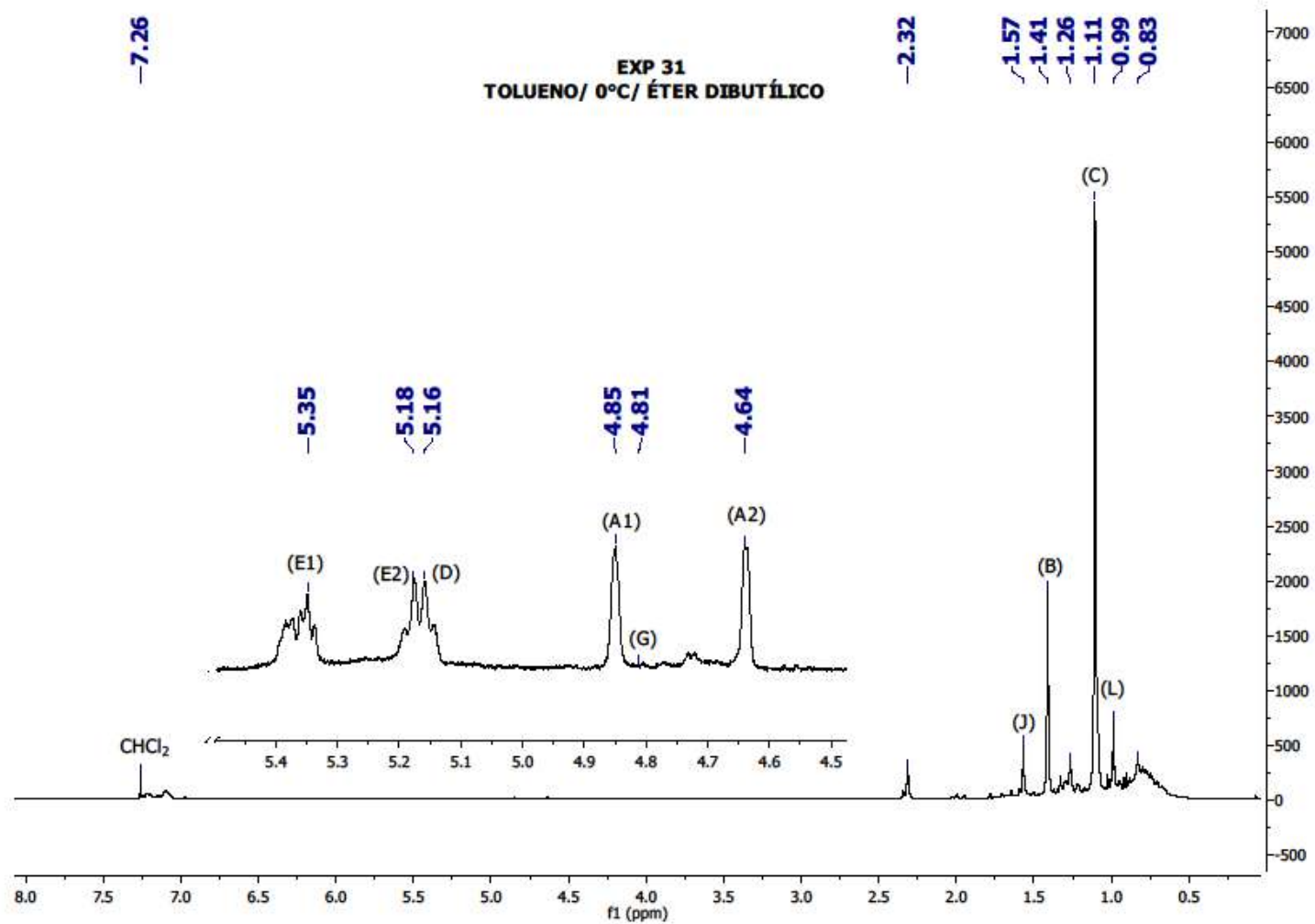


Figura 196. Espectro de RMN do experimento EXP 31 em tolueno a 0 °C com 330 µL de éter dibutílico.

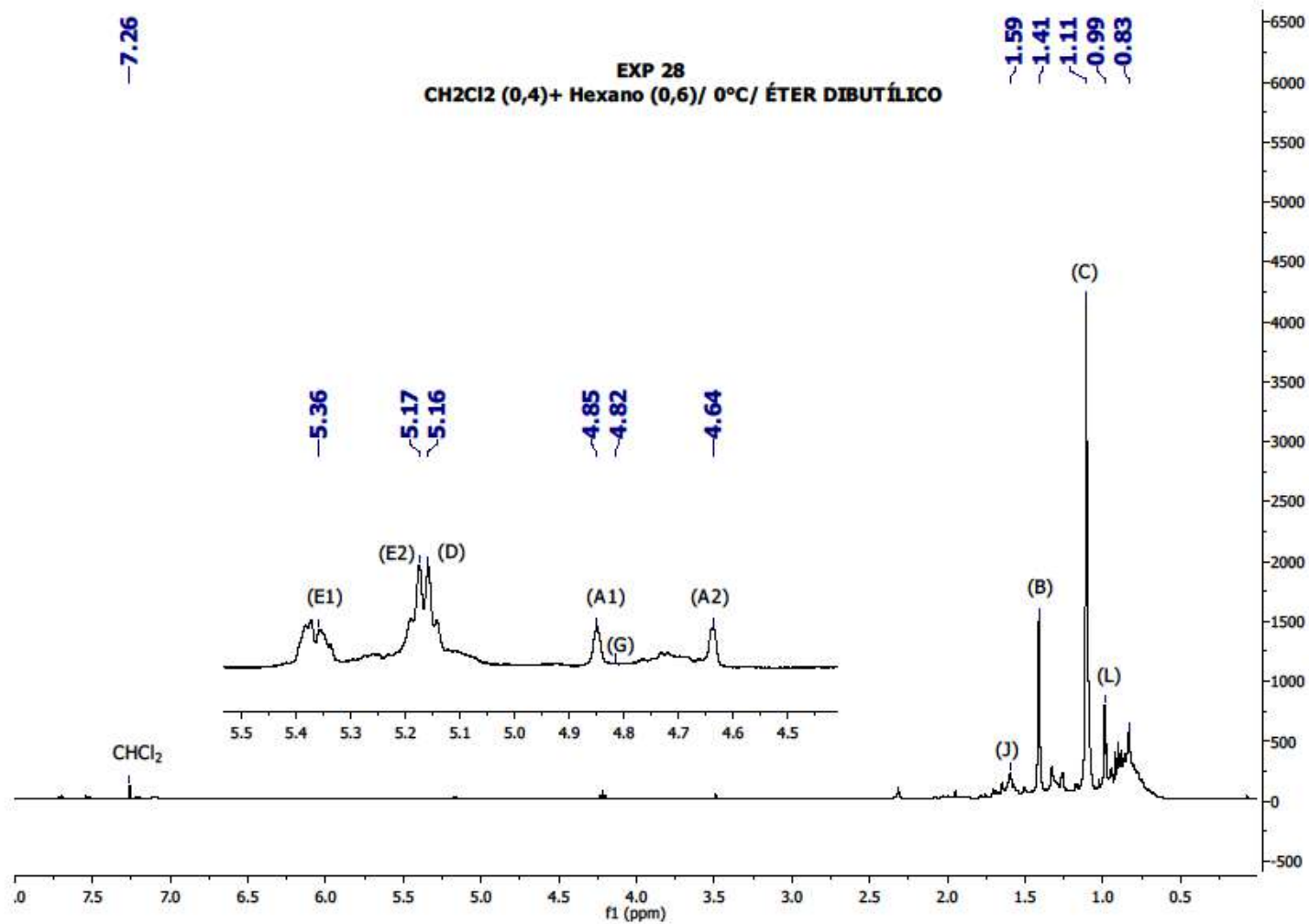


Figura 197. Espectro de RMN do experimento EXP 28 em CH₂Cl₂ (0,4) + Hexano (0,6) a 0 °C com 330 μL de éter dibutílico.

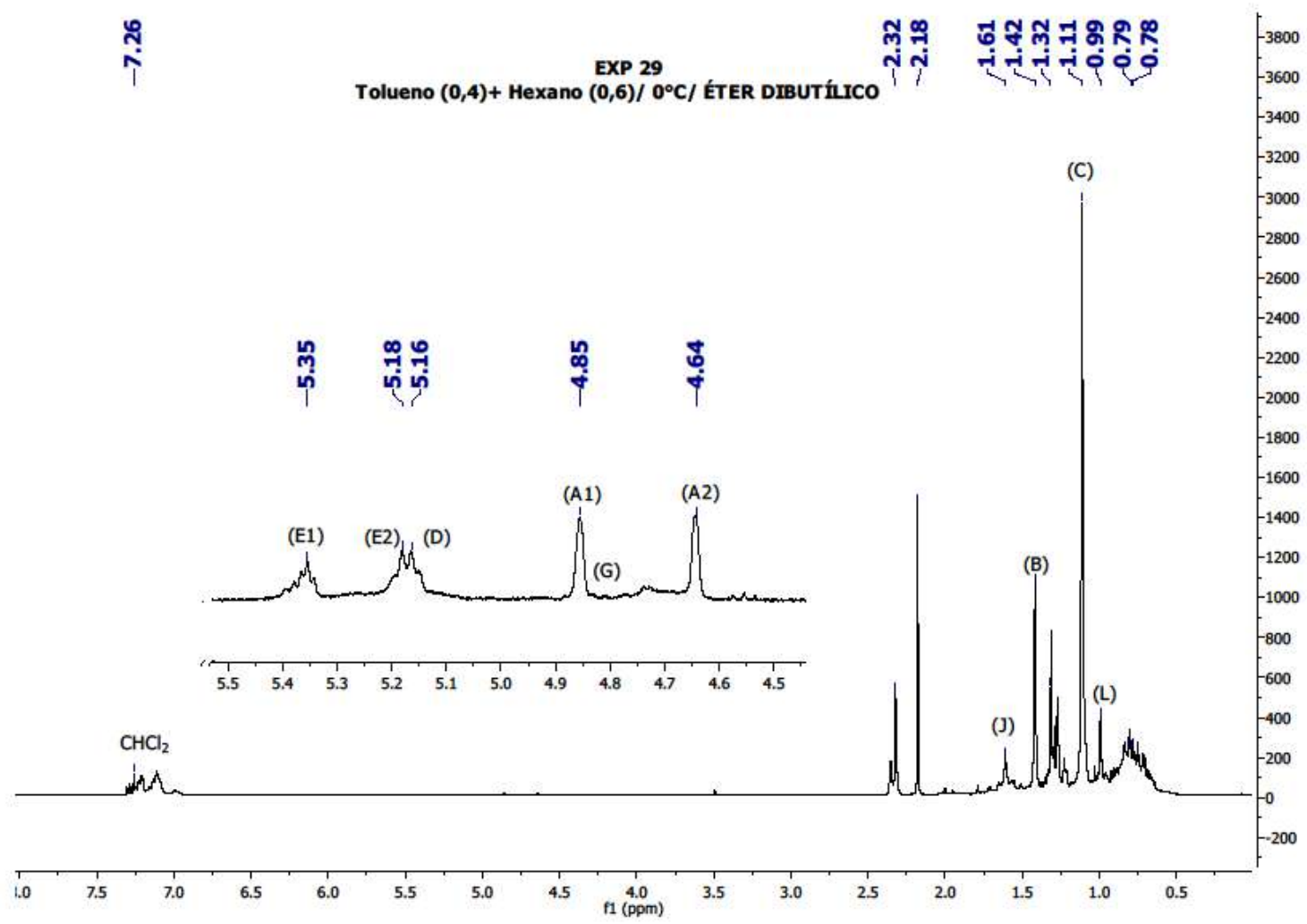


Figura 198. Espectro de RMN do experimento EXP 29 em Tolueno (0,4) + Hexano (0,6) a 0 °C com 330 µL de éter dibutílico.

6.3. Correlação

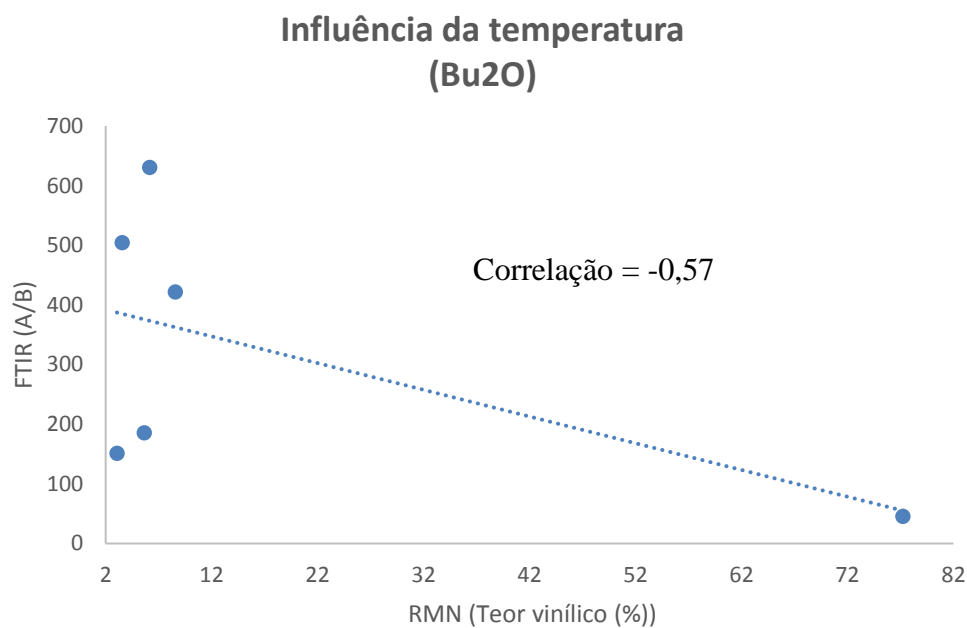


Figura 199: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de éter dibutílico sob influência da variação da temperatura.

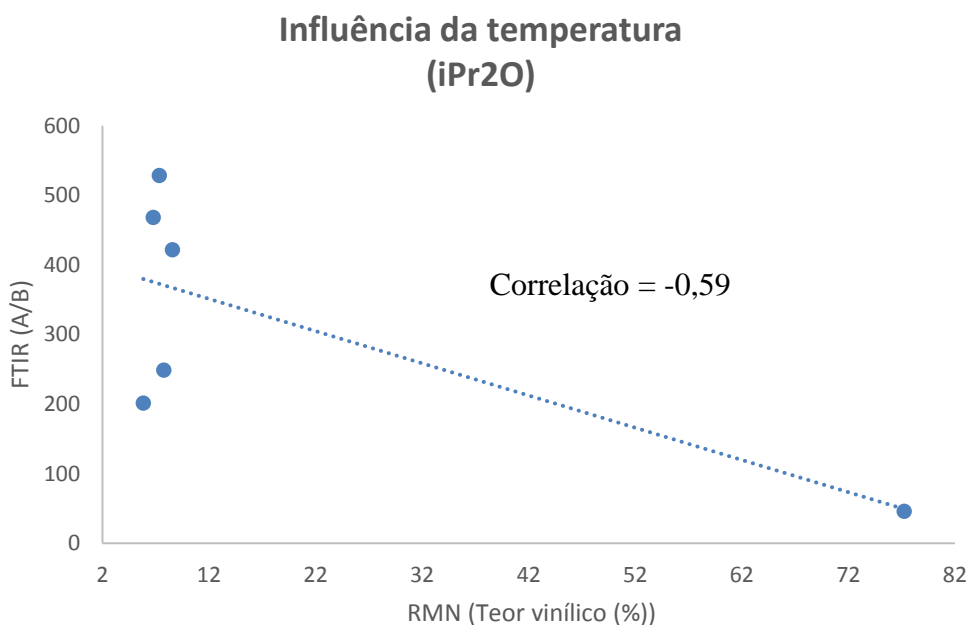


Figura 200: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de éter isopropílico sob influência da variação da temperatura.

Influência do tipo de cocatalisador

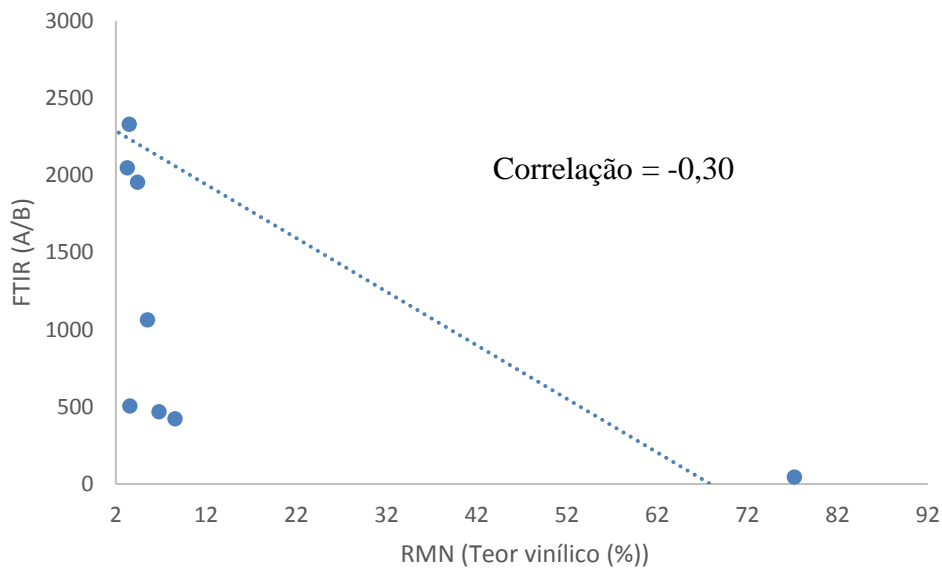


Figura 201: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de cocatalisadores variados.

Influência da pureza da carga

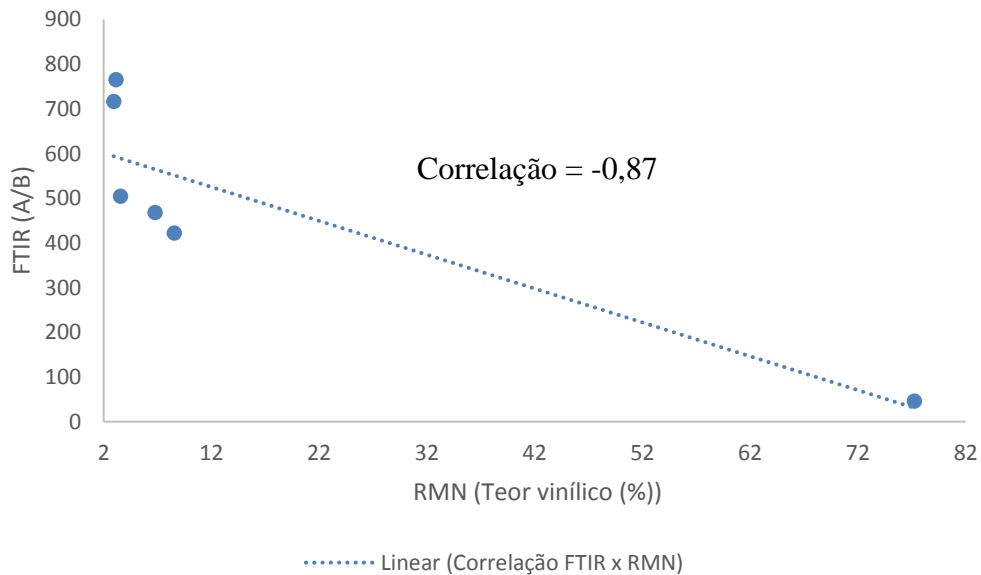


Figura 202: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio do emprego de carga com pureza distinta.

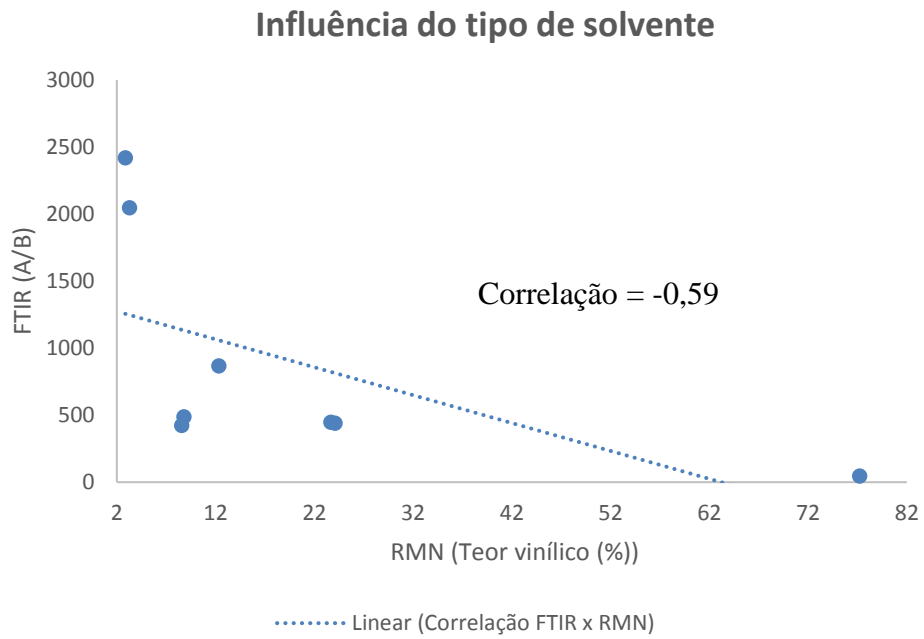


Figura 203: Gráfico de correlação da razão entre as áreas A/B (FTIR) com o teor vinílico (RMN) do PIB obtido por meio da variação do tipo de solvente.

Capítulo VII –Referências Bibliográficas

ABERNATHY, Marshall W.; JURGENS, Kenneth C. **Polymerization of isobutylene**, US4400493, 1983.

ADDECOTT, K. S. B.; MAYOR, L.; TURTON, C. N. Polymerization of isobutene initiated by magnesium chloride. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 601–617, 1967.

BASF. Highly Reactive Polyisobutene as a component of new generation of lubricant and fuel additives. **Lubrication Science**, [s. l.], v. 00, n. February, p. 175–185, 1999.

BODE, Andreas et al. **Method for the production of high-grade polyisobutene**, US2008/0214762, 2008.

CAI, Tianxi et al. A study on structural suitability of immobilized aluminum chloride catalyst for isobutene polymerization. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 69, n. 1–4, p. 291–296, 2001.

CAROTHERS, Wallace H. Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 51, n. 8, p. 2548–2559, 1929.

CAZUMBÁ, A.; FARIAS, N.; PINTO, J. C. **ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE ISOBUTENO PARA PRODUÇÃO DE POLI (ISOBUTENO) CONVENCIONAL (C-PIB) E REATIVO (HR-PIB)**. Rio de Janeiro. 2018.

CHEMISTER , fev. 2019. Disponível em: <<http://chemister.ru/Database/properties-en.php?dbid=1&id=353>>.

DIMITROV, Philip et al. Mechanism of isomerization in the cationic polymerization of isobutylene. **Macromolecules**, [s. l.], v. 44, n. 7, p. 1831–1840, 2011.

DIMITROV, Philip; EMERT, Jack; FAUST, Rudolf. Polymerization of Isobutylene by GaCl₃ or FeCl₃/Ether Complexes in Nonpolar Solvents. **Macromolecules**, [s. l.], v. 45, p. 3318–3325, 2012. a.

DIMITROV, Philip; EMERT, Jack; FAUST, Rudolf. Polymerization of isobutylene by AlCl₃/Ether complexes in nonpolar solvent. **Macromolecules**, [s. l.], v. 45, n. 8, p. 3318–

3325, 2012. b.

EATON, Bruce E. **BF₃-TERTIARY ETHERATE COMPLEXES FOR ISOBUTYLENE POLYMERIZATION**, 5068490, 1991.

FAUST, Rudolf; SHAFFER, Timothy D. **Cationic Polymerization Fundamentals and Applications**. Washington: American Chemical Society, 1997.

FINK, Johannes Karl. **Handbook Engineering and Specialty Thermoplastics - Volume 1**. 1. ed. Montanuniversität Leoben, Austria: Scrivener Publishing LLC, 2010.

FREITAS, MARCELO FONSECA DE. Dynamics of Continuous Isobutylene Cationic Polymerizations. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 60, p. 1109–1126, 1996.

FREITAS, MARCELO FONSECA DE; PINTO, José Carlos Costa da Silva. **Modelagem e Simulação da Polimerização Catiônica do isobuteno em reatores contínuos**. 1994. [s. l.], 1994.

G.PRATAP et al. Living carbocationic polymerization of isobutylene by tert-amyl alcohol BCl₃ 1-methyl-2-pyrrolidinone. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 44, p. 1069–1074, 1992.

HELFFERICH, F. G. Polymerization. In: **Comprehensive Chemical Kinetics: Kinetics of Multistep Reactions**. 2. ed. [s.l.] : Elsevier, 2004. v. 31p. 347–402.

JORGE, Carolina Cazelato Gaioto. **Polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisadores Ziegler-Natta à base de Nd e Nd/Ti**. 2017. Universidade Federal do Rio de Janeiro, [s. l.], 2017.

KENNEDY, J. P.; BANK, S.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. V. Effect of Cyclic Olefins. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 961–975, 1967. a.

KENNEDY, J. P.; BANK, S.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. VI. Effect of Halides. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 997–993, 1967. b.

KENNEDY, J. P.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. I. Theory of Allylic Termination and Kinetic Considerations. **Journal of**

Macromolecular Science: Part A - Chemistry, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 805–829, 1967. a.

KENNEDY, J. P.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. II. Effect of n-Alkenes on Yields and Molecular Weights and Effect of Temperature on Poison Coefficients and Transfer Coefficients. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 831–845, 1967. b.

KENNEDY, J. P.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. III. Effect of Branched Alkenes and Influence of Steric Factors J. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [s. l.], v. 1, n. 5, p. 847–860, 1967. c.

KENNEDY, J. P.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. IV. Effect of Conjugated Dienes. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [s. l.], v. 5, p. 861–875, 1967. d.

KENNEDY, J. P.; SQUIRES, R. G. Contributions to the Mechanism of Isobutene Polymerization. VII. Effect of HCl and Chloroethyl Benzene and a Brief Summary of the Data. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, [s. l.], n. 6, p. 995–1004, 1967. e.

KENNEDY, JP; THOMAS, RM. The influence of monomer concentration and diluents on the polymerization of isobutene. **Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. XLIX, p. 189–202, 1961.

KOSTJUK, Sergei V. et al. Highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃/ether complexes in non-polar media: Scope and limitations. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 349, n. 1, p. 94–103, 2015.

KOSTJUK, Sergei V.; YEONG, Hui Yee; VOIT, Brigitte. Cationic polymerization of isobutylene at room temperature. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 51, n. 3, p. 471–486, 2012.

KUMAR, Rajeev et al. Synthesis of Highly Reactive Polyisobutylene by FeCl₃/Ether Complexes in Hexanes; Kinetic and Mechanistic Studies. **Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 8, 2014.

LI, Yan et al. Cationic polymerization of isobutylene coinitediated by AlCl₃ in the presence of ethyl benzoate. **Chinese Journal of Polymer Science (English Edition)**, [s. l.], v. 28,

n. 1, p. 55–62, 2010.

LIU, Qiang et al. A cost-effective process for highly reactive polyisobutylenes via cationic polymerization coinitediated by AlCl₃. **Polymer**, [s. l.], v. 51, n. 25, p. 5960–5969, 2010.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. ESQUEMA PARA INTERPRETAÇÃO DE ESPECTROS DE SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 166–179, 2007.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher Ltda, 1999.

MCCAULAY, David A. **Isobutylene polymerization process**, 4288649, 1981.

MCKENNA, Timothy F. L.; SOARES, João B. P. **Polyolefin Reaction Engineering**. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2012.

NELE, Márcio; PINTO, José Carlos. Dynamic Behavior of a Continuous Autothermal Isobutylene. **Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 65, n. 7, p. 1403–1413, 1997.

NORMAN, George Russell; SUER, William Monroe Le. **Compositions containing substituted succinic acid derivatives**, GB1121681A, 1968.

NUYKEN, Oskar et al. Solvent-ligated transition metal complexes as initiators for the polymerization of isobutene. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], v. 236, p. 69–77, 2006.

ODIAN, George. **Principles of polymerization**. Fourth Edi ed. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc, 2004.

OIL specification, 20 abr. 2018. Disponível em: <<https://www.oilspecifications.org/ilsac.php>>.

RACH, Silvana. **Development of new methods for the production of highly reactive polyisobutenes**. 2010. Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines, [s. l.], 2010.

RAJASEKHAR, Tota et al. Cationic Copolymerization and Multicomponent Polymerization of Isobutylene with C4 Olefins. **Macromolecules**, [s. l.], v. 50, n. 21, p. 8325–8333, 2017.

RATH, Hans P. **Preparation of highly reactive polyisobutenes**, 5286823, 1994.

RATH, Hans P. et al. **Method for producing highly reactive polyisobutenes**, 6518373, 2003.

SHIMAN, Dmitriy I.; VASILENKO, Irina V.; KOSTJUK, Sergei V. Cationic polymerization of isobutylene by AlCl₃/ether complexes in non-polar solvents: Effect of ether structure on the selectivity of beta-H elimination. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 54, n. 9, p. 2235–2242, 2013.

SHIMAN, Dmitriy I.; VASILENKO, Irina V.; KOSTJUK, Sergei V. Cationic polymerization of isobutylene catalyzed by iBuAlCl₂ in the presence of ethers: Effect of catalyst pre-activation and mixture of two ethers. **Polymer (United Kingdom)**, [s. l.], v. 99, p. 633–641, 2016.

SILVERSTEIN, Robert; WEBSTER, Francis; KIEMLE, Dvid. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. New York.

SIMISON, Kelby L. et al. End-quenching of quasiliving carbocationic isobutylene polymerization with hindered bases: Quantitative formation of exo-olefin-terminated polyisobutylene. **Macromolecules**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 2481–2487, 2006.

STOREY, Robson F.; CHOATE, Kim R. Kinetic Investigation of the Living Cationic Polymerization of Isobutylene Using a t-Bu-m-DCC/TiCl₄/2,4-DMP Initiating System. **Macromolecules**, [s. l.], v. 30, n. 96, p. 4799–4806, 1997.

SU, Wei-Fang. Ionic Chain Polymerization. In: **Principles of Polymer Design and Synthesis**. 1. ed. [s.l.] : Springer, 2013. p. 185–218.

SZWARC, Michael; BEYLEN, Marcel Van. **Ionic Polymerization and Living Polymers**. [s.l.] : Springer, 1993.

TEGGE, BRUCE R. **Isobutylene polymerization process**, 651443D, 1962.

UMMADISSETTY, Subramanyam et al. Synthesis of exo -Olefin Terminated

Polyisobutylene by Sulfide / Base Quenching of Living Polyisobutylene. **Macromolecules**, [s. l.], v. 44, p. 7901–7910, 2011.

VALITOV, R. B. et al. **Separation of isobutylene from butane-butylene fractions by selective polymerization to form a polyisobutylene oil**, 66558109526, 1969.

VASILENKO, Irina V.; FROLOV, Alexander N.; KOSTJUK, Sergei V. Cationic polymerization of isobutylene using $\text{AlCl}_3\text{OBu}_2$ as a coinitiator: Synthesis of highly reactive polyisobutylene. **Macromolecules**, [s. l.], v. 43, n. 13, p. 5503–5507, 2010.

VASILENKO, Irina V.; SHIMAN, Dmitriy I.; KOSTJUK, Sergei V. Highly reactive polyisobutylenes via $\text{AlCl}_3\text{OBu}_2$ -coinitiated cationic polymerization of isobutylene: Effect of solvent polarity, temperature, and initiator. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 750–758, 2011.

WATERMAN, H.I., OVER, J., TULLENERS, A. J. Polymerisation of isobutene. **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, [s. l.], v. 53, n. 8, p. 669–702, 1934.

ZHU, S. et al. Fast flow synthesis of highly reactive polyisobutylene co-initiated by an AlCl_3 /isopropyl ether complex. **Rsc Advances**, [s. l.], v. 6, n. 12, p. 9827–9834, 2016. a.

ZHU, Shan et al. Cationic polymerization of isobutylene catalysed by AlCl_3 with multiple nucleophilic reagents. **Rsc Advances**, [s. l.], v. 6, n. 100, p. 97983–97989, 2016. b.