



Francisco Renan Lopes Farias

**Modelagem e Simulação da
Polimerização do 1,3-butadieno via
catalisador de múltiplos sítios**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientadora: Prof. Amanda Lemette Teixeira Brandão

Rio de Janeiro
Abril de 2022



Francisco Renan Lopes Farias

**Modelagem e Simulação da Polimerização do
1,3-butadieno via catalisador de múltiplos
sítios**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Amanda Lemette Teixeira Brandão

Orientador

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

Prof. Brunno Ferreira dos Santos

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

Dsc. Andréa Pereira Parente

Departamento de Engenharia Química e Materiais - PUC-Rio

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Francisco Renan Lopes Farias

Fez sua primeira graduação na IFRJ onde se formou como Tecnólogo em Processos Químicos em 2015. Cursou Engenharia Química na PUC-RIO finalizando sua graduação em 2018. Durante esse período fez iniciação científica atuando na área de síntese orgânica como bolsista FAPERJ. Em 2019 iniciou o Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos na área de simulação e modelagem de reações de síntese de polímeros.

Ficha Catalográfica

Farias, Francisco Renan Lopes

Modelagem e simulação da polimerização do 1,3-butadieno via catalisador de múltiplos sítios / Francisco Renan Lopes Farias ; orientadora: Amanda Lemette Teixeira Brandão. – 2022.

106 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Aspen Plus. 3. XGBoost. 4. Simulação. 5. Polimerização do polibutadieno. I. Brandão, Amanda Lemette Teixeira. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, Francisco e Helena.

Base de tudo! Sem eles eu não seria nada.

Muito obrigado!

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, a Deus, pela força e coragem durante toda esta longa caminhada.

Agradecer também aos meus pais, Helena e Francisco, que sempre se sacrificaram por mim sempre ajudando, encorajando e motivando. Me educaram com amor e se dedicaram à minha formação como ser humano.

Agradeço também à minha orientadora Amanda Lemette, por seus ensinamentos, paciência, confiança, perseverança e suporte em todos os momentos que precisava. Agradeço também a colaboração do Mateus Vasconcelos que ajudou bastante na elaboração do artigo com sua experiência na área.

Agradeço à toda minha família, tias e tios, primos e primas, avô e avós, que estando perto ou longe sempre me incentivaram e torceram por mim de alguma forma.

Aos amigos Bruno Nappo, Caio Santos, Júlio Porto, Frederico Gutierrez, Ana Beatriz Gomes, Marina Lopes, Camila Maganha, João Pedro Isidro, André Valverde, Gabriel Picanço, Roberto Herrera, João Pedro Gomes, César Fernandes, Felipe Valente, Christopher Feitosa, Alessandra Mattozinho e Andressa Leite pelo companheirismo e momentos de descontração nos intervalos entre um parágrafo e outro de escrita desse trabalho e por suas presenças na minha vida durante essa longa jornada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Enfim, à todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para mais este passo, muito obrigado!

Resumo

Farias, Francisco Renan Lopes; Brandão, Amanda Lemetete Teixeira; **Modelagem e simulação da polimerização do 1,3-butadieno via catalisador de múltiplos sítios**, Rio de Janeiro, 2022. 106p. Dissertação de mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A indústria da borracha sintética tem grande importância e está presente no cotidiano da sociedade mundial. A borracha de butadieno ou polibutadieno é um dos polímeros mais utilizados neste campo, principalmente na produção de pneus. Portanto, o controle das condições operacionais e das propriedades finais do polímero formado são pontos importantes a serem estudados, pois são um desafio para a indústria. Assim, o presente trabalho tem como foco simular a polimerização em solução de polibutadieno utilizando o software Aspen Plus, onde foram utilizados 1,3-butadieno, tetracloreto de titânio, trietilalumínio e hexano como monômero, catalisador, cocatalisador e solvente, respectivamente. Nesta parte do trabalho, obtiveram-se gráficos de distribuição de massa molar que apresentaram propriedades semelhantes aos polibutadienos comerciais e alguns polibutadienos sintetizados em escala de bancada encontrados na literatura. Além disso, em uma segunda parte do trabalho, estuda-se e explica-se a técnica de distribuição instantânea e como foi gerada uma base de dados para um modelo de aprendizagem de máquina chamado de XGBoost, onde pontos dos gráficos da MMD (*molar mass distribution*) do polímero serviram como entrada do modelo a fim de prever as constantes cinéticas da polimerização. Ambos os estudos e simulações mostram que três e quatro sítios de catalisadores ativos são capazes de sintetizar polímeros com propriedades semelhantes aos polibutadienos comerciais e em escala de bancada.

Palavras-chave

Aspen Plus; XGBoost; simulação; polimerização do polibutadieno

Abstract

Farias, Francisco Renan Lopes; Brandão, Amanda Lemetete Teixeira; **Modeling and Simulation of Polymerization of 1,3-butadiene via multi-site catalyst**, Rio de Janeiro, 2022. 106p. Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The synthetic rubber industry is of great importance and is present in the daily life of world society. Butadiene rubber or polybutadiene is one of the most used polymers in this field, mainly in the production of tires. Therefore, controlling the operating conditions and the final properties of the polymer formed are important points to be studied, as they are a challenge for the industry. Thus, the present work focuses on simulating the polymerization in solution of polybutadiene using the Aspen Plus software, where 1,3-butadiene, titanium tetrachloride, triethylaluminum and hexane were used as monomer, catalyst, cocatalyst and solvent, respectively. From the work, molar mass distribution graphs were obtained that showed properties similar to commercial polybutadienes and some polybutadienes synthesized on a bench scale found in the literature. Furthermore, in a second part of the work, the instant distribution technique is studied and explained and how a database was generated for a machine learning model called XGBoost, where points from the MMD (molar mass distribution) graphs of the polymer served as input to the model in order to predict the kinetic constants of polymerization. Both studies and simulations show that three and four sites of active catalysts are able to synthesize polymers with properties similar to commercial and bench-scale polybutadienes.

Keywords

Aspen Plus; XGBoost; simulation; polymerization of polybutadiene

Sumário

1. Introdução	16
2. Objetivos Gerais e específicos	20
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1 Borracha Natural e Sintética	21
3.2. Butadieno	25
3.3 Polímeros – Conceitos básicos	26
3.4 Polibutadieno	28
3.5 Reação de polimerização do butadieno – Mecanismo Cinético	32
3.6 Modelagem matemática	41
4. Seção 1	44
4.1. Apresentação do capítulo	44
4.2 Simulação em Software comercial Aspen Plus	44
4.3 Metodologia	45
4.4 Resultados e discussões	49
4.5 Conclusões parciais	58
5. Seção 2	60
5.1. Apresentação da seção	60
5.2 Distribuição instantânea e aprendizagem de máquina	60
5.3 Destrinchando o método de Distribuição Instantânea	61
5.4 Metodologia	69
5.5 Resultados e discussões	75
5.5.1 Validação do modelo de distribuição instantânea	75
5.2.1.1 Estudo de caso teórico referente ao polietileno	75
5.2.1.2 Estudo de caso referente ao polibutadieno	80
5.2.2 Geração da base de dados	86
5.2.3 Simulações e análise de sensibilidade	90
5.3 Conclusões preliminares	98
6. Conclusões	99

7. Trabalhos Futuros	100
8. Bibliografia	101

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1- Principais países produtores de automóveis no mundo em 2020 - **17**
- Figura 2 - Produção mundial de automóveis - **17**
- Figura 3 - Breve linha do tempo com importantes marcos na história da borracha – **24**
- Figura 4 - Processo de obtenção do butadieno como subproduto do craqueamento a vapor do etileno – **25**
- Figura 5 - Exemplo de polimerização por condensação onde o reagente apresenta grupo funcional repetido – **27**
- Figura 6 - Mecanismo básico de uma reação de polimerização por adição – **27**
- Figura 7 - Panorama do consumo mundial de borrachas sintéticas por região - **29**
- Figura 8 - Panorama do consumo mundial de borrachas sintéticas por borracha - **30**
- Figura 9 - Estruturas isoméricas do polibutadieno – **31**
- Figura 10 - Possíveis estruturas dos centros ativos de catalisador de neodímio - **34**
- Figura 11 - Formação do grupo η 3 -butenila - **36**
- Figura 12 - Quimiosseletividade da polimerização de butadieno - **37**
- Figura 13 - Mecanismo de formação de unidades cis e trans- **38**
- Figura 14 - Mecanismo de transferência de cadeia para o composto alquilalumínio na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação- **39**
- Figura 15 - Mecanismo de transferência de cadeia para o monômero na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação- **40**
- Figura 16 - Mecanismo de reincorporação do macromonômero na ligação dupla interna na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação- **40**
- Figura 17 - Mecanismo de reincorporação do macromonômero na ligação dupla terminal na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação- **41**
- Figura 18 - Fluxograma do processo de polimerização do 1,3-butadieno implementado no Aspen Plus- **45**
- Figura 19 - Estrutura molecular dos cocatalisadores TEA (à esquerda) e do DIBAH (à direita) - **46**
- Figura 20 - Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 1 sítio catalítico - **50**
- Figura 21 - Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 2 sítios catalíticos- **51**

Figura 22 - Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 3 sítios catalíticos - **52**

Figura 23- Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 4 sítios catalíticos- **53**

Figura 24 - PDI dos polibutadienos comparando os estudos de caso e polibutadienos da literatura – **54**

Figura 25 - PDI dos polibutadienos comparando os estudos de caso e polibutadienos da literatura – **55**

Figura 26 – Distribuição de massa molar do polibutadieno comparando todos os estudos de caso – **56**

Figura 27 – Perfis de temperatura ao longo da reação para todos os estudos de caso - **57**

Figura 28 – Perfis de pressão ao longo da reação para todos os estudos de caso – **58**

Figura 29 – Esquema com as etapas realizadas neste trabalho – **60**

Figura 30 – Fluxograma com o passo a passo realizado na Sessão 2 – **74**

Figura 31 – MMD de uma amostra de polietileno feita com catalisador Ziegler-Natta feita em GPC (Mn=19400 e Mw=80500) – **75**

Figura 32 – Deconvolução considerando 2 sítios catalíticos ativos – **76**

Figura 33 – Deconvolução considerando 3 sítios catalíticos ativos – **77**

Figura 34 – Deconvolução considerando 4 sítios catalíticos ativos – **79**

Figura 35 – MMD de uma amostra de polibutadieno em GPC retirada de Vasconcelos (2019) (Mn=45000 e Mw=270000) – **80**

Figura 36 – Deconvolução considerando 1 sítios catalíticos ativos – **81**

Figura 37 – Deconvolução considerando 2 sítios catalíticos ativos – **82**

Figura 38 – Deconvolução considerando 3 sítios catalíticos ativos – **83**

Figura 39 – Deconvolução considerando 3 sítios catalíticos ativos – **85**

Figura 40 – Correlação de Spearman das variáveis do problema – **88**

Figura 41 – Correlação de Spearman das variáveis após aumento do range – **89**

Figura 42 – Comparação das MMD's referentes aos dados experimentais de Vasconcelos (2019) e os preditos pelo modelo XGBoost – **91**

Figura 43 – Resultados obtidos no blind test e comparação com valores originais – **93**

Figura 44 – MMD mostrando alteração no parâmetro k_p2 – **94**

Figura 45 – MMD mostrando alteração no parâmetro E_p2 – **95**

Figura 46 – MMD mostrando alteração no parâmetro $E_{tm}2$ – **95**

Figura 47 – MMD mostrando alteração no parâmetro Ktm3 sem alteração no sítio 2 – **96**

Figura 48 – MMD mostrando alteração no parâmetro Ktm3 com alteração no sítio 2 – **96**

Figura 49 – MMD mostrando alteração no parâmetro Ep3 – **97**

Figura 50 – MMD mostrando alteração no parâmetro Etm3 - **98**

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1 – Características dos isômeros de polibutadieno – **31**
- Tabela 2 – Distribuição das microestruturas de polibutadieno usando diferentes catalisadores – **33**
- Tabela 3 – Componentes inseridos na simulação do Aspen Plus – **47**
- Tabela 4 – Constantes cinéticas utilizadas para as simulações – **49**
- Tabela 5 – Resultados M_n , M_w e PDI gerados em todos os estudos de caso – **54**
- Tabela 6 – Mecanismo cinético adotado para a polimerização do butadieno – **63**
- Tabela 7 – Mecanismo cinético adotado para a polimerização do butadieno – **70**
- Tabela 8 – Valores obtidos pela otimização em Python e obtidos por Soares (2014) – **76**
- Tabela 9 – Valores obtidos pela otimização em Python e obtidos por Soares (2014) – **77**
- Tabela 10 – Valores obtidos na otimização em Python e obtidos por Soares (2014) – **77**
- Tabela 11 – Valores da função objetivo obtida em cada caso de otimização – **79**
- Tabela 12 – Valores obtidos considerando-se apenas 1 sítio catalítico – **80**
- Tabela 13 – Valores obtidos pela otimização considerando 2 sítios catalíticos – **81**
- Tabela 14 – Valores de erro percentual de M_n e M_w para 2 sítios catalíticos – **82**
- Tabela 15 – Valores obtidos pela otimização em Python para 3 sítios catalíticos – **83**
- Tabela 16 – Valores de erro percentual de M_n e M_w para 3 sítios catalíticos – **84**
- Tabela 17 – Valores obtidos pela otimização em Python para 4 sítios catalíticos – **84**
- Tabela 18 – Valores de erro percentual de M_n e M_w para 4 sítios catalíticos – **85**
- Tabela 19 – Parâmetros obtidos na otimização referente ao modelo considerando 3 sítios catalíticos ativos – **86**
- Tabela 20 – Limites mínimos e máximos determinados para os parâmetros – **87**
- Tabela 21 – R^2 obtidos utilizando a base de dados gerada randomicamente – **87**
- Tabela 22 – R^2 de treino e teste obtidos utilizando a base de dados gerada por combinação – **88**
- Tabela 23 – R^2 de treino e teste obtidos utilizando a base de dados gerada por combinação com range maior – **89**
- Tabela 24 – Testes realizados alterando-se os hiperparâmetros do XGBoost – **90**
- Tabela 25 – Constantes preditas pelo XGBoost utilizando os dados de Vasconcelos (2019) como entrada do modelo – **91**
- Tabela 26 – Resultados obtidos no blind teste e comparação com valores originais – **92**

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS - *Antilock Braking System*

BR – *Butadiene Rubber*

CLD – *Chain Length Distribution*

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

DIBAH - *Diisobutylaluminium hydride*

FCC - *Fluid catalytic cracking*

GPC - *Gas Permeation Chromatography*

HDPE – *High-Density polyethylene*

HIPS - *High impact polystyrene*

MMD – *Molar mass distribution*

Mn – Massa Molar Numérica Média

Mw – Massa Molar Ponderal Média

NBR - *Acrylonitrile-Butadiene Rubber*

NR – *Natural Rubber*

OICA - Organização Internacional de Construtores de Automóveis

PDI - *Polidispersity*

SBR - *Styrene-Butadiene Rubber*

SCB – *Short Chain Branches*

TEA – Trietil-alumínio

ZN – Ziegler-Natta

*“É o sopro da vela, e não o sopro da
tempestade, que determina o seu curso na vida.”*

Randy Davis.

*“Sonhos determinam o que você quer. Ação
determina o que você conquista.”*

Aldo Novak.

1. Introdução

A indústria da borracha sintética possui grande importância e está constantemente presente no dia a dia da sociedade mundial. Essa indústria vem crescendo e a busca por novos tipos de elastômeros e compostos vulcanizados tem se intensificado significativamente ao longo das últimas décadas. Isso se deve, principalmente, às demandas de melhorias das propriedades mecânicas da borracha como produto de acordo com a função específica que ela desempenhará.

A borracha de butadieno ou polibutadieno, também conhecida como borracha BR (*Butadiene Rubber*), é um dos polímeros mais importantes para a indústria da borracha sintética se destacando por ser a segunda borracha mais produzida no mundo ficando atrás somente da borracha SBR (*Styrene-Butadiene Rubber*). Cerca de 70 % da produção da borracha BR é direcionada a indústria de pneus. Além desse setor, ela também é utilizada na fabricação de outros tipos de produtos como modificação de impacto de termoplásticos (25 %), tais como o poliestireno de alto impacto (HIPS) e o terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, mais comumente conhecido como ABS; e produtos cotidianos, como solas de sapato e bolas de golfe (5 %).

Atualmente, os automóveis estão entre os bens de maior imprescindibilidade contribuindo no auxílio no deslocamento e/ou transporte da população, de bens ou serviços. Apesar de uma considerável diminuição na produção global de veículos nos últimos dois anos devido à pandemia do novo Coronavírus, de acordo com a OICA (Organização Internacional de Construtores de Automóveis), a produção de veículos automotores teve uma tendência de crescimento significativa ao longo dos últimos anos com China, Estados Unidos e Japão se destacando como os grandes produtores mundiais. Esse panorama pode ser observado nas Figuras 1 e 2.

Principais produtores de automóveis no mundo em 2020

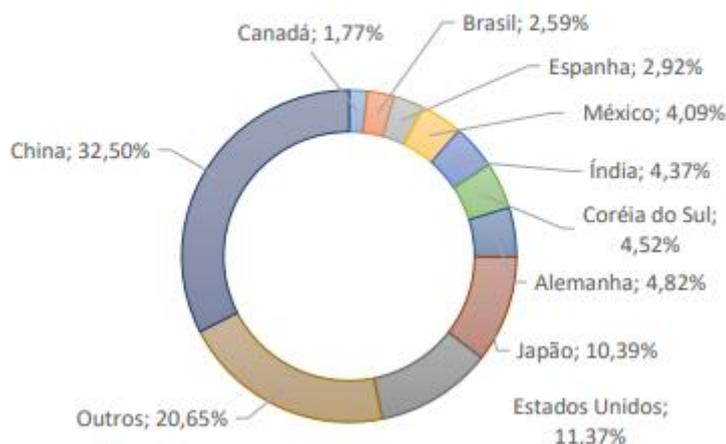


Figura 1 – Principais países produtores de automóveis no mundo em 2020
(Adaptado de OICA, 2020)

Produção mundial de automóveis nos últimos 20 anos

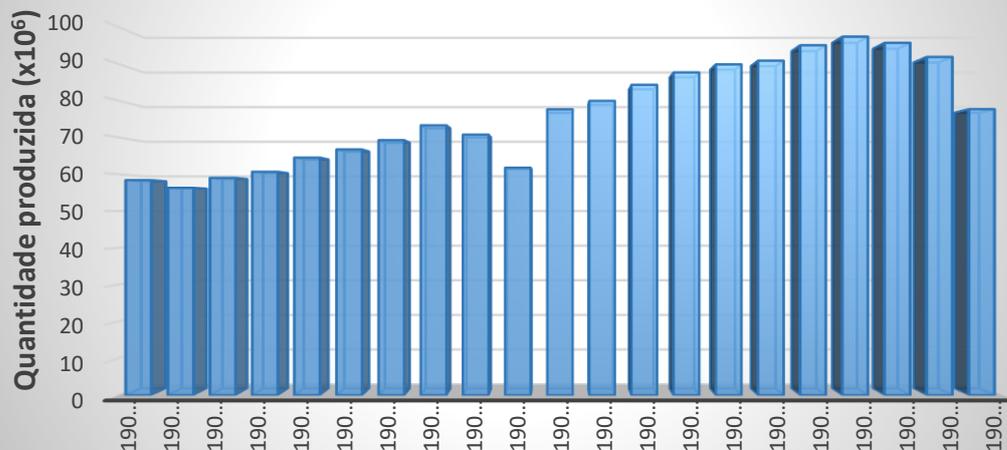


Figura 2 – Produção mundial de automóveis (Adaptado de OICA, 2021)

A indústria de carros está diretamente ligada a indústria de pneumáticos. Dessa forma, para que os automóveis de uma maneira geral obtenham o melhor desempenho possível, os materiais utilizados para fabricação de pneumáticos devem apresentar propriedades como alta resiliência, resistência ao desgaste, elasticidade e baixa transição vítrea. Essas qualidades estão diretamente correlacionadas à segurança no momento da frenagem, durabilidade do pneu e a economia de combustível.

O pneu, um dos principais componentes dos automotivos, é composto por borracha natural, borracha sintética, aço, têxteis, anti-oxidantes, anti-ionizantes, e reticulantes e cargas como sílica e negro de fumo. A parcela de utilização de cada um desses itens na fabricação varia de acordo com a utilização que será dada ao produto final. No pneu de passeio, a borracha predomina, sendo 27 % sintética e 14 % natural. O negro de fumo constitui 28 % da composição. Os derivados de petróleo e produtos químicos respondem por 17 %, o material metálico (ou aço) por 10 % e o têxtil por 4 %.

Os pneus de automóveis são projetados para suportar altas velocidades, enquanto os pneus de carga são fabricados de acordo com o peso que deverão sustentar. Com isso, a quantidade de borracha natural nos pneus de caminhões gira em torno de 30 %.

A borracha BR é predominantemente baseada em cis-1,4 polibutadieno e sua síntese geralmente requer um catalisador baseado em um metal de transição. Os catalisadores comumente utilizados nesse tipo de reação são os Ziegler-Natta (ZN), utilizados para a polimerização de dienos conjugados. Eles são desenvolvidos com metais lantanídeos, uma vez que os átomos de lantanídeos são maiores e menos eletronegativos do que outros metais de transição. Trabalhos neste campo têm sido concentrados principalmente em catalisadores à base de titânio, cobalto, níquel e neodímio porque esses catalisadores apresentam maiores atividades de reação entre os lantanídeos e, além disso, sintetizam polibutadienos com teor de 1,4-cis acima de 90 %.

A dissertação está organizada em oito capítulos, incluindo esta breve introdução. O capítulo 2 apresenta de forma sucinta os objetivos gerais e específicos do trabalho. Já o capítulo 3 apresenta uma curta revisão bibliográfica que descreve um panorama geral da história da borracha, alguns princípios básicos de polímeros e do processo de polimerização do 1,3- butadieno assim como uma breve revisão de alguns trabalhos que realizaram modelagens matemáticas a fim de estudar a cinética de reações de polimerização em geral. No capítulo 4 é apresentada a descrição da metodologia realizar a modelagem e simulação da polimerização do polibutadieno em solução utilizando o simulador comercial Aspen Plus, assim como os resultados, discussões e conclusões preliminares sobre essa primeira parte do trabalho. No capítulo 5 são apresentados a metodologia e modelagem matemática relacionadas a técnica de distribuição instantânea e a geração da base de dados para um modelo de aprendizagem de máquina chamado de XGBoost. Além disso são também apresentadas nessa seção todos os resultados, discussões e conclusões parciais

referentes a essa sessão do estudo. No capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas nesta dissertação enquanto no capítulo 7 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros. No capítulo final, são listadas as referências bibliográficas utilizadas na redação desta dissertação.

2. Objetivos Gerais e específicos

Sabe-se que, dado o cenário descrito e, apesar de o polibutadieno já ser amplamente empregado na indústria automobilística, não existem muitos estudos teóricos que investiguem o número de tipos de sítios ativos na polimerização e sua influência no polímero MMD, bem como a temperatura e perfis de pressão durante o processo. Assim, o presente estudo tem como objetivo geral realizar a modelagem e simulação dinâmica da polimerização do polibutadieno em solução utilizando o simulador comercial Aspen Plus e a técnica de Distribuição instantânea avaliando a presença de múltiplos sítios catalíticos ativos e investigando o mecanismo cinético da reação.

Como objetivos específicos o trabalho visa o uso do modelo de distribuição instantânea em um exemplo da literatura para validação da técnica, a aplicação desse modelo para dados reais de polibutadieno sintetizados em escala de laboratório, a seleção de quais constantes cinéticas serão estimadas pelo modelo de aprendizagem de máquina, realizar a simulação do modelo para geração da base de dados e desenvolver uma metodologia para extração de pontos das MMD's simuladas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Borracha Natural e Sintética

A borracha é um tipo de polímero que pode ser natural ou artificial e é um importante material utilizado na indústria de pneus e transporte, calçados, acessórios automotivos, produtos relacionados à saúde, indústria bélica, entre outros..

A borracha natural (NR) é obtida a partir do látex, que é produzido em diversas espécies de plantas tropicais. Embora muitas produzam este material, quase toda a produção mundial de borracha natural vem da extração de látex das seringueiras (*Hevea brasiliensis*) sendo seu cultivo considerado como uma atividade agrícola socioeconômica importantíssima em muitos países em desenvolvimento (HURLEY, 1981).

Antes dos anos 1500 a borracha já era utilizada por índios latino-americanos. Colombo foi o primeiro europeu a descobrir a borracha, quando encontrou nativos do Haiti brincando com bolas deste material, que os índios chamavam de “caucho”. Na Amazônia, o uso da borracha foi mencionado pelo Jesuíta Samuel Fritz e pelo Frei Carmelita Manoel de Esperança, entre os índios Cambebas ou Omaguas (HURLEY, 1981) (MORTON,1981). Porém, foi somente no início do século XVIII que os primeiros estudos científicos acerca da borracha foram realizados por Charles de la Condamine, cientista francês que realizou diversas expedições na América do Sul e também se deparou com uma bola que quicava e era feita com o látex, algo que, para a época, era surpreendente, pois era uma espécie de confronto a lei da gravidade (MORTON,1981).

Na Europa, o látex passou a ser utilizado somente no século XVIII quando o inglês Joseph Priestley produziu a primeira borracha para apagar traços de lápis esfregando-a sobre o papel. Cubos desta borracha começaram a ser vendidos em Londres por volta de 1770 e foram chamados de “rubber” que vem do inglês “rub” que significa esfregar (JONES e ALLEN, 1992). Enquanto isso, no fim do século XVIII, o Brasil iniciou a produção de botas para o exército português, evento que determinou o começo da industrialização da borracha no país. Logo depois disso, surgiu a primeira patente relacionada à borracha, feita pelo inglês Samuel Peal, para fabricação de materiais a prova d’água. Na virada do século XVIII, o Brasil

começou a exportar artigos de borracha natural principalmente para a Europa e EUA (JONES e ALLEN, 1992) (HURLEY, 1981).

No início do século XIX, cientistas iniciaram experimentos com borracha para encontrar possíveis substitutos sintéticos para a borracha natural (KOHJIYA e IKEDA, 2014). Foi então que, em 1839, Charles Goodyear, engenheiro estadunidense, acidentalmente deixou cair um pouco de enxofre na mistura de borracha em seu laboratório e a partir disso pôde constatar que o látex, misturado com enxofre e submetido a tratamento em altas temperaturas, adquire maior elasticidade, estabilidade e resistência ao atrito. A esse processo foi dado o nome de vulcanização e isto possibilitou que tais propriedades pudessem ser exploradas, fazendo com que sua utilização se multiplicasse abruptamente. No final do século XIX, empresas europeias e norte americanas começaram a produzir a borracha de apagar em grande escala (ROBERTS, 1952).

Em 1845, o inglês Robert Thompson prendeu uma câmara de borracha a uma roda de madeira e patenteou o primeiro protótipo de pneu conhecido hoje. Em 1888, John Boyd Dunlop produziu o primeiro pneu de bicicleta. Alguns anos depois, em 1895, os irmãos Michelin foram os primeiros a solicitar uma patente para pneus de automóveis, e os pneus começaram a ser usados em larga escala (JONES; ALLEN, 1992).

O primeiro pneu de avião foi lançado em 1906. O negro de fumo começou a ser acrescentado à borracha em 1910 por uma empresa chamada BFGoodrich Company, aumentando sua vida útil. Os pneus de caminhões foram anunciados em 1919 pela Goodyear e Dunlop e, em 1946, a Michelin lançou o pneu radial. Em 1947 a Goodyear introduziu os primeiros pneus de nylon. Já a Pirelli introduziu o pneu radial largo em 1974 e a tecnologia de zero grau de nylon em 1978. (JONES e ALLEN, 1992) (ROBERTS, 1952).

A indústria de pneus passou então por um grande processo de desenvolvimento em termos de composição e design. Isso também se deve ao fato de que, durante a primeira e segunda guerra mundial, a produção da borracha natural teve uma grande queda tornando a fabricação de borrachas sintéticas algo essencial para a manufatura de pneus. Nesse período, foram então desenvolvidas algumas borrachas a partir de copolímeros à base de estireno e butadieno chamadas de borrachas SBR (*styrene-butadiene rubber*) como a Buna S, Hycar OS e GR-S (ROBERTS, 1952). Atualmente, um pneu deve durar entre 40000 a 60000 km rodados antes de ser substituído. Porém dependendo da finalidade do uso, das condições do trajeto percorrido e da habilidade e dos cuidados do condutor com o automóvel, esse valor pode chegar a até 75000 km. Apesar disso,

nos primórdios dessa indústria, o custo de um pneu era de U\$ 100 e durava apenas 750 km. Em 1920, houve uma grande queda no custo do pneu e seu tempo de vida já chegava a 21000 km (DICKERSON, 1969). Na Figura 3 pode-se observar uma linha do tempo com alguns fatos importantes na história da borracha.

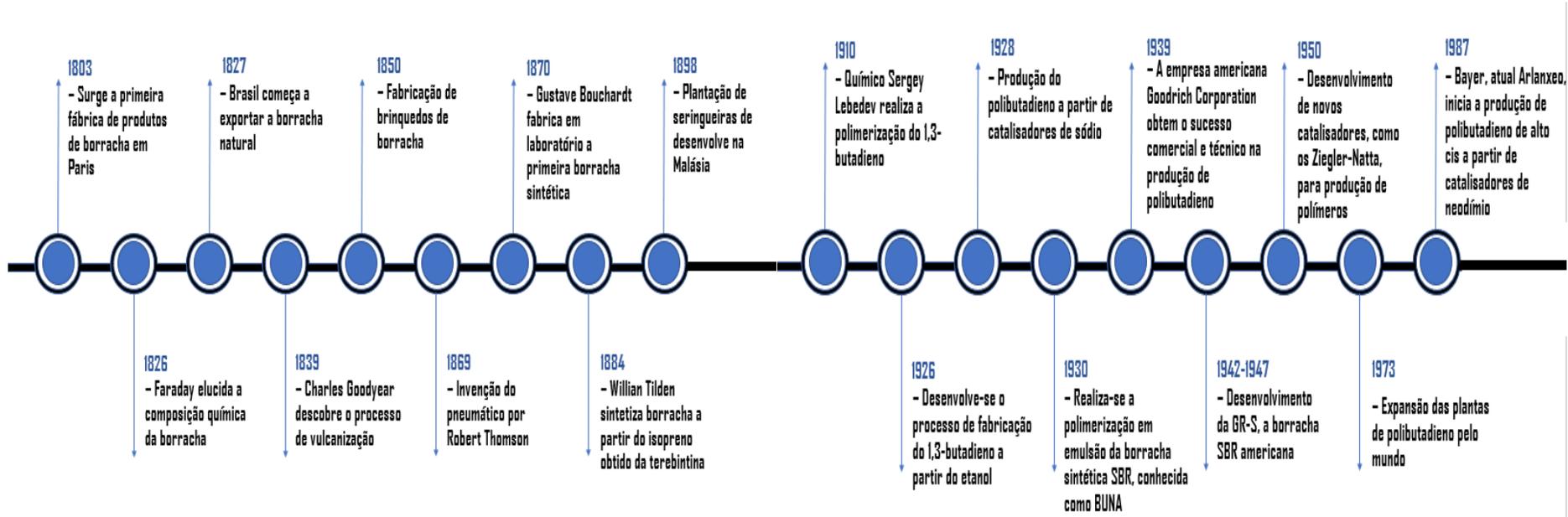


Figura 3 – Breve linha do tempo com importantes marcos na história da borracha

3.2. Butadieno

O butadieno, mesmo sendo um dieno, pode ser descrito industrialmente como uma olefina não-corrosiva, inflamável, incolor e de odor levemente aromático nas CNTP com pontos de ebulição e de fusão iguais a $-4,41\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-108,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente (NIST, 2021).

As olefinas em geral, entre elas o butadieno, são produzidas majoritariamente como subproduto nas refinarias de petróleo. Grande parte do volume de carga processada para sua geração é proveniente do processo FCC (*Fluid catalytic cracking* ou craqueamento catalítico em leito fluidizado) ou por meio de craqueamento térmico de alcanos em unidades de geração de etileno. O butadieno em si é obtido principalmente como subproduto do craqueamento a vapor do etileno conforme mostrado na Figura 4 (BENDER, 2014). Muitos pesquisadores têm buscado outras alternativas para a produção do butadieno utilizando outros hidrocarbonetos, minérios e fontes renováveis, como óleos vegetais e celulose ou também por meio da conversão catalítica do etanol utilizando catalisadores de zircônio e zinco (SUN e WRISTERS, 2000; DA ROS et al. , 2016).

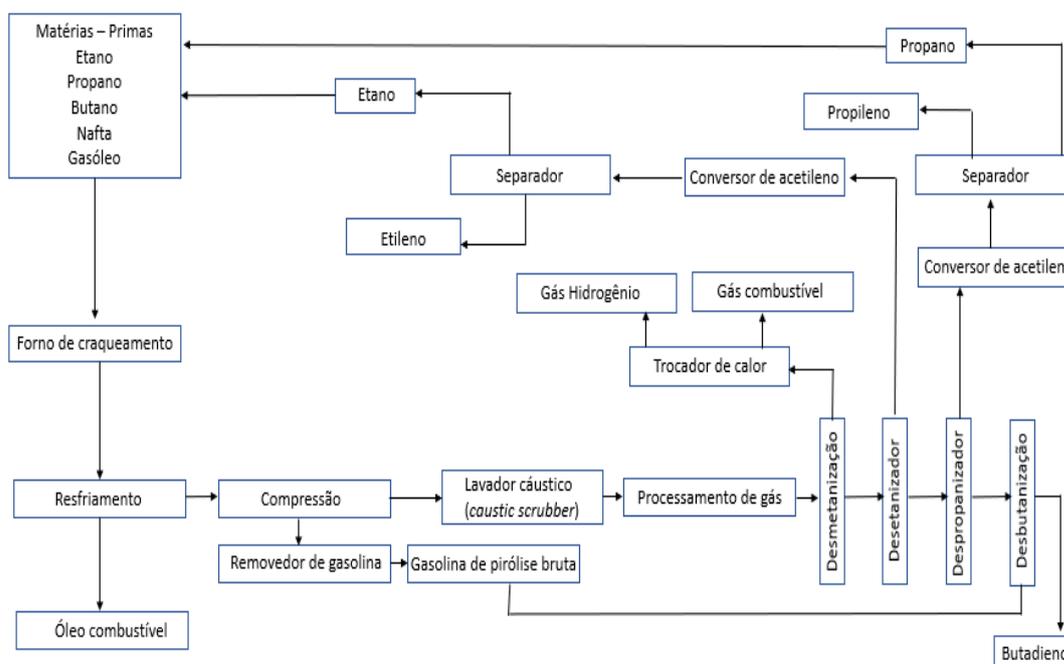


Figura 4 – Processo de obtenção do butadieno como subproduto do craqueamento a vapor do etileno (Adaptado de WHITE, 2007)

O butadieno, de fórmula molecular C_4H_6 , possui dois isômeros de posição: 1,2-butadieno e 1,3-butadieno. O último apresenta isomeria geométrica cis e trans. Mesmo o isômero trans apresentando maior estabilidade energética a temperatura ambiente, a pequena barreira energética da reação de isomerização entre eles faz com que ambos os isômeros estejam presentes em equilíbrio nas reações químicas subsequentes (SUN e WRISTERS, 2000).

O 1,3-butadieno é quase que exclusivamente utilizado como matéria-prima para a indústria petroquímica na produção de borrachas e resinas poliméricas, principalmente na produção das borrachas BR, SBR e NBR, enquanto o 1,2-butadieno é obtido apenas como subproduto da produção de seu isômero (SUN e WRISTERS, 2000) (IISRP, 2016). Devido ao fato de estar intimamente ligado a indústria de fabricação de pneus, o padrão de consumo desta matéria-prima está diretamente relacionado a indústria automotiva. (BENDER, 2014)

3.3 Polímeros – Conceitos básicos

A palavra polímero, etimologicamente, é originada do grego: poli, cujo significado é “muitos”, e meros, que significa “partes”. Dessa forma, polímeros são descritos como macromoléculas formadas a partir da união de unidades de moléculas menores de repetição chamadas de monômeros. Monômeros, por sua vez, são unidades de baixa massa molecular que, através de reações de polimerização (adição, condensação ou rearranjo) são ligadas umas às outras por meio de ligações covalentes de forma a constituir uma cadeia alongada, seja ela linear ou ramificada (LUCAS et al., 2001) (MANO E MENDES, 1999).

A polimerização pode ser classificada de duas formas pelo tipo de reação polimérica: Polimerização por condensação, onde não há necessidade de o monômero possuir insaturação; porém, é necessário que o monômero seja bifuncional, isto é, que apresente grupo funcional repetido duas vezes como observado na Figura 5 ou; Polimerização por adição também chamada de polimerização em cadeia onde, para que as estruturas se liguem, é necessária a existência de insaturações. Essas insaturações serão rompidas; assim, uma valência livre de cada carbono surgirá na extremidade da molécula conforme observado na Figura 6. Desta forma, as moléculas serão adicionadas umas às outras repetidas vezes. Nas reações por adição, podem gerar-se dois tipos de polímeros: homopolímeros, quando os meros são iguais entre si e copolímeros, quando diferentes meros formam a cadeia (COUTINHO e OLIVEIRA, 2006).

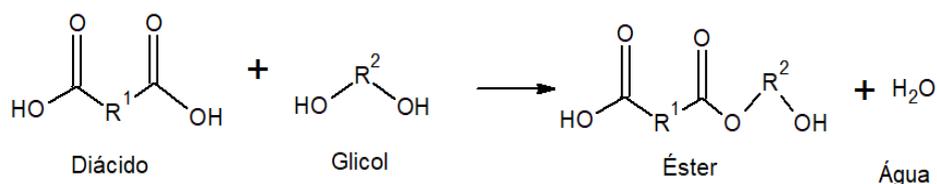


Figura 5 – Exemplo de polimerização por condensação onde o reagente apresenta grupo funcional repetido

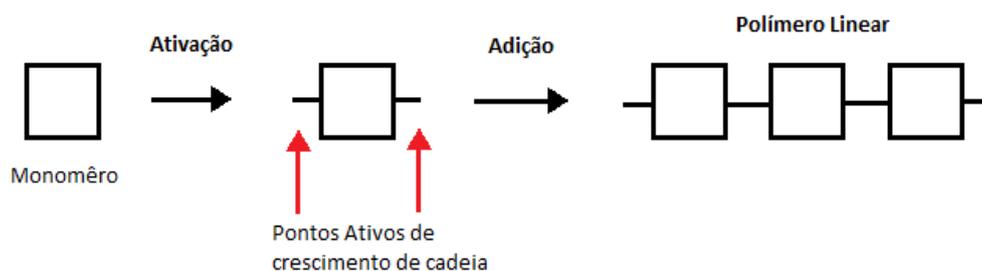


Figura 6 – Mecanismo básico de uma reação de polimerização por adição

As reações de polimerização por adição mais conhecidas são:

- Polimerização por coordenação, cuja espécie ativa é usualmente um sítio metálico;
- Polimerização iônica, cuja espécie ativa é um carbo-íon, podendo ser catiônica ou aniônica;
- Polimerização via radicais livres, cuja espécie ativa é um radical livre.

Durante o processo de polimerização, as cadeias se formam e crescem de forma independente umas das outras, porém sempre convergindo para um valor médio de tamanho e, conseqüentemente, de massa molar. Os perfis dessas distribuições de cadeia e de massa molar são indicadores das propriedades médias do polímero e fornecem dados importantes sobre o seu comportamento como a temperatura de fusão, cristalinidade, maleabilidade e flexibilidade afetando, por conseguinte, sua aplicabilidade (AL MALAH, 2017). Uma dessas propriedades é a massa molar numérica média (M_n) e a massa molar ponderal média (M_w). O primeiro é calculado somando-se as massas molares de todas as cadeias geradas ao longo do processo e dividindo-se pelo número total de cadeias. Por outro lado, M_w é calculado levando em consideração a massa molar de cada fração de cadeia do polímero.

$$M_n = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} = \frac{\text{massa total do sistema polimérico}}{\text{nº total de moléculas do sistema}} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot M_i^2}{\sum n_i \cdot M_i} = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} \quad (2)$$

Onde w_i representa a massa da fração i

Outra propriedade importante é a dispersividade (PDI) que indica a relação entre M_n e M_w . Quanto mais variado o tamanho das moléculas, maior é o valor de dispersão (que é sempre maior que 1). Por outro lado, quando os tamanhos das cadeias são próximos, a dispersividade é de aproximadamente 1.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (3)$$

Existe uma série de características poliméricas que afetam diretamente essas propriedades como, por exemplo, presença de ramificações de cadeias curtas e longas, frequência de distribuição desses ramos, presença de múltiplos sítios catalíticos, etc. Essas diversas características acabam tornando o estudo individual de cada um desses fatores um estudo bastante complexo (KOLODKA, 2004).

3.4 Polibutadieno

A indústria da borracha sintética apresenta grande importância no cenário mundial. No âmbito mundial, pode se observar que a Ásia é a região onde se consome mais borracha sintética, com especial destaque para a China, que consome 28 % da capacidade global das borrachas sintéticas conforme pode ser observado na Figura 7 (IISRP, 2017).

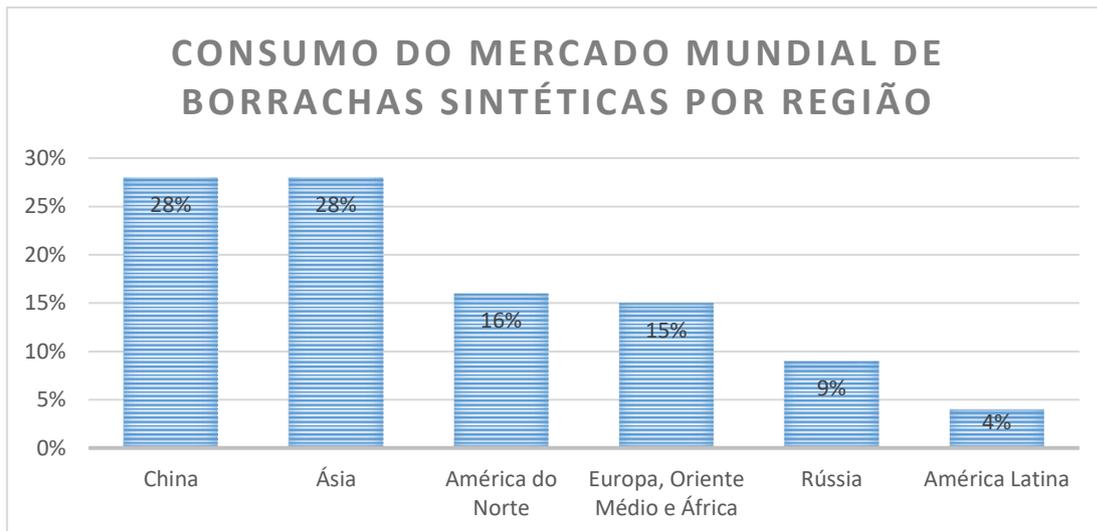


Figura 7 – Panorama do consumo mundial de borrachas sintéticas por região

O polibutadieno foi um dos primeiros elastômeros sintéticos desenvolvidos e pode ser caracterizado como um homopolímero de butadieno. As aplicações desse polímero variam desde produtos cotidianos como cabos, calçados, bolas de golfe até aplicações mais sofisticadas como aditivo para modificação de propriedades de outros plásticos e, majoritariamente, na indústria de pneumáticos visto que cerca de 70 % da produção total de borracha à base de butadieno é destinada a essa indústria. Sua ampla aplicabilidade se deve a certas propriedades mecânicas como boa resiliência, boa resistência à abrasão e principalmente à resistência ao rompimento em baixas temperaturas (FRIEBE et al., 2002) (DUTIA, 2004). Conforme mostrado na Figura 8, pode-se notar também que a borracha BR é, juntamente com a borracha ESBR, o polímero de maior produção mundial (IISRP, 2017).

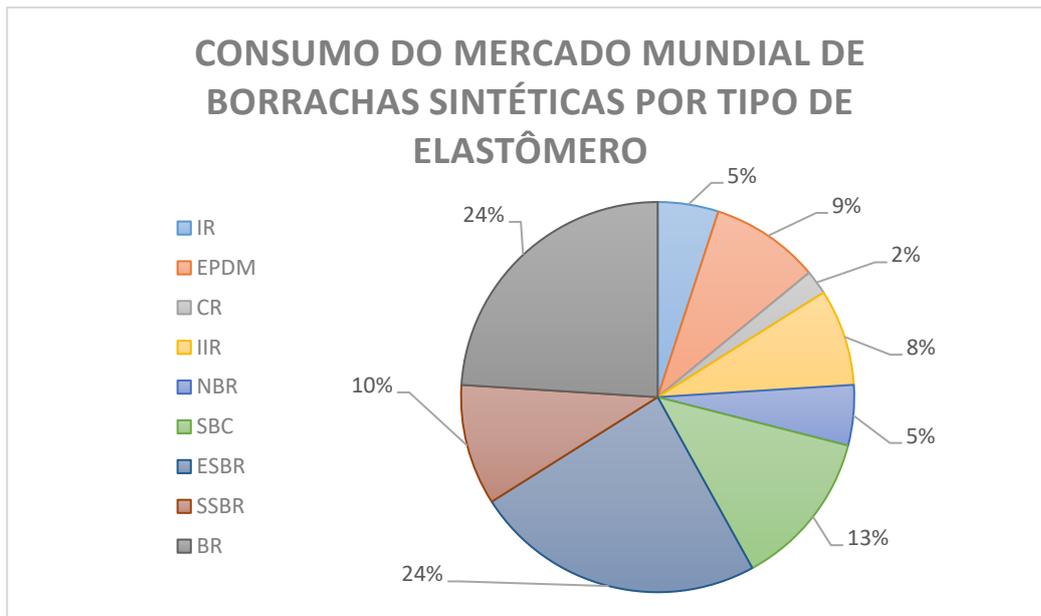


Figura 8 – Panorama do consumo mundial de borrachas sintéticas por tipo de borracha

O polibutadieno é obtido mais comumente por polimerização por solução e também pode ser polimerizado por emulsão. Na polimerização por adição do 1,3-butadieno, pode ocorrer a formação de cinco diferentes estruturas isoméricas: 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2-Vinila-atático, 1,2-vinilasindiotático e 1,2-vinila-isotático. A Figura 9 mostra as cinco formas segundo as quais a unidade de butadieno podem se juntar à cadeia do polímero (BARLOW, 1988) enquanto a Tabela 1 exhibe algumas propriedades dos cinco isômeros em questão onde Tg representa a temperatura de transição vítrea, valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa possibilidade de mudança de conformação, e Tm representa a temperatura de fusão cristalina, valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos.

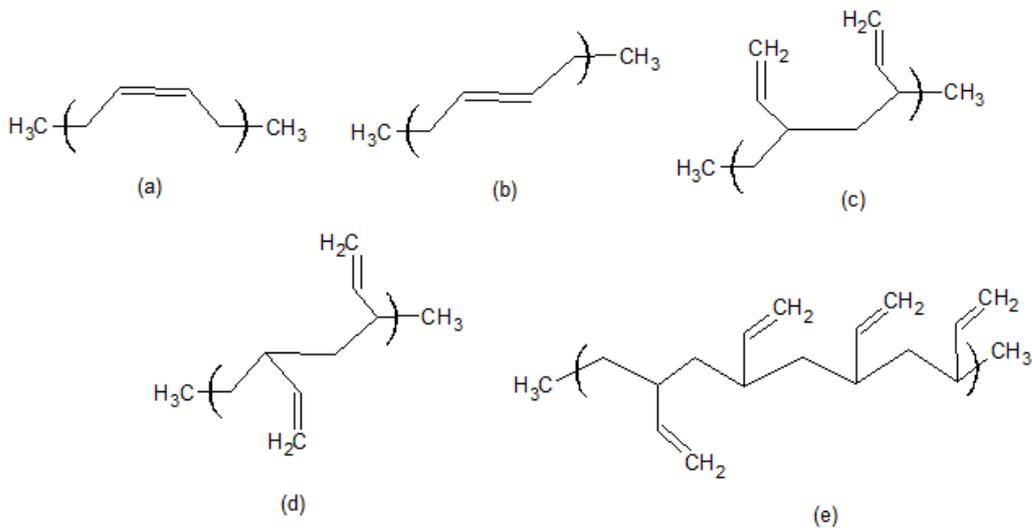


Figura 9 - Estruturas isoméricas do polibutadieno: (a) 1,4-cis; (b) 1,4-trans; (c) 1,2-vinila-isotático; (d) 1,2-vinila-sindiotático; (e) 1,2-vinila-atático (NUNES et al., 2005).

Tabela 1 - Características dos isômeros de polibutadieno (NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005a; TAKAHASHI; DINIZ, 2002; WAKE et al. 1983).

Isômeros	Densidade (g/cm ³)	Tg (°C)	Tm (°C)	Característica Física
1,4-cis	0,93-1,02	-110	2-4	Amorfo
1,4-trans	1,01	-110	143-145	Cristalino
1,2-vinila-isotático	0,96	0-10	120-128	Cristalino
1,2-vinila-sindiotático	0,96	0-10	154-156	Cristalino
1,2-vinila-atático	-	0-10	-	Amorfo

A isomeria do polibutadieno afeta diretamente as aplicações do elastômero:

- Baixo 1,4-cis (< 91% de unidades 1,4 cis)
- Médio 1,4-cis (< 92-96% de unidades 1,4 cis)
- Alto 1,4-cis (>96% de unidades 1,4 cis)

Aplicação semelhante à da borracha natural, quando aditivado. Utilizado em pneus, correias transportadoras, solados para calçados, isolante para cabos, fios, brinquedos e bolas de golfe.

- Alto 1,4-trans

Termoplástico altamente cristalino e com alto ponto de fusão. Utilizado apenas como reforço para pneumáticos.

- Médio 1,4-trans

Elastômero utilizado em misturas com outras borrachas sintéticas ou com borracha natural. Aplicado em bandas de rodagem de pneus, toner e cintos de segurança.

- 1,2-vinila-isotático

Polímero cristalino, sem aplicação comercial significativa.

- 1,2-vinila-sindiotático

Polímero cristalino, utilizado para a fabricação de fibras de carbono ou grafite

- 1,2-vinila-atático

Elastômero amorfo, utilizado em formulações para pneus

3.5 Reação de polimerização do butadieno – Mecanismo Cinético

Existem algumas formas de se realizar a reação de polimerização do butadieno partindo-se de diferentes iniciadores ou catalisadores porém, a principal forma de se realizar esta polimerização é a partir da polimerização por coordenação com a utilização de catalisadores Ziegler-Natta (PIRES; COUTINHO; COSTA, 2004a). Os catalisadores Ziegler-Natta costumam ser à base de titânio (RICCI et al, 1996), cobalto (GIPPIN, 1962; PARK et al., 2012; TAKEUCHI et al 1992), níquel (DIXON et al., 1970) e neodímio (FERREIRA, 2009).

Os catalisadores à base de neodímio apresentam melhores resultados quando comparados aos demais na síntese do cis-1,4-polibutadieno. Apesar de não haver estudos suficientes para explicar esse fato sabe-se que para manter alta atividade na reação de polimerização do 1,3-butadieno, o neodímio deve apresentar estado de oxidação +3 ao longo do processo (FERREIRA, 2009), (FRIEBE, 2006). No entanto, o custo é superior, quando comparado as catalisadores de Ni, Co e Ti, e produz um material com cadeias muito lineares, o que afeta de forma negativa o processamento do material (MELLO et al., 2004a; NUNES; COUTINHO; MELLO, 2005a). Na Tabela 2, pode-se notar como a

escolha do metal-base do catalisador influencia na microestrutura do polímero final (FERREIRA, 2009).

Tabela 2 – Distribuição das microestruturas de polibutadieno usando diferentes catalisadores (FERREIRA, 2009)

Metal	Microestrutura		
	1,4-cis (%)	1,4-trans (%)	1,2-vinila (%)
Titânio	93	3	4
Níquel	96	3	1
Cobalto	96	2	2
Neodímio	98	1	1

Para catalisadores à base de lantanídeos é sabido que podem existir vários tipos de sítios ativos durante a polimerização do 1,3-butadieno porém a possível existência de vários sítios ativos não significa que os sítios estejam presentes simultaneamente. Cada centro ativo possui constantes cinéticas diferentes, o que pode resultar em distribuições de pesos moleculares multimodais (HERRERA-ORDONEZ et al., 2013). A multiplicidade desses sítios pode ser notada indiretamente a partir de análises de GPC do polímero formado (HERRERA-ORDONEZ et al., 2013; MELLO e COUTINHO, 2008). Na Figura 10, pode-se observar as diferentes estruturas que um catalisador à base de neodímio pode adquirir.

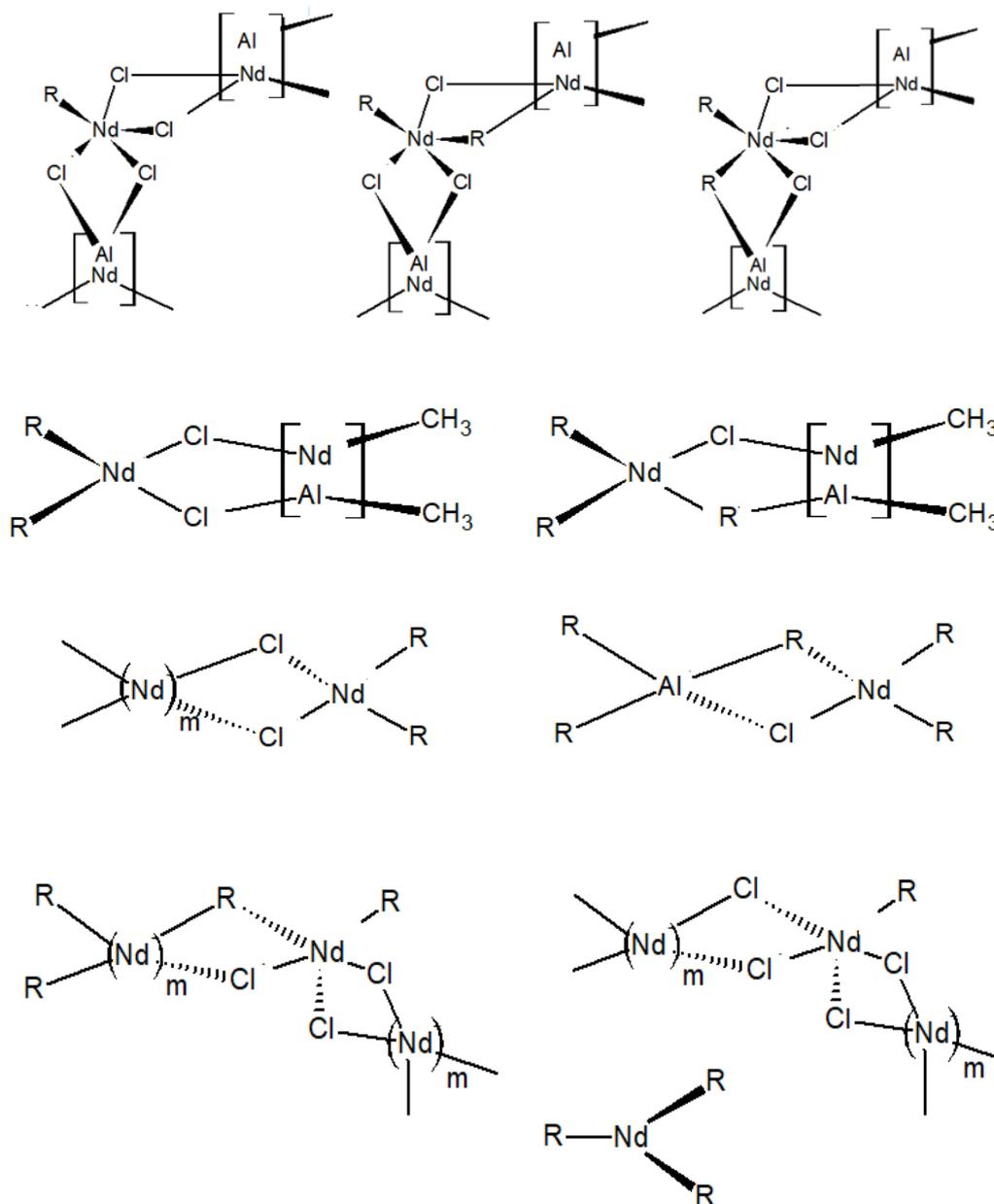


Figura 10 - Possíveis estruturas dos centros ativos de catalisador à base de neodímio (adaptado de FRIEBE et al. (2002) e MELLO e COUTINHO (2008)).

A formação ou ativação dos sítios catalíticos depende de uma série de fatores como por exemplo, as condições de envelhecimento do catalisador, ordem de adição dos componentes catalíticos durante a preparação do complexo, número de oxidação do lantanídeo-base e etc (FRIEBE et al., 2002a). O tempo de envelhecimento influencia fortemente a formação dos sítios ativos do catalisador permitindo que espécies de mais baixa reatividade sejam ativadas formando

novos sítios catalíticos que se formam ao longo do tempo de preparo (MELLO 2007).

Muitos estudos relataram também o uso de tetracloreto de titânio (TiCl_4) para polimerizações em solução de 1,3-butadieno, como Marques e Coutinho (1994), Gaylord et al. (1960), e Zohuri et al (2004). Para este catalisador, notou-se que a presença de múltiplos sítios catalíticos ativos está diretamente ligada ao número de valência do titânio que pode ser +2, +3 e +4. Pokasemsong e Praserthdam (2009) fizeram um estudo experimental a fim de investigar amplamente essas oxidações de metais de transição por meio de espectroscopia de ressonância de spin eletrônico e descobriram que espécies de Ti^{3+} são consideravelmente ativas para executar a polimerização. O aparecimento de espécies de Ti^{3+} está associado a razões Al/Ti mostrando que um aumento nesta razão causa uma diminuição na atividade catalítica. Portanto, o cocatalisador organoalumínio desempenha um papel importante na formação do sítio do catalisador ativo por alquilação e redução das espécies de titânio (NUYKEN, 2006).

As principais etapas que ocorrem durante a polimerização do polibutadieno são a ativação do catalisador, iniciação, propagação, transferência de cadeia espontânea, transferência de cadeia para o monômero, transferência de cadeia para o cocatalisador e a reincorporação do macromonômero (HERRERA-ORDONEZ et al., 2013).

- Ativação do catalisador

A polimerização com catalisadores Ziegler-Natta à base de lantanídeos ocorre por intermédio do mecanismo de inserção do monômero na ligação carbono-lantanídeo, formada entre o carbono e a cadeia polimérica em crescimento e o metal de transição do complexo. (PORRI et al., 1991). A etapa chamada de ativação do catalisador é a responsável por gerar os centros ativos catalíticos onde a primeira ligação formada é a alquilação do lantanídeo, produzida no preparo do catalisador. Outra reação que acontece durante a preparação do catalisador é a reação de halogenação, que é necessária para a obtenção de valores elevados de unidades 1,4-cis (FERREIRA et al., 2009; NUNES et al., 2005). A etapa de ativação do catalisador pode ser representada da seguinte forma:



- Iniciação

A etapa de iniciação consiste na inserção da primeira molécula de monômero, que forma uma ligação carbono-metal entre o lantanídeo e o carbono do monômero. Para os sistemas catalíticos formados por um alquilalumínio e um metal de transição, a inserção da primeira molécula de monômero ocorre na primeira ligação entre o metal de transição e o carbono do grupo alquila do organoalumínio. Essa ligação dá origem ao complexo η^3 -butenila ilustrado na Figura 11. O η^3 simboliza que o metal está complexado por três átomos de carbono, com uma dupla ligação deslocalizada (RICCI et al., 1987).

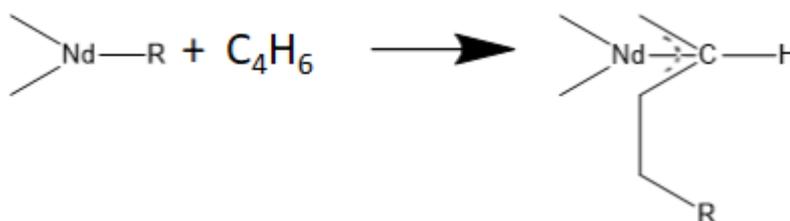


Figura 11: Formação do grupo η^3 -butenila (adaptado de RICCI et al. (1987)).

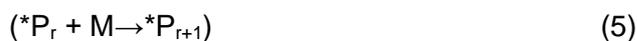
A etapa de iniciação pode ser representada da seguinte forma:



- Propagação

A etapa mais importante da polimerização é a propagação, etapa responsável pelo crescimento da cadeia polimérica. O complexo η^3 -butenila formado anteriormente reage com a molécula de monômero, inserindo o monômero entre o metal de transição e a última unidade inserida de monômero.

A etapa de propagação pode ser representada da seguinte forma:



A cada nova inserção, uma nova ligação η^3 -alílica é formada. Esta ligação entre a cadeia em crescimento e o lantanídeo pode existir sob as formas

isoméricas conformacionais anti (ângulos de torção entre 90 e 180°) e sin (ângulos de torção entre 90 e 180°), que se encontram em equilíbrio. A estrutura do grupo η^3 -butenila depende do modo de coordenação do monômero (MELLO e COUTINHO, 2008).

Além disso, a inserção da nova molécula de monômero pode acontecer nos carbonos 1 ou 3 conforme mostrado na Figura 12. Se inserido no carbono 1, a estrutura resultante é do tipo 1,4-cis ou 1,4-trans enquanto, se inserido no carbono 3, formam-se unidades do tipo 1,2-vinílicas.

A quimiosseletividade da reação é complexa pois uma série de fatores a influenciam como, por exemplo, as características do complexo catalítico escolhido e a forma como a coordenação com o monômero acontece. Na ausência de um grupo volumoso no carbono 2 do complexo η^3 , o equilíbrio tende em direção a forma mais estável termodinamicamente que é a forma sin. A velocidade relativa do processo de inserção do monômero ou a velocidade de isomerização anti-sin é outro fator determinante que pode controlar a formação de unidades cis e trans. Se a inserção ocorrer de maneira mais rápida que a isomerização, a formação de estruturas 1,4-cis pode ser favorecida; caso contrário, pode ocorrer a formação de estruturas 1,4-trans (NUNES et al., 2005; PIRES et al., 2004). A formação dessas estruturas é mostrada na Figura 13.

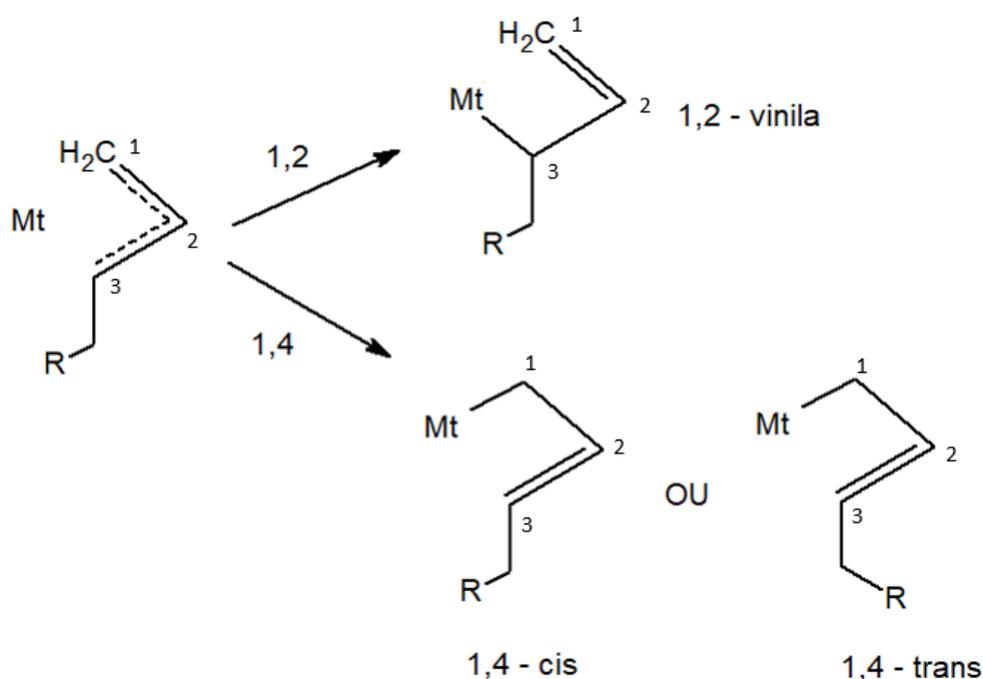


Figura 12 - Quimiosseletividade da polimerização de butadieno

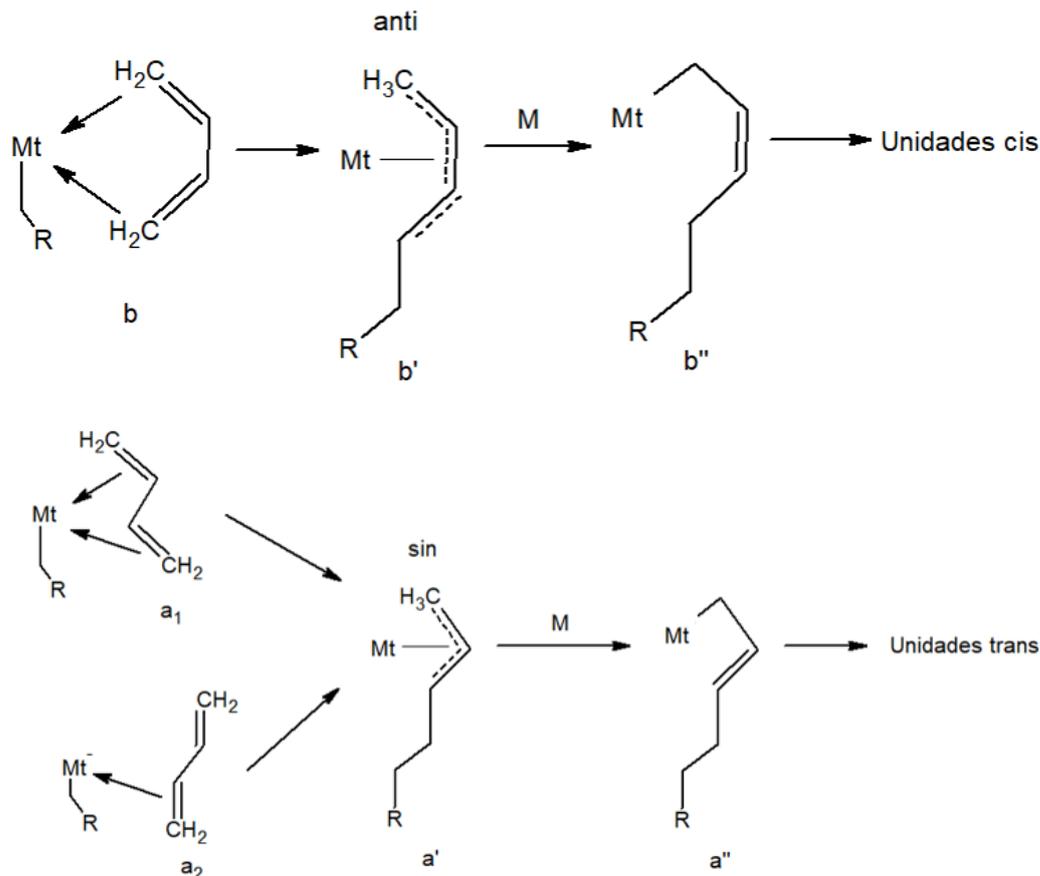


Figura 13 - Mecanismo de formação de unidades cis e trans

- Transferência de cadeia

As reações de transferência de cadeia podem ocorrer de modo espontâneo, via transferência para o alquilalumínio, para o próprio monômero ou até mesmo para alguma outra espécie presente no meio reacional como alguma impureza (NUNES et al, 2005). As reações de transferência de cadeia são importantes pois sua condução influencia diretamente e controla a massa molar do polímero formado. Isso ocorre pois, após a reação de transferência, é gerado um sítio ativo que é capaz de iniciar uma nova cadeia polimérica e uma cadeia polimérica morta, ou seja, cadeia polimérica que parou de aumentar o seu tamanho via propagação (PIRES et al, 2004).

A reação de transferência mais comumente estudada e utilizada na polimerização do 1,3-butadieno é a transferência para o alquilalumínio pois ela se apresenta como a forma mais fácil de controlar a massa molecular do polímero visto que o alquilalumínio já está presente na reação como catalisador. A reação de transferência pode ser observada na Figura 14.

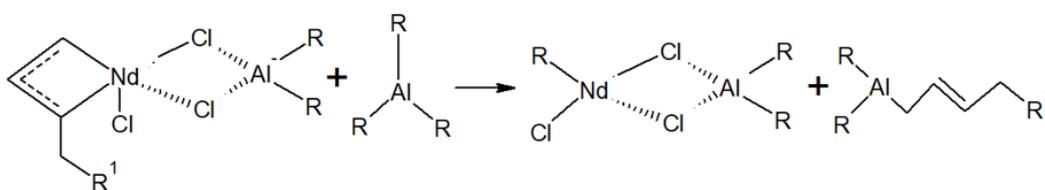
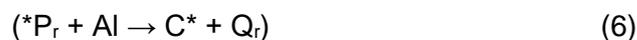


Figura 14 - Mecanismo de transferência de cadeia para o composto alquilalúminio na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação

A etapa de transferência para o alquilalúminio pode ser representada da seguinte forma:



A transferência para o monômero resulta da transferência do centro ativo presente em uma cadeia polimérica em crescimento para o monômero, gerando uma nova cadeia polimérica de tamanho 1 e uma cadeia polimérica morta (IOVU et al, 1999) (PIRES, 2004). A etapa de transferência para o monômero pode ser representada da seguinte forma:



A Figura 15 mostra com mais clareza a reação de um mecanismo de transferência de cadeia.

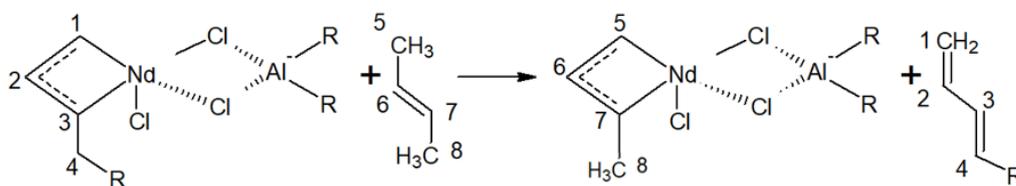


Figura 15 - Mecanismo de transferência de cadeia para o monômero na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação

- Reincorporação do macromonômero

A reincorporação do macromonômero se dá pela reinserção de uma cadeia já morta em uma cadeia ainda em crescimento acarretando na formação de ramos no polímero. A existência desses ramos nas cadeias de polímero, mesmo que em baixas quantidades, pode afetar fortemente as propriedades finais dos materiais (GABORIEAU e CASTIGNOLLES, 2011).

Em dienos, como é o caso do 1,3-butadieno, a formação de ramos longos é possível por meio da reincorporação do macromonômero tanto na ligação dupla interna como na terminal. Quando essa reinserção ocorre na ligação dupla terminal forma-se uma ramificação longa enquanto que, se reinserido na ligação dupla interna produz-se dois ramos longos como pode ser observado na Figura 16 e 17 (FERREIRA et al., 2010; MANUIKO et al., 2010)

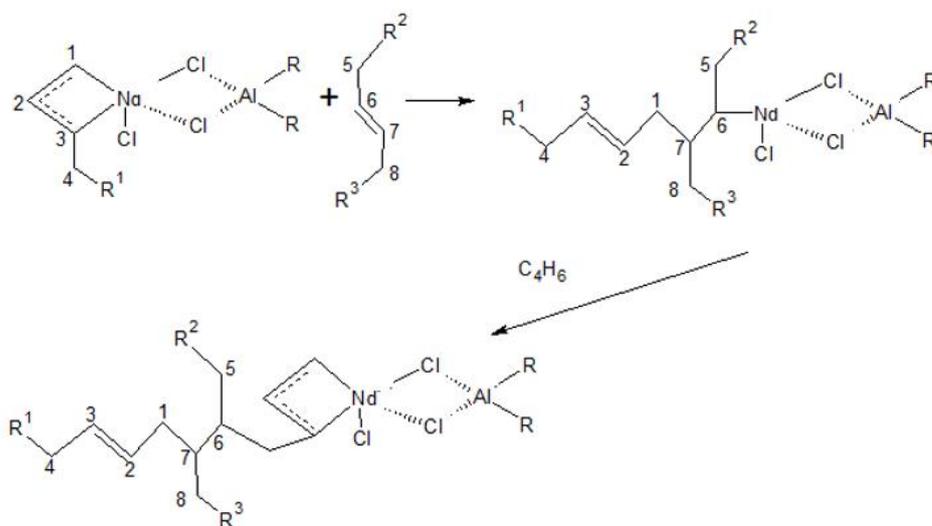


Figura 16 - Mecanismo de reincorporação do macromonômero na ligação dupla interna na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação

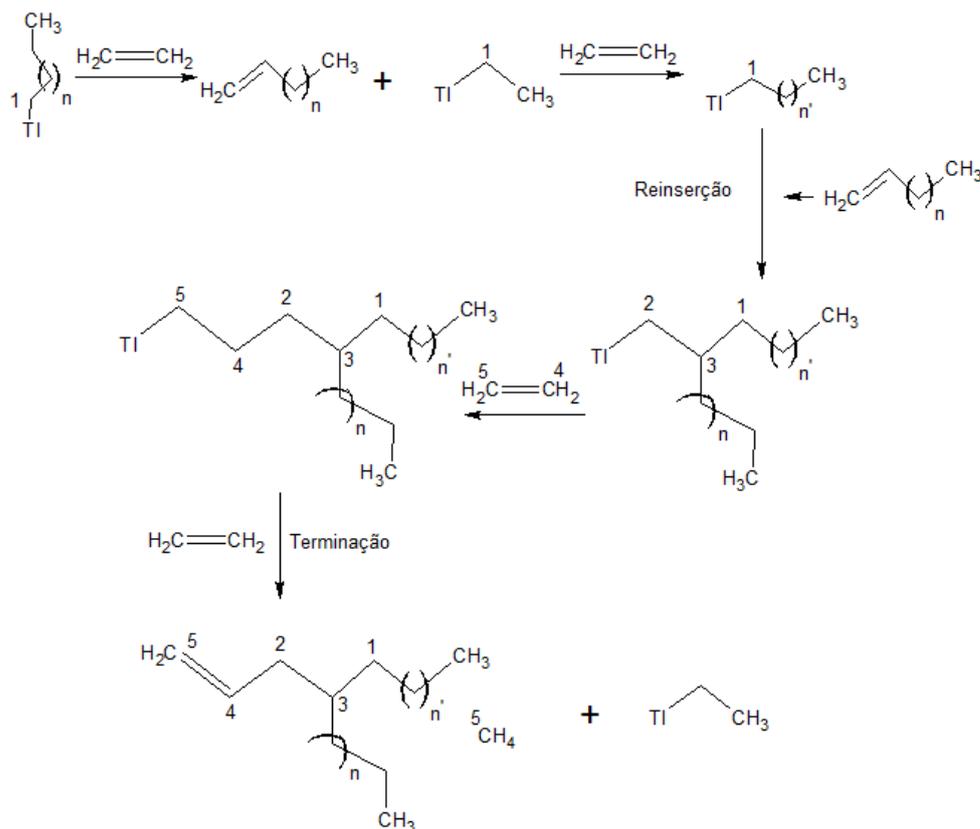


Figura 17 - Mecanismo de reincorporação do macromonômero na ligação dupla terminal na polimerização de 1,3-butadieno por coordenação

3.6 Modelagem matemática

Como há uma grande demanda por melhorias nas propriedades mecânicas das borrachas utilizadas pela indústria de pneus, a produção de polibutadieno de alto cis tem sido objeto de vários estudos científicos nos últimos anos. O controle das condições de polimerização e propriedades finais do polibutadieno se apresentam como um importante desafio para a indústria de dienos, o que pode ser resolvido com o auxílio de modelos matemáticos que permitem que esse controle, compreensão e até mesmo previsão de fatores importantes no processo sejam realizados.

Os modelos matemáticos são essenciais para monitoramento em linha, prevenção de acidentes, planejamento de experimentos, otimização de processos, entre outras coisas. Na literatura podem ser encontrados trabalhos que desenvolveram modelos matemáticos para representar sistemas de polimerização por coordenação utilizando 1,3-butadieno como monômero e catalisadores do tipo Ziegler-Natta, com diferentes propósitos.

ProB et al. (1993) apresentou um modelo matemático para polimerizações de 1,3-butadieno com um catalisador à base de neodímio e foram capazes de prever a MMD do produto final, a evolução das concentrações de 1,3-butadieno e a dependência da constante de velocidade de reação em relação a razão molar Cl/Nd. Os autores mostraram que sistemas catalíticos distintos apresentaram constantes cinéticas distintas e, por conseguinte, produziram borrachas com propriedades distintas.

Ling et al. (2000) propuseram um procedimento de Monte Carlo para simular a polimerização em fase gasosa do 1,3-butadieno e foram capazes de prever a MMD dos produtos obtidos.

Aminova et al. (2000) desenvolveram um modelo matemático para descrever polimerizações de 1,3-butadieno usando um catalisador a base de cobalto. O modelo proposto pelos autores foi capaz de simular M_n e M_w , fatores de ramificação e graus de polimerização. Observou-se a ocorrência de reações de ramificação, transferência de cadeia para polímero e reticulação. Em outro trabalho, Aminova et al. (2002) aperfeiçoaram o mesmo modelo para descrever um processo contínuo e o utilizaram para simular os pesos moleculares médios dos produtos obtidos.

IOVU et al. (1999) e USMANOV et al. (2002) também construíram modelos matemáticos capazes de simular as massas molares médias (M_n e M_w) e dispersividade (PDI) dos polímeros produzidos, utilizando o método dos momentos. IOVU et al. (1999) desenvolveram dois modelos utilizando um catalisador de neodímio para polimerização do isopreno e do 1,3-butadieno; um considerando a reação de terminação monomolecular e outro sem considerar essa reação de terminação. Para ambos os casos, observou-se que os melhores resultados foram atingidos quando utilizaram o modelo sem reações de terminação durante a polimerização. Já USMANOV et al. (2002), utilizando o mesmo sistema catalítico de IOVU et al. (1999), e observaram a relação estabelecida entre as massas molares médias de cada fração de polímero produzido ao longo da reação com as massas molares médias do produto final.

SIMON e SOARES (2002) desenvolveram um modelo em que empregavam um sistema de dois catalisadores de sítio único, onde dos catalisadores era responsável pela geração de macrômeros, enquanto o outro era responsável pela reincorporação dos macrômeros como ramificações longas. O modelo foi capaz de distinguir três tipos cadeias lineares, cadeias de ramificações tipo pente e as estruturas hiper-ramificadas. As simulações demonstraram como as distribuições de tamanhos de cadeias e grau médio de ramificação variam com variações na

razão entre cadeias com ramificações do tipo pente e as cadeias hiper-ramificadas.

Manuiko et al. (2010) propuseram um modelo para polimerizações em solução de 1,3-butadieno que considera a presença de dois tipos de sítios ativos no sistema e a presença de hexacloro-p-xileno como agente clorante. Seu modelo foi capaz de calcular pesos moleculares médios e frequências de ramificação.

ALSHAIBAN e SOARES (2011) estenderam um modelo matemático, que havia sido previamente desenvolvido por eles (ALSHAIBAN e SOARES, 2009), para a polimerização do propileno com catalisadores de sítio único e de múltiplos sítios. Neste modelo, aplicaram-se duas técnicas matemáticas: balanços populacionais combinados com o método dos momentos e simulações de Monte Carlo. O modelo mostrou-se adequado para descrever as distribuições da massa molar, as massas molares médias e a taticidade da resina e como as mesmas respondem às mudanças provocadas pela concentração de hidrogênio, de doadores externos e de propileno tanto para estados estacionários como para dinâmicos.

Vasconcelos et al. (2019) desenvolveram um modelo matemático para a polimerização do 1,3-butadieno utilizando versatato de neodímio como catalisador. Seu modelo foi capaz de prever as propriedades finais do polímero de polibutadieno como massas molares médias e teor de cis além de prever a evolução de condições de operação como temperatura e pressão, amplamente importantes na indústria para monitorar o curso das reações.

Embora o modelo de Vasconcelos et al. (2019) tenha previsto os dados médios, microestrutura, temperatura e pressão muito bem, os valores de PDI estão bem acima de 2, sugerindo a existência de mais de um sítio ativo do catalisador. Possivelmente, seu modelo não teria um desempenho ideal para representar o MMD. Ferreira et al. (2010) desenvolveram um modelo considerando quatro sítios catalíticos para a polimerização do butadieno. Embora o modelo tenha um bom desempenho para representar o MMD, foi um modelo complexo que teve que ser simplificado pela adoção de hipóteses para poder ser solucionado.

4. Seção 1

4.1. Apresentação do capítulo

A seção 1 deste trabalho é dividida em uma introdução onde brevemente se fala sobre a importância da simulação de processos na área de engenharia, a metodologia escolhida ao se utilizar o software Aspen Plus para a polimerização do polibutadieno, a apresentação dos resultados e discussões e as conclusões parciais pertinentes ao estudo.

4.2 Simulação em Software comercial Aspen Plus

Na engenharia de processos, a simulação, o projeto e otimização da planta de processo químico, que compreende várias unidades de processamento interconectadas por fluxos de processo, são classificadas como etapas de importância fundamental. Tais atividades exigem balanço de massa e energia, dimensionamento de equipamentos e cálculo de custos. Um software que pode cumprir e auxiliar nessas funções é conhecido comumente por simulador de processo ou também conhecido como pacote de fluxograma de processo, simulador de fluxograma ou software de fluxograma.

As potencialidades de um simulador de processo incluem uma descrição precisa das propriedades físicas de componentes puros e misturas complexas, modelos rigorosos para operações unitárias assim como técnicas numéricas para resolver grandes sistemas de equações algébricas e diferenciais. Por meio de um simulador de processo, é possível obter uma “imagem” computacional abrangente de um processo em execução que não só funciona como uma ferramenta valiosa para entender o funcionamento de um processo químico complexo como também pode servir para a melhoria contínua do processo ou para o desenvolvimento de novos processos (JANA, 2011).

Existem várias vantagens ao simular um processo químico utilizando um simulador computacional como por exemplo: permitir ao projetista testar rapidamente o desempenho dos fluxogramas de processo de interesse e obter o feedback / resultados referentes às etapas do processo; coordenar com o

processo real minimiza os esforços experimentais e expansionistas; explorar a flexibilidade e a sensibilidade dos parâmetros do processo e; responder a perguntas hipotéticas referentes ao processo (JANA, 2011; OGGUNAIKE, 1994).

4.3 Metodologia

A metodologia escolhida para simular a polimerização de polibutadieno foi baseada na descrita por Al Malah (2017) para o processo de formação de HDPE (high-density polyethylene). Tal metodologia segue a via de coordenação em solução, a qual se mostrou a melhor para a formação de polibutadieno de alto teor de cis.

Primeiramente, o pacote termodinâmico escolhido para executar a simulação foi "Polymers with Met - C_bar_hr Units". Em seguida, o método de métodos numéricos NRTL (nonrandom two-liquid) foi selecionado. para calcular as propriedades da solução e o modelo van Krevelen para as propriedades termo físicas do polímero gerado. Embutido nesse método, também está a equação de estado Soave-Redlich-Kwong que determina os parâmetros das misturas líquido-vapor no fluxo de saída do reator.

O processo de polimerização foi simulado usando um reator descontínuo e uma coluna flash como mostrado na Figura 18.

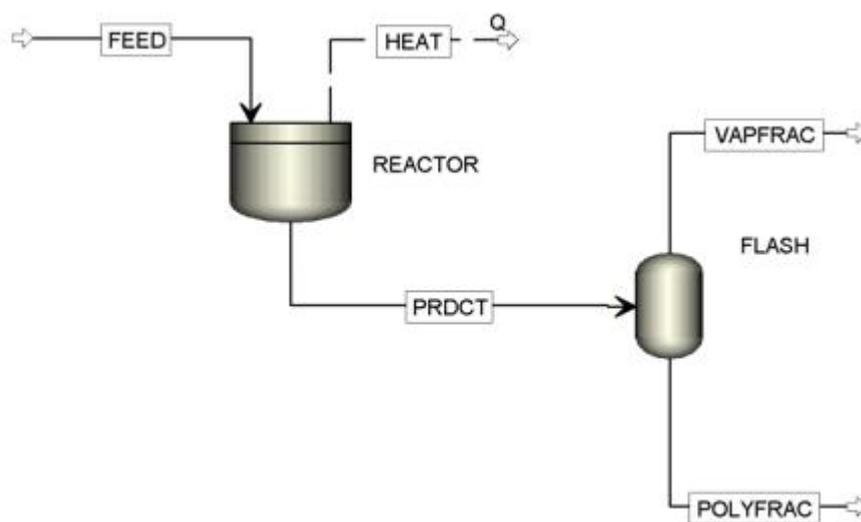


Figura 18 – Fluxograma do processo de polimerização do 1,3-butadieno implementado no Aspen Plus

Visto que o objetivo do presente trabalho não foi focado em variar as condições do processo, mas sim em verificar a influência do número de sítios catalíticos ativos nas propriedades finais do polímero assim como a temperatura e pressão do reator, mantivemos constante todas as condições operacionais. Gaioto et al. (2018) relataram que a temperatura de 70°C foi a temperatura na qual obteve-se maior rendimento na faixa de 60-80°C. Por esta razão, escolheu-se 70°C como a temperatura inicial da reação.

A ideia inicial de escolha do catalisador e cocatalisador tiveram que ser adaptadas. O cocatalisador inicialmente escolhido para a simulação, DIBAH, teve de ser alterado, pois o Aspen Plus não foi capaz de estimar todas as suas propriedades. Em seu lugar, escolheu-se o trietil-alumínio (TEA), uma vez que este cocatalisador apresenta uma estrutura próxima da estrutura do DIBAH, como pode-se observar na Figura 19, e pertence à biblioteca do Aspen Plus, sendo um organometálico à base de alumínio. Tanto o TEA quanto o DIBAH foram apontados como os melhores cocatalisadores para formar sistemas catalíticos com complexos de neodímio (FERREIRA, 2009).

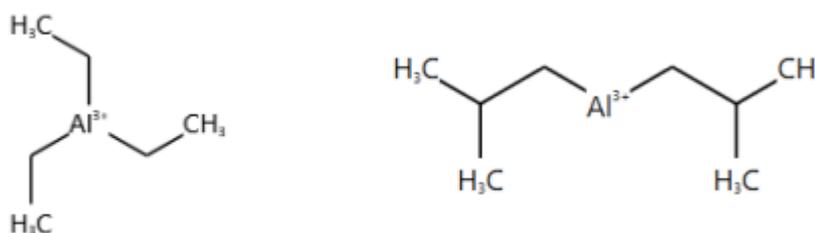


Figura 19 – Estrutura molecular dos cocatalisadores TEA (à esquerda) e do DIBAH (à direita)

A tabela 3 abaixo detalha todos os componentes adicionados na simulação com suas respectivas frações molares, fórmulas moleculares e sua função no processo.

Tabela 3 – Componentes inseridos na simulação do Aspen Plus*

Componentes	Fórmula Molecular	Função	Fração molar na corrente de alimentação
N-Hexano	C ₆ H ₁₄	Solvente reacional	8.31x10 ⁻¹
1,3-butadieno	C ₄ H ₆	Monômero	1.30x10 ⁻¹
Polibutadieno	(C ₄ H ₆) _n	Polímero	-
Butadieno R-1	C ₄ H ₆ -R	Segmento	-
Tetracloroeto de titânio	TiCl ₄	Catalisador	4.85x10 ⁻⁵
Trietilalumínio	(C ₂ H ₅) ₃ Al	Cocatalisador	8.92x10 ⁻⁵
Gás nitrogênio	N ₂	Gás inerte para pressurização	3.86x10 ⁻²

*O componente Butadieno-R1 corresponde cadeia “viva” (em crescimento) do polímero de tamanho i.

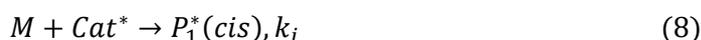
A corrente de alimentação (FEED) do reator, para todos os casos simulados, possui temperatura igual a 70°C e pressão de 2,66 bar. A vazão molar da corrente FEED foi de 3,88 mol h⁻¹ e a fração molar de cada componente é mostrada também na Tabela 3.

A fração molar de cada componente foi calculada com base na massa de butadieno, volume de n-hexano e concentrações molares de catalisador e cocatalisador relatadas por Vasconcelos et al. (2019). Para pressurizar o sistema para atingir a pressão relatada por Vasconcelos et al. (2019), adicionou-se ao reator 0,15 mol de nitrogênio gasoso.

O reator utilizado foi um reator descontínuo com volume igual a 10 L e temperatura do fluido térmico constante operando a 70°C com coeficiente de transferência de calor de 2,19 × 10⁻³ kJ (s m² K)⁻¹. O tempo de operação do reator escolhido foi de 2 h. A torre de flash após o reator descontínuo é responsável por separar a fração de polímero da fração de vapor como visto na Figura 18.

Como visto na literatura, sabe-se que o polibutadieno possui estrutura essencialmente linear e alto teor de cis (superior a 90%) quando o catalisador utilizado é à base de titânio (FERREIRA, 2010). Portanto, optou-se por desconsiderar o monômero trans durante a simulação. O mecanismo cinético considera os seguintes passos descritos nas Equações (8)–(10).

- Etapa de iniciação



- Etapa de propagação



- Etapa de transferência para o monômero



onde k_i é a constante de velocidade cinética da etapa de iniciação; k_p é a constante de velocidade cinética de propagação; k_{tm} é a constante de velocidade cinética da etapa de transferência para monômero; M representa o monômero butadieno; Cat^* representa o catalisador ativo; P_1^* representa uma cadeia polimérica viva com tamanho 1; P_i^* representa uma cadeia polimérica viva com tamanho i ; e D_i representa uma cadeia polimérica morta com tamanho i .

Embora no trabalho de Vasconcelos et al. (2019) a polimerização do 1,3-butadieno tenha sido realizada com um catalisador à base de neodímio considerando apenas 1 sítio catalítico ativo, assumimos os mesmos valores de constantes de velocidade cinética (k_i, k_p, k_{tm}) e energias de ativação para as etapas de propagação e transferência para o monômero para representar o mesmo mecanismo cinético, porém utilizando um catalisador $TiCl_4$. Esta é uma hipótese do modelo adotado, pois, até onde temos conhecimento, não existem trabalhos de modelo cinético utilizando $TiCl_4$ para polimerização de butadieno e também foi uma forma de se contornar uma limitação do Aspen Plus, que não possui em seu banco de dados qualquer referência sobre as interações existentes entre o átomo de carbono e de neodímio, o que torna até o presente momento inviável especificar o centro do complexo catalítico acarretando em erros durante a compilação da simulação.

Este primeiro modelo, considerando apenas 1 sítio catalítico, é posteriormente modificado gerando outros estudos de caso e novas constantes cinéticas estimadas.

Como mencionado anteriormente, sabe-se que o número de sítios ativos do catalisador afeta as propriedades finais do polímero. Assim, foram escolhidos quatro estudos de caso para verificar como esses sítios catalíticos afetam os perfis de temperatura e pressão do reator, massas molares médias e MMD. O primeiro estudo de caso considera apenas um sítio catalítico com parâmetros equivalentes aos relatados por Vasconcelos et al. (2019). Do segundo ao quarto estudo de caso considerou-se uma distribuição uniforme para os sítios ativos do catalisador (ex: para 2 sítios \rightarrow 0,5 fração do sítio 1 e 0,5 fração do sítio 2). Uma exaustiva busca de parâmetros foi realizada para os estudos de caso II, III e IV de forma a atingir

PDI em torno de 3, 4 e 5, respectivamente. Esses valores de PDI estão dentro da faixa de PDI relatada para polibutadienos comerciais e em escala de bancada e correspondem ao número e massa média das massas molares relatadas na literatura (PIRES et al., 2004) (MELLO e COUTINHO, 2008) (MÉNDEZ et al, 2016). A Tabela 4 abaixo mostra todos os parâmetros utilizados nos quatro estudos de caso.

Tabela 4 – Constantes cinéticas utilizadas para as simulações

Caso	Nº de sítios	k_i (s ⁻¹)	k_{p0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_p (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{tm0} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
I	1	1 – 1.74x10 ⁻¹	1 – 2.29x10 ¹⁵	1 – 89.2	1 – 5.5x10 ¹³
II	2	1 – 1.74x10 ⁻¹	1 – 2.29x10 ¹⁵	1 – 89.2	1 – 5.5x10 ¹³
		2 – 2.61x10 ⁻²	2 – 1.02x10 ¹⁶	2 – 397.2	2 – 5.5x10 ¹³
III	3	1 – 1.74x10 ⁻¹	1 – 2.29x10 ¹⁵	1 – 89.2	1 – 5.5x10 ¹³
		2 – 2.61x10 ⁻²	2 – 1.02x10 ¹⁶	2 – 397.2	2 – 5.5x10 ¹³
		3 – 1.74x10 ⁻¹	3 – 6.84x10 ¹⁵	3 – 266.3	3 – 5.5x10 ¹³
IV	4	1 – 1.74x10 ⁻¹	1 – 2.29x10 ¹⁵	1 – 89.2	1 – 5.5x10 ¹³
		2 – 2.61x10 ⁻¹	2 – 2.75x10 ¹⁵	2 – 107.1	2 – 5.5x10 ¹³
		3 – 1.74x10 ⁻¹	3 – 8.01x10 ¹⁵	3 – 311.9	3 – 5.5x10 ¹³
		4 – 5.79x10 ⁻³	4 – 6.41x10 ¹⁵	4 – 249.6	4 – 5.5x10 ¹³

Os valores de energia de ativação foram 88,09 kJ mol⁻¹ para todas as etapas de propagação e 96,405 kJ mol⁻¹ para todas as etapas de transferência para monômero (VASCONCELOS et al., 2019). É relevante também mencionar que k_i não varia com a temperatura, enquanto k_{p0} e k_{tm0} correspondem ao fator pré-exponencial dos parâmetros cinéticos k_p e k_{tm} que seguem a equação de Arrhenius (GAIOTO, 2017).

4.4 Resultados e discussões

Quatro cenários distintos foram simulados no Aspen Plus alterando-se o número de tipos de sítios ativos e as constantes de velocidade cinética de cada sítio para cada caso. Nos estudos de caso II, III e IV, os gráficos de MMD mostram as curvas relativas a cada sítio catalítico e sua convolução que representa o polímero. Para o estudo de caso I, há apenas uma curva única porque há apenas um sítio catalítico. Dessa forma, o MMD do sítio catalítico coincide com a MMD do polímero. Os dados foram tratados e normalizados para serem apresentados neste trabalho.

Pode-se observar na Figura 20 que a MMD considerando apenas um único sítio catalisador não apresentou bimodalidade. Esse fato era esperado, pois a presença de apenas um centro catalítico ativo gera apenas um grupo de cadeias poliméricas que seguem reações com as mesmas constantes cinéticas. Além

disso, observa-se um índice de polidispersidade de 2,02, algo muito semelhante a um processo de polimerização por radicais livres seguindo a distribuição de Flory, o que é esperado para um catalisador com apenas um centro ativo (ODIAN, 2004).

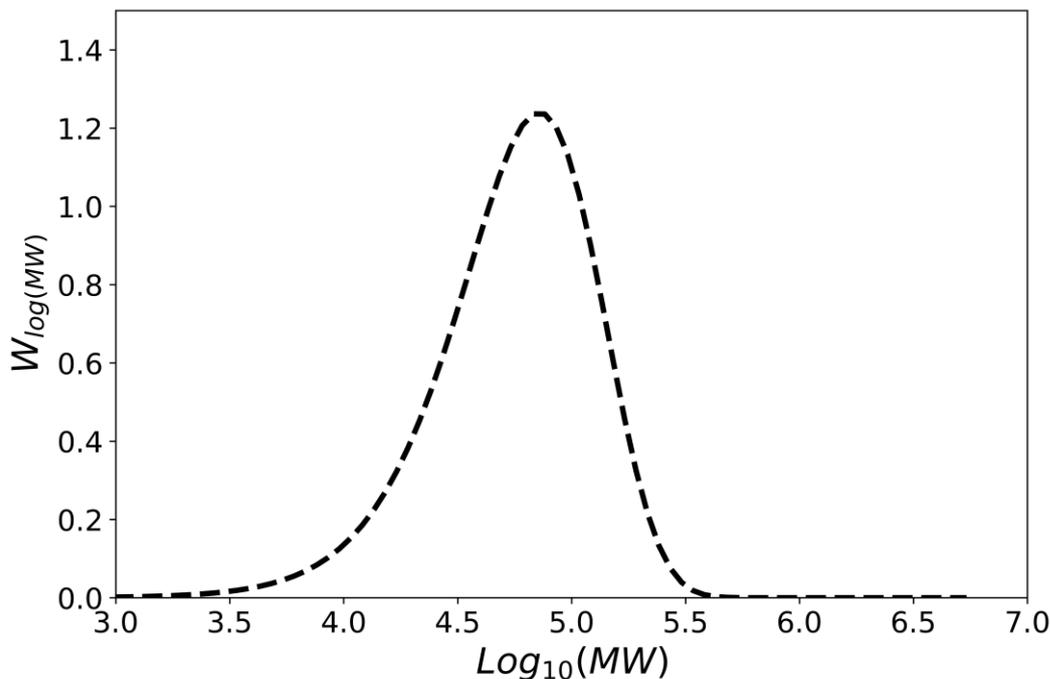


Figura 20 – Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 1 sítio catalítico

As massas molares médias são da ordem de $3,61 \times 10^4$ e $7,31 \times 10^4$ g mol⁻¹ para M_n e M_w , respectivamente, que são consideradas massas molares médias baixas para uma polimerização em solução de 1,3-butadieno (MENDEZ-HERNANDEZ, 2017) (VASCONCELOS et al., 2019).

Na Figura 21, o MMD resultante para o estudo de caso II pode ser visto. Comparando as Figuras 20 e 21, nota-se que a Figura 21 apresenta uma bimodalidade, enquanto a Figura 20 não. Isso é esperado, uma vez que a presença de dois centros ativos com diferentes constantes cinéticas gera cadeias poliméricas com diferentes taxas de crescimento, o que acarreta no alargamento da curva de distribuição e ao aparecimento da bimodalidade. Essa bimodalidade pode ser observada no índice de polidispersão, que saltou de 2 para 3,25 devido à presença de outro centro ativo. A preparação do catalisador influencia fortemente a presença dos centros ativos, pois a escolha dos reagentes, o tempo de preparo, o método de preparo, a temperatura de reação, a temperatura de

armazenamento e a ordem dos reagentes determinam a formação dos centros ativos de o catalisador.

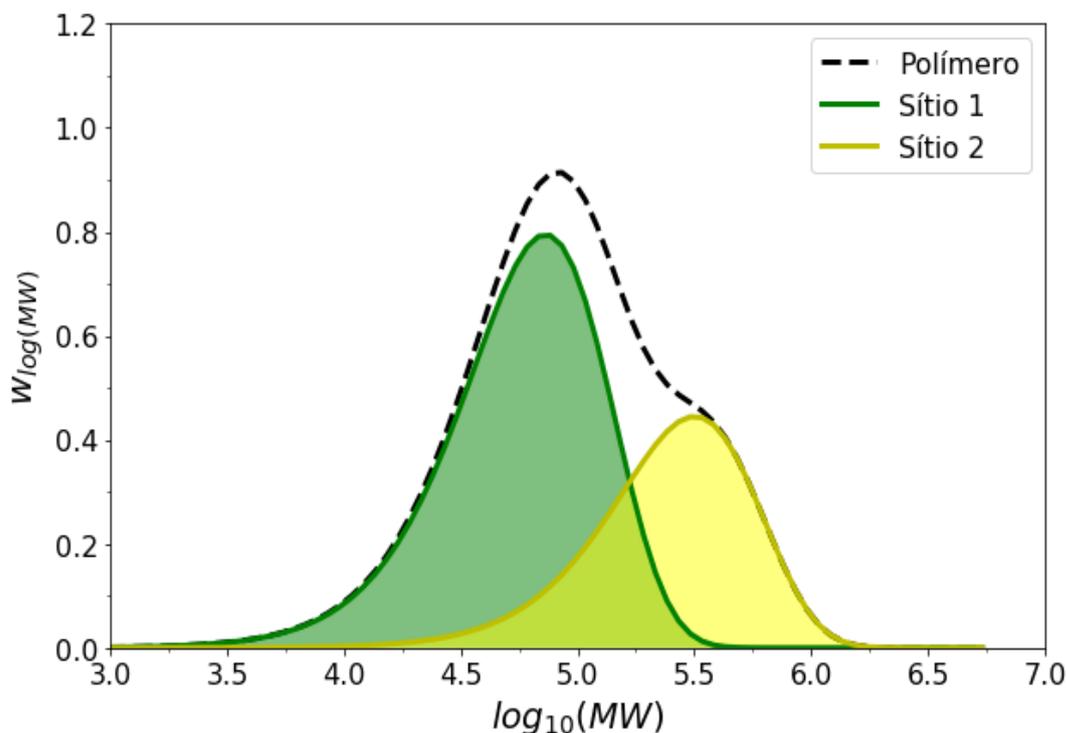


Figura 21 – Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 2 sítios catalíticos

Esperava-se um aumento na massa molar média para o estudo de caso II, pois há uma mudança na cinética da reação correlacionada com a mudança no número de sítios catalíticos ativos com diferentes valores de constantes de velocidade cinética de propagação. Como os valores de k_{tm} foram os mesmos, a modificação nas propriedades médias deveu-se principalmente ao aumento do número de sítios catalíticos ativos. A mudança no valor de índice de polidispersividade também é esperado, pois é uma função das massas molares médias. Dessa forma, uma mudança nos valores de M_n e M_w também resulta em mudanças no PDI.

Assim, considerando que as condições experimentais foram mantidas constantes para todos os estudos de caso, quando executamos a simulação do estudo de caso II, o segundo sítio catalítico possui k_p maior que o primeiro, logo o sítio ativo 2 se propaga em maior taxa produzindo polímeros com cadeias mais longas. As massas molares médias são então aumentadas quando comparadas com aquelas quando apenas um sítio catalítico está ativo, uma vez que em seu cálculo leva-se em consideração o tamanho de cada cadeia.

Embora as massas molares médias aumentem, esse aumento ainda não é muito significativo no contexto geral do polibutadieno, por isso, uma nova simulação foi realizada agora com três sítios ativos, que é mostrado na Figura 22.

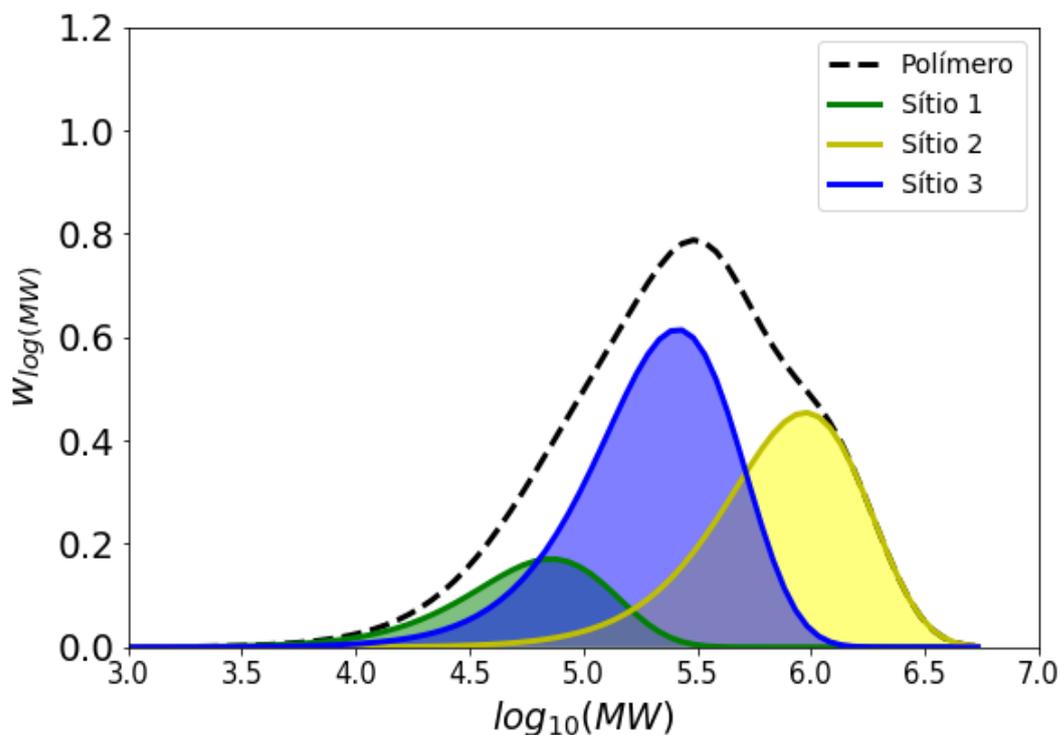


Figura 22 – Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 3 sítios catalíticos

Agora comparando as Figuras 22 e 21, pode-se observar que a bimodalidade permanece presente quando se há mais centros ativos. Mais uma vez, há um aumento expressivo no índice de polidispersividade para 4,13 indicando que o aumento no número de centros ativos está diretamente ligado à ampliação do MMD. Em relação às massas molares médias, M_n e M_w aumentaram significativamente em comparação com as simulações com um e dois centros ativos, onde as massas molares médias são da ordem de 10^5 g mol^{-1} . Por fim, para fins de comparação, é apresentada a simulação com quatro centros ativos na Figura 23.

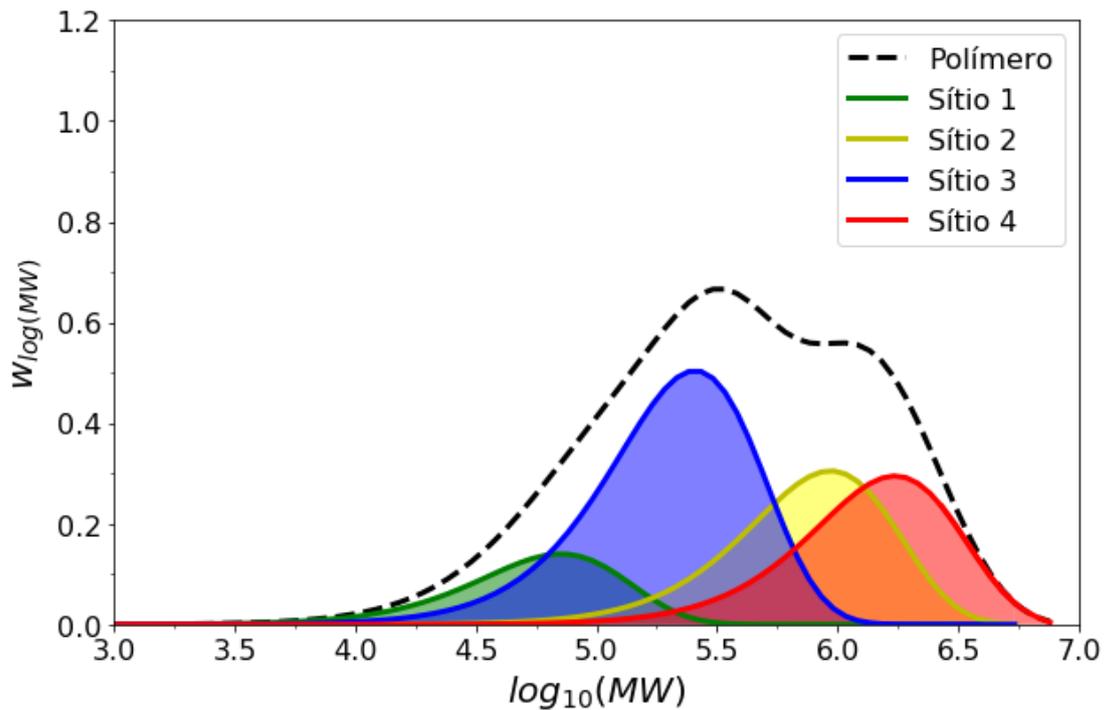


Figura 23 – Distribuição de massa molar do polibutadieno considerando 4 sítios catalíticos

Comparando a Figura 23 com as demais, pode-se observar que a distribuição de massa molar do estudo de caso IV é significativamente mais larga que as demais, ou seja, a dispersividade apresentada pela simulação considerando quatro sítios catalíticos ativos é a maior entre as simulações e o mais próximo dos encontrados na literatura (VASCONCELOS, 2019) (MÉNDEZ-HERNANDEZ, 2016).

A MMD do último estudo de caso também apresenta bimodalidade, embora todas as MMDs individuais dos quatro sítios catalíticos ativos sejam unimodais e as massas molares médias sejam ainda maiores do que as obtidas nos estudos de caso anteriores. Pode-se observar no estudo de caso I apenas uma curva unimodal, enquanto para todos os outros casos a bimodalidade se tornou aparente uma vez que cada sítio catalítico ativo propaga a uma certa taxa diferente uma das outras, gerando uma MMD unimodal para cada sítio catalítico que acaba por resultar em uma MMD polimérica bimodal.

Todas as massas molares médias e índices de polidispersividade para os quatro estudos de caso são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados M_n , M_w e PDI gerados em todos os estudos de caso.

Número de sítios	$M_n \times 10^4$ (g mol ⁻¹)	$M_w \times 10^4$ (g mol ⁻¹)	PDI
1	3.61	7.31	2.02
2	5.08	16.48	3.25
3	11.88	49.07	4.13
4	14.06	73.72	5.24

Na Figura 24 e 25, pode-se ver o PDI e M_w dos estudos de caso e alguns dados da literatura, onde CS I, CS II, CS III e CS IV correspondem, respectivamente, aos valores dos estudos de caso I, II, III e IV obtidos nesse trabalho, CM e 98-sb corresponde a valores de polibutadienos comerciais e PB I e PB II corresponde a valores obtidos em Pires et al. (2004), Gaioto (2017), Brandão et al. (2020).

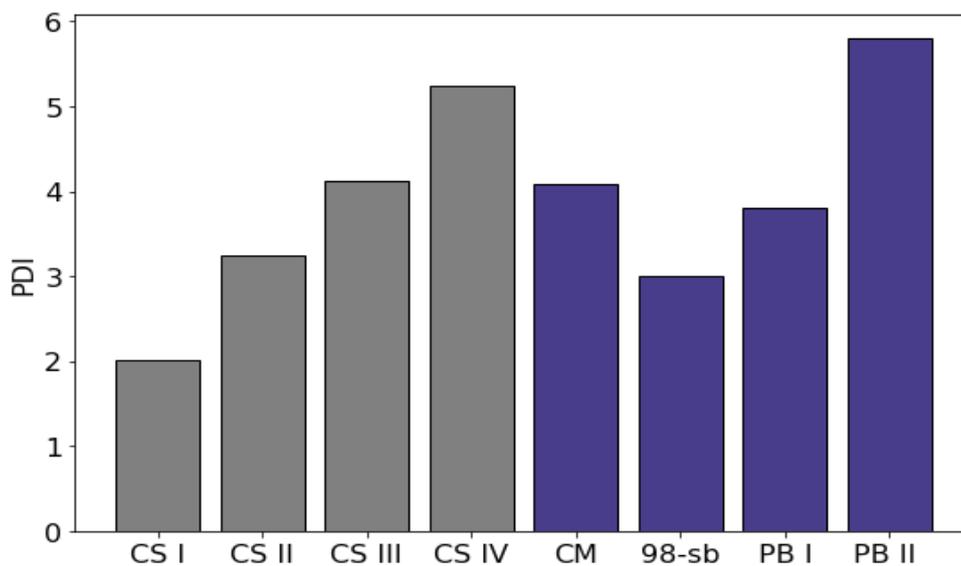


Figura 24 - PDI dos polibutadienos comparando os estudos de caso e polibutadienos da literatura

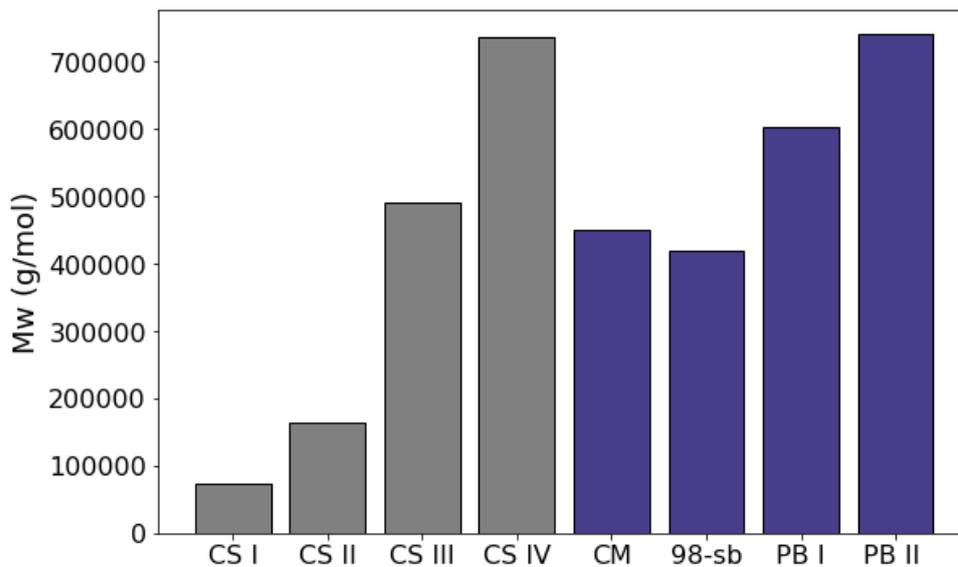


Figura 25 - PDI dos polibutadienos comparando os estudos de caso e polibutadienos da literatura

Pode-se observar que os estudos de caso III e IV apresentam valores de PDI e Mw que se assemelham com polímeros obtidos e caracterizados em outros trabalhos e com polibutadienos comerciais. Massas molares médias de CM e 98-sb são muito semelhantes aos resultados do estudo de caso III, porém, apenas o PDI de CM é semelhante ao CS III, enquanto o PDI 98-sb é próximo ao CS II, indicando que para o polímero CM é muito provável que se tenha, durante a polimerização, três sítios catalíticos ativos enquanto para o 98-sb, algo entre dois e três sítios catalíticos ativos estejam presentes. Por outro lado, comparando outros trabalhos da literatura, podemos ver PBII está muito próximo do estudo de caso IV para ambos os valores de Mw e PDI, enquanto o PB I está próximo aos estudos de caso III e IV.

Por essa análise, pode-se concluir que não há um valor único de número de sítios catalíticos ativos para polimerização de butadieno, destacando que a compreensão deste assunto é muito significativa. As condições operacionais, como tipo de catalisador, solvente, temperatura, razão catalisador/cocatalisador entre outros fatores têm uma influência importantíssima na reação de polimerização e no número de sítios catalíticos ativos que irão definir as propriedades finais do polímero produzido como massas molares médias, microestrutura e MMD influenciando diretamente as características do produto final fabricado.

O gráfico da Figura 26 foi gerado para sobrepor as curvas de distribuição do polímero em todos os estudos de caso gerados.

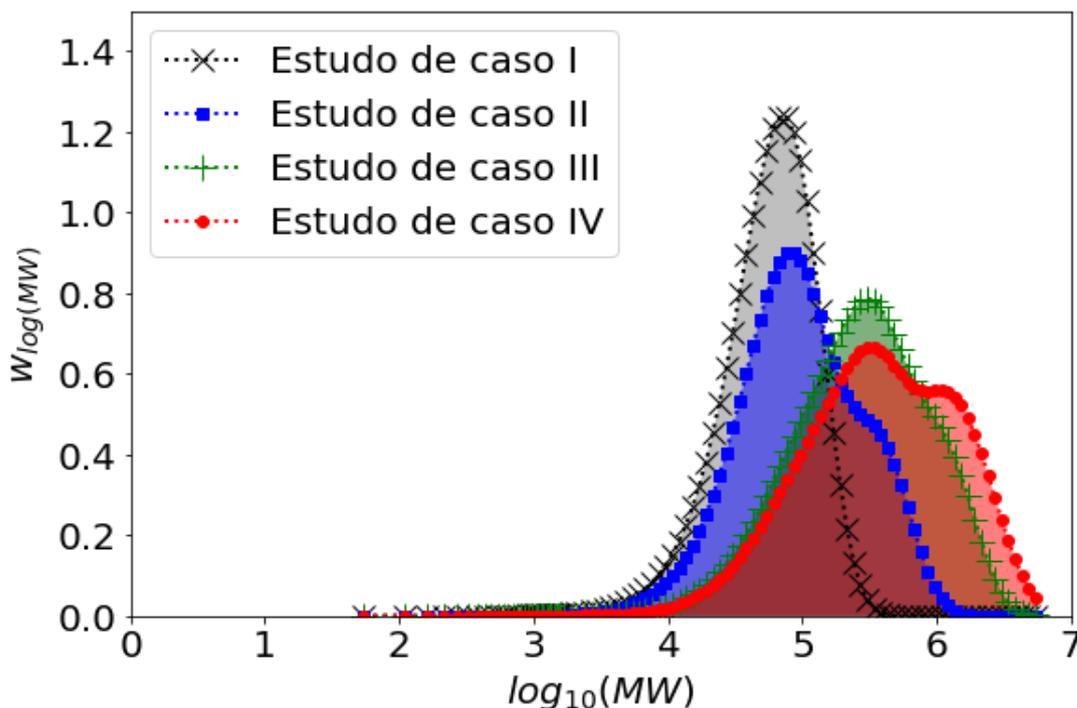


Figura 26 – Distribuição de massa molar do polibutadieno comparando todos os estudos de caso

Como pode ser visto, o aumento do número de sítios catalíticos ativos desloca as curvas para a região de massas molares mais altas. Além disso, pode-se notar a diferença entre a largura de cada curva, indicando a variação entre os PDIs para cada caso. Como aumentou-se o número de sítios de catalisadores ativos, a altura dos picos da MMD diminui enquanto a distribuição se alarga.

Durante a polimerização em solução de 1,3-butadieno, sabe-se também que é esperado um aumento de temperatura como mostrado na Figura 27, pois as reações de polimerização são, em sua maioria, reações exotérmicas que liberam energia para o sistema causando um aumento de temperatura. Como decidiu-se trabalhar com um reator batelada de volume constante, um aumento na temperatura leva diretamente a um aumento na pressão. Todas as constantes de taxa de propagação e transferência para o monômero seguem a equação de Arrhenius, portanto, um aumento na temperatura causa um aumento nesses parâmetros cinéticos e, considerando que o k_{tm} foi mantido o mesmo para todos os estudos de caso, o aumento da temperatura provoca então diretamente um aumento nas massas molares médias.

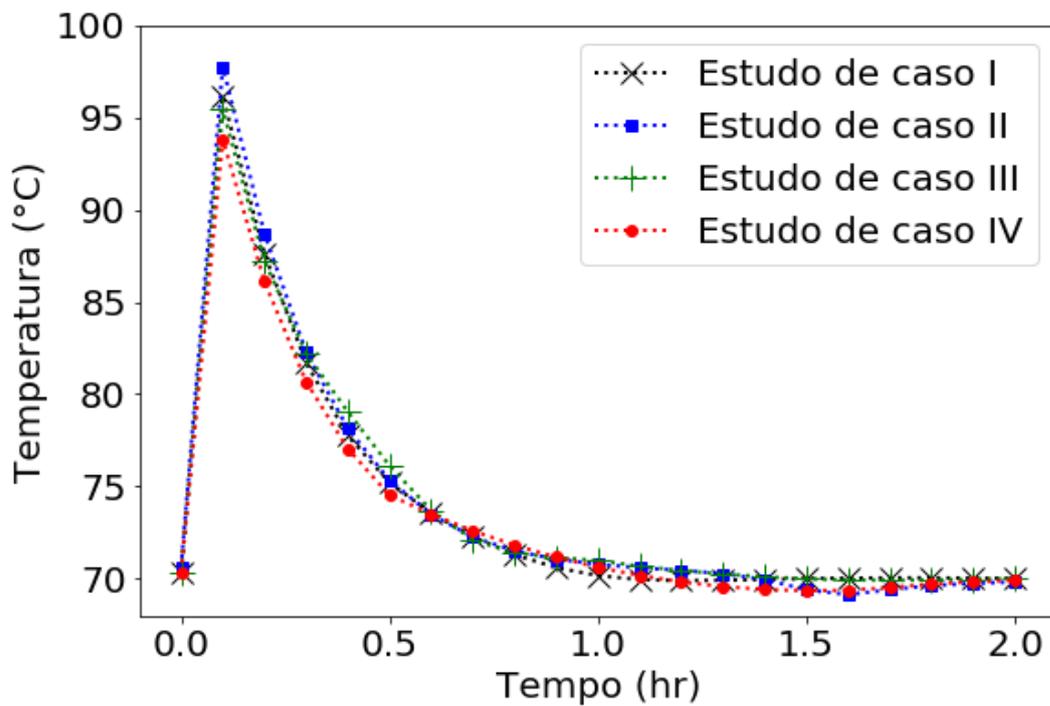


Figura 27 – Perfis de temperatura ao longo da reação para todos os estudos de caso

A pressão basicamente não foi afetada pelo aumento do número de sítios ativos do catalisador, uma vez que a massa de catalisador é mantida constante para todos os estudos de caso, de modo que a conversão da reação também foi a mesma. Sabendo que a conversão é diretamente afetada pelo consumo de butadieno, uma diminuição na concentração de butadieno no meio resulta em uma diminuição da pressão. Os perfis de pressão para todos os casos estavam praticamente sobrepostos, conforme mostrado na Figura 28.

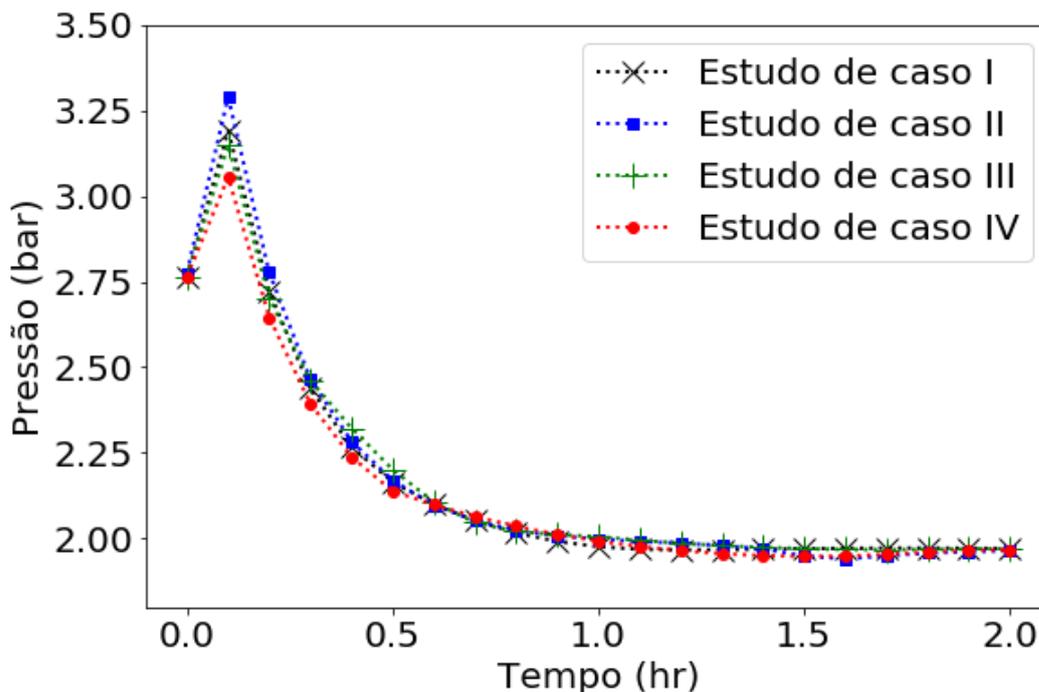


Figura 28 – Perfis de pressão ao longo da reação para todos os estudos de caso

O pico de pressão nos primeiros 10 minutos de polimerização ocorre devido aos aumentos de temperatura causados pelo início das reações de iniciação e propagação. Posteriormente, tanto a temperatura quanto a pressão diminuem devido à redução da concentração de monômero disponível que implica na redução da frequência das etapas de propagação e transferência em cadeia que tem monômero como reagente, liberando menos energia do que antes.

Os perfis de pressão obtidos foram considerados adequados, pois coincidem com os perfis obtidos por Vasconcelos et al. (2019) tanto para os dados previstos pelo modelo quanto para os dados experimentais.

4.5 Conclusões parciais

O presente estudo teve como objetivo avaliar a influência do número de sítios catalíticos ativos na distribuição de massa molar de polibutadieno. Simulações de polimerizações de 1,3-butadieno foram realizadas com sucesso em Aspen Plus 10 considerando 1, 2, 3 e 4 sítios catalíticos ativos. Foi possível reproduzir a produção de polibutadieno em um simulador comercial com uma precisão muito boa em comparação com polímeros comerciais sem a necessidade de um modelo complexo.

Concluiu-se que os perfis de temperatura e pressão praticamente não são alterados com a variação do número de sítios ativos do catalisador. Tais perfis mostram um aumento até atingir um pico e depois se estabilizam, apresentando semelhança com os já relatados na literatura.

Comparando-se os valores de M_n , M_w e PDI pode-se confirmar que eles estão diretamente relacionados com o crescimento do número de sítios catalíticos ativos. Os valores de M_n variam de $3,6 \times 10^4$ a $1,4 \times 10^5$, M_w variam de $7,3 \times 10^4$ a $7,4 \times 10^5$ e PDI varia de 2,02 a 5,24. Além disso, as distribuições de massa molar do polímero geradas mostram que a dispersão aumenta com o aumento do número de sítios ativos e as distribuições passam a ser mais deslocadas para a região de maiores massas molares.

Embora os polibutadienos comerciais tenham apresentado semelhanças com o estudo de caso III (3 sítios) e outros trabalhos da literatura com o estudo de caso IV (4 sítios), concluímos que não existe um número ideal de sítios catalíticos ativos, porém o conhecimento desta informação é muito importante para prever as propriedades finais da borracha, uma vez que o número de sítios catalíticos ativos influencia amplamente nas massas molares médias e nas distribuições de massa molar. Além disso, o Aspen Plus apresentou certas limitações que tornaram a simulação ligeiramente diferente da ideia inicial. Devido a esses fatos, desenvolveu-se um novo estudo baseado em aprendizagem de máquina e na técnica de distribuição instantânea.

5. Seção 2

5.1. Apresentação da seção

A seção 2 deste trabalho é dividida em metodologia e modelagem matemática onde serão descritos o método de distribuição instantânea, a geração da base de dados, e o XGBoost, algoritmo de *aprendizagem de máquina* escolhido para esse problema. A Figura 29 apresenta um esquema que mostra a sequência de etapas do trabalho.



Figura 29 – Esquema com as etapas realizadas neste trabalho

5.2 Distribuição instantânea e aprendizagem de máquina

Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos recentes que desenvolveram modelos matemáticos de distribuição instantânea para prever informações relevantes de diferentes reações de polimerização.

Chen et al. (2016) propôs um método para fazer a deconvolução simultânea do peso molecular e as distribuições médias de ramificação de cadeia curta

(MWD/SCB) de copolímeros de etileno/1-octeno adquiridos em diferentes tempos de polimerização. Usando apenas dados medidos com um GPC-IR em diferentes tempos de polimerização o trabalho pôde descrever o MMD/SCB de copolímeros feitos com diferentes concentrações de 1-hexeno a além disso identificar o número mínimo de tipos de sítios ativos necessários para descrever o peso molecular e as distribuições de ramificação de cadeia curta de copolímeros, estimando M_n , MMD e a média SCB/1000 C de populações de copolímero feitas em cada tipo de sítio, capturando assim uma informação microestrutural detalhada com a ajuda de poucos parâmetros.

Vichitlimaporn et al. (2017) desenvolveu um modelo de bimodalidade na MMD para copolímeros de etileno/1-olefina e homopolímeros de etileno feitos com dois catalisadores de metalloceno. O critério proposto foi validado com resultados experimentais. As frações de massa e o *number average chain lengths* de cada componente de copolímero afetam a forma da região de bimodalidade na MMD. O estudo mostrou que MMDs unimodais são mais prováveis de serem observadas quando a fração de massa de um dos copolímeros é muito maior que a do outro e quando ambos os copolímeros têm comprimentos médios de cadeia semelhantes, como esperado.

Hornchaiya et al, (2019) desenvolveu um novo método de deconvolução bivariada simultânea para analisar o MMD×CCD de copolímeros de etileno/1-hexeno medidos com análise de CFC. O método proposto foi capaz identificar o número mínimo de tipos de sítios e microestruturas de cadeias de populações de polímeros produzidos em cada tipo de sítio de um determinado catalisador multissítio. Também pode identificar *blends* feitas com polímeros produzidos com catalisadores de sítio único, como metallocenos. O método também foi aplicado a copolímeros feitos com catalisador Ziegler-Natta em diferentes condições de polimerização para investigar o efeito de condições de operação, como temperatura e alimentação do comonômero, no comportamento de cada tipo de sítio.

5.3 Destrinchando o método de Distribuição Instantânea

O método de distribuição instantânea pode ser descrito como um método conveniente para descrever a microestrutura de polímeros com grande detalhe e com baixo esforço computacional. Ele é capaz de apresentar detalhes da arquitetura molecular, como a distribuição do comprimento da cadeia ou peso molecular, composição química e ramificação de cadeia longa com expressões

analíticas. Como o nome indica, essas distribuições fornecem um *snapshot* da microestrutura do polímero em um determinado instante de tempo. Se as condições não variarem durante a polimerização (estado estacionário), as distribuições instantâneas descreverão a microestrutura do polímero final. Já se as condições de polimerização variam no tempo e/ou dentro do meio de polimerização, elas precisam ser integradas no tempo e/ou espaço de modo a calcular a distribuição cumulativa equivalente (SOARES, 2014).

O método de distribuições instantâneas envolve três etapas de modelagem: seleção de um mecanismo de polimerização; estabelecimento dos respectivos balanços populacionais para cadeias vivas e mortas; e solução analítica, em estado estacionário ou instantaneamente, dos saldos populacionais.

As distribuições equivalentes para polímeros feitos com catalisadores de múltiplos sítios, como é o caso de estudo desse trabalho, são geralmente representadas como somatórios ponderados de duas ou mais distribuições de sítio único, que estão associadas a diferentes tipos de sítios ativos presentes no catalisador. Esta abordagem de modelagem assume que cada tipo de sítio ativo em um catalisador de múltiplos sítios ativos atua como um catalisador de sítio único separado, com suas próprias constantes cinéticas. Ainda há debate se esta é a representação “verdadeira” da natureza de múltiplos sítios dos catalisadores heterogêneos de Ziegler-Natta e Phillips, no entanto, é muito útil como uma abordagem de modelagem matemática e fornece uma estrutura teórica conveniente para a compreensão desses sistemas catalíticos.

A distribuição de Shultz–Flory, conhecida como Shultz–Flory most probable chain length distribution (CLD) ou mais simplesmente apenas como distribuição de Flory, é uma das equações mais fundamentais na ciência e engenharia de polímeros. Esse sistema de equacionamento pode ser facilmente derivado de uma abordagem estatística, atribuindo probabilidades de propagação ou transferência/terminação de cadeia para crescimento de cadeia e mecanismos de polimerização de adição. Nesta seção, a distribuição de Flory será derivada usando uma abordagem de cinética de polimerização (SHULTZ, 1939) (FLORY, 1937).

A Tabela 6 exhibe de maneira simples as etapas adotadas para polimerização de coordenação do polibutadieno. Envolve uma etapa de propagação e uma etapa de transferência para o monômero. Embora o mecanismo na Tabela 6 seja muito simples, ele contém todas as etapas necessárias para derivar a distribuição Flory, ou seja, propagação e transferência/terminação da cadeia. Nessa fase foi adotado como hipótese que a etapa de ativação do catalisador e de iniciação ocorrem de

forma instantânea. Esta é uma hipótese comumente assumida para simplificações de modelos.

Tabela 6 – Mecanismo cinético adotado para a polimerização do butadieno

Etapa da polimerização	Equação Química
Propagação	$M + P_i \xrightarrow{k_{p1}} P_{i+1}$
Transferência para o monômero	$M + P_i \xrightarrow{k_{tm1}} P_1 + D_i$

Onde M representa o monômero, P_i representa a cadeia viva em crescimento de tamanho i, P_{i+1} representa a cadeia viva em crescimento de tamanho i+1, P_1 representa o polímero de tamanho 1, D_i representa o polímero morto e k_p e k_{tm} representam as constantes cinéticas de propagação e de transferência para o monômero, respectivamente.

O balanço molar para P_1 pode ser dado pela equação abaixo:

$$\frac{dP_1}{dt} = -k_p[P_1][M] + k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{tm}[M][P_1] \quad (11)$$

Assumindo-se a hipótese de estado estacionário para todas as espécies vivas, a equação 11 pode ser simplificada para:

$$-k_p[P_1][M] + k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} P_i - k_{tm}[M][P_1] = 0 \quad (12)$$

$$k_p[P_1][M] + k_{tm}[M][P_1] = k_{tm}[M] \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (13)$$

Dividindo-se ambos os lados por $k_p[M]$ temos:

$$[P_1] + \frac{k_{tm}}{k_p} [P_1] = \frac{k_{tm}}{k_p} \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (14)$$

Uma simplificação que pode ser feita é considerar que:

$$[Y_0] = \sum_{i=1}^{\infty} P_i \quad (15)$$

$$\tau = k_{tm}/k_p \quad (16)$$

desta forma $[Y_0]$ representará a concentração de todas as cadeias de polímeros vivos no reator e τ representará a razão entre as constantes de transferência para o monômero e a constante de propagação. Fazendo as devidas substituições temos:

$$[P_1] (1 + \tau) = \tau [Y_0] \quad (17)$$

$$[P_1] = \frac{\tau [Y_0]}{(1 + \tau)} \quad (18)$$

Outra simplificação que pode ser feita na equação (18) é que como 1 é muito maior que τ , temos que:

$$[P_1] = \tau [Y_0] \quad (19)$$

Já o balanço para P_i pode ser inferido a partir dos balanços molares de $i=2$ até $i = \infty$:

$$\frac{dP_2}{dt} = k_p[P_1][M] - k_p[P_2][M] - k_{tm}[M][P_2] \quad (20)$$

Assumindo a mesma hipótese de estado estacionário adotada anteriormente temos que:

$$k_p[P_1][M] - k_p[P_2][M] - k_{tm}[M][P_2] = 0 \quad (21)$$

$$[P_2] (k_{tm} + k_p) = k_p[P_1] \quad (22)$$

Dividindo ambos os lados por k_p temos que:

$$[P_2] (\tau + 1) = [P_1] \quad (23)$$

$$[P_2] = [P_1] / \tau + 1 \quad (24)$$

Substituindo a equação 19 na equação 24 teremos:

$$[P_2] = \tau [Y_0] / \tau + 1 \quad (25)$$

Seguindo o mesmo passo a passo para o balanço molar de P_3 teremos que:

$$[P_3] = [P_2] / \tau + 1 \quad (26)$$

$$[P_3] = \tau [Y_0] / \tau + 1 / \tau + 1 \quad (27)$$

$$[P_3] = \tau [Y_0] / (\tau + 1)^2 \quad (28)$$

Podemos então inferir analogamente uma expressão recursiva para o número de mols de polímero vivo com comprimento de cadeia i pode ser escrita como uma função do número de mols de cadeias com comprimento $i - 1$:

$$[P_i] = \tau [Y_0] / (\tau + 1)^{i-1} \quad (29)$$

A equação (29) pode ser ainda mais simplificada considerando a seguinte aproximação pela série de McLaurin:

$$\left(\frac{1}{1+\tau}\right)^i = 1 - i\tau + \frac{i(i+1)}{2}\tau^2 - \frac{i(i+1)(i+2)}{3!}\tau^3 + \dots = 1 - i\tau + \frac{i^2}{2}\tau^2 - \frac{i^3}{3!}\tau^3 = e^{-i\tau} \quad (30)$$

Assim temos que:

$$[P_i] = \tau e^{-i\tau} [Y_0] \quad (31)$$

Da equação 31 tiramos que a frequência instantânea molar da distribuição é definida como:

$$f_r = \tau e^{-i\tau} \quad (32)$$

Já o balanço molar para o monômero é:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[M][Y_0] - k_{tm}[M][Y_0] \quad (33)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M][Y_0](k_p + k_{tm}) \quad (34)$$

Já o balanço molar para a cadeia de polímero morto pode ser descrito da seguinte forma:

$$\frac{d[D_i]}{dt} = -k_{tm}[M][P_i] \quad (35)$$

Substituindo-se a equação 31 em 35 temos que:

$$\frac{d[D_i]}{dt} = -k_{tm}[M]\tau e^{-i\tau} [Y_0] \quad (36)$$

Outra equação importante é a de taxa de polimerização representada por R_p e descrita como:

$$R_p = k_p[M][Y_0] \quad (37)$$

O método também define a distribuição instantânea do comprimento da cadeia por peso de acordo com a equação:

$$w_r = \frac{\text{Taxa de formação de } D_i \text{ (g s}^{-1}\text{)}}{\text{Taxa de formação do polímero (g s}^{-1}\text{)}} \quad (38)$$

$$w_r = \frac{d(mi[D_i])/dt}{mR_p} \quad (39)$$

Onde m é a massa molar do monômero.

Abrindo cada uma das expressões temos que:

$$w_r = \frac{-k_{tm}[M]\tau e^{-i\tau} [Y_0]m i}{mk_p[M][Y_0]} \quad (40)$$

Logo:

$$w_r = -i\tau^2 e^{-i\tau} \quad (41)$$

Essa expressão de peso CLD normalmente é apresentado em escala logarítmica porque esta é a representação padrão das distribuições de peso molecular (MMD) medidas por cromatografia de permeação em gel (GPC), portanto a transformação de $w_r dr = w_{\log r} dr \log r$ é aplicada na equação 41 de modo a se obter a expressão:

$$w_{\log r} = 2,3026i^2\tau^2 e^{-i\tau} \quad (42)$$

A distribuição de peso molecular (MMD) é então facilmente obtida a partir do CLD multiplicando-o pelo peso molecular médio da unidade de repetição da seguinte forma:

$$w_{\log MW} = 2,3026(i * m)^2 \hat{t}^2 e^{-(i*m)\hat{t}} \quad (43)$$

Onde o parâmetro \hat{t} é definido como:

$$\hat{t} = \frac{\tau}{m} \quad (44)$$

Todo modelo descrito acima leva em consideração a presença de apenas um único sítio catalítico ativo. Para descrever a modelagem considerando múltiplos sítios catalíticos ativos que é o objetivo dessa parte do trabalho, aplicamos a mesma abordagem para descrever as distribuições microestruturais de polímeros que eles geram. Esta abordagem descreverá a CLD de poliolefinas feitas como uma combinação de vários sítios catalíticos, onde cada sítio catalítico segue a distribuição de Flory. Portanto, a CLD de uma poliolefina feita com um catalisador com n sítios catalíticos ativos pode ser representado como:

$$w_r = \sum_{j=1}^n m_j w_{rj} \quad (45)$$

Onde m_j representa a fração polimérica formada no sítio j e pode ser descrita como:

$$m_j = \frac{R_{pj}}{\sum_{i=1}^n R_{pi}} \quad (46)$$

A equação 45 é então substituída por:

$$w_{\log i} = \sum_{j=1}^n 2,3026i^2 \tau_j^2 e^{-i\tau_j} \quad (47)$$

A equação do balanço molar do monômero é substituída por:

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M] \sum_{j=1}^n [Y_{0,j}] (k_{pj} + k_{tmj}) \quad (48)$$

A equação do balanço molar para as cadeias de polímero vivo é calculada como a soma de cada polímero vivo produzido em cada sítio catalítico ativo:

$$\frac{d[P_i]}{dt} = \sum_{j=1}^n \frac{dP_{ij}}{dt} \quad (49)$$

A equação do balanço molar para o polímero morto passa a ser:

$$\frac{d[D_i]}{dt} = \sum_{j=1}^n -k_{tmj} [M] \tau_j e^{-i\tau_j} [Y_{0,j}] \quad (50)$$

Essa abordagem de modelagem tem sido amplamente aplicada a catalisadores heterogêneos de Ziegler-Natta e Phillips, mas deve-se garantir que certos requisitos sejam atendidos para sua utilização tais como:

- O reator deve ser operado em condições de estado estacionário;
- As condições do reator devem ser espacialmente uniformes;
- Não deve haver limitações significativas de transferência de massa e/ou calor;
- O alargamento do pico no GPC deve ser ausente.

As três primeiras condições garantem que todas as condições da reação de polimerização sejam as mesmas durante diferentes tempos e locais no reator de polimerização e que não variem em função da posição radial das partículas de polímero.

Se essas restrições forem atendidas, podemos estimar o número mínimo de distribuições de Flory e conseqüentemente, o número de sítios catalíticos ativos presentes na reação, necessários para descrever um determinado MMD experimental minimizando a função objetivo descrita por:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_{GPC}} (w_{logMW,i}^{GPC} - w_{logMW,i})^2 \quad (51)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n_{GPC}} \left[(w_{logMW,i}^{GPC} - \sum_{j=1}^n m_j (2,3026 x MW_i^2 \tau_j^2 e^{-MW_i \tau_j}) \right]^2 \quad (52)$$

Onde n_{GPC} é o número de pontos na distribuição GPC, w_{logMW}^{GPC} . Este processo de estimação de parâmetros é chamado de deconvolução MMD. No final da otimização onde se tem como propósito minimizar a função objetivo, encontra-se os melhores valores para m_i , τ_i e n estimando $2 \times n - 1$ parâmetros.

É comum que mais de três sítios catalíticos ativos sejam necessários para representar o MMD de poliolefinas feitas com catalisadores heterogêneos de Ziegler-Natta. Problemas de otimização não lineares são frequentemente sujeitos a múltiplas soluções, mas como a distribuição de Flory tem uma largura fixa (PDI = 2), o procedimento de deconvolução MMD é geralmente bastante robusto. Se não fosse esse o caso, a deconvolução MMD seria significativamente menos confiável. Por exemplo, se tentarmos deconvoluir MMDs com distribuições normais, descobriremos que algumas distribuições mais amplas podem ajustar os dados igualmente, assim como várias distribuições mais estreitas (SOARES, 2014).

Depois que os parâmetros m_j e τ_j são estimados pode-se calcular os valores de M_n e M_w seguindo as equações:

$$Mn = \frac{1}{\sum_{j=1}^n m_j \hat{\tau}_j} \quad (53)$$

$$Mw = 2 \sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\hat{\tau}_j} \quad (54)$$

Todo o equacionamento descrito acima foi feito em Python de modo a validar o método de distribuição instantânea e a gerar uma base de dados com diferentes MMD's que futuramente serão usadas para um modelo de aprendizagem de máquina que, a partir das MMD gerada, é capaz de estimar os parâmetros cinéticos da polimerização.

5.4 Metodologia

Uma boa base de dados experimentais para aprendizagem de máquina é fundamental para que o aprendizado do modelo seja eficiente. Como não se tinha uma base de dados com diversas MMD's de polibutadieno utilizou-se a mesma ideia tida por Dogu et al. (2021). Neste trabalho, o autor usa redes neurais artificiais para ajustar os parâmetros cinéticos da reação de degradação isotérmica de poliestireno peróxido (PSP) e, desta forma, é capaz de prever com sucesso dados experimentais da literatura. Além disso, as redes neurais são utilizadas também como ferramenta para orientar a adição de novas previsões para o preenchimento do conjunto-base de dados que consiste nos valores dos coeficientes de taxa de diferentes famílias de reações.

De modo a fornecer uma base de dados que serviria como entrada para o modelo de *aprendizagem de máquina* que será descrito no tópico seguinte gerou-se 300 mil distribuições baseadas no modelo de distribuição instantânea descrito anteriormente. Determinou-se também, baseado na validação do modelo de distribuição instantânea e a sua aplicação no nosso caso de estudo que é a distribuição experimental obtida por Vasconcelos (2019), que seriam considerados apenas 3 sítios catalíticos pois esse seria um número adequado para representar a MMD pretendida e ao mesmo tempo não exigir grande esforço computacional para que esse objetivo fosse atingido. Dessa forma o mecanismo cinético determinado seguiu conforme mostrado na tabela 7:

Tabela 7 – Mecanismo cinético adotado para a polimerização do butadieno

Etapa da polimerização	Equação Química
Propagação do sítio 1	$M + P_{i1} \xrightarrow{k_{p1}} P_{i+1,1}$
Transferência para o monômero do sítio 1	$M + P_{i1} \xrightarrow{k_{tm1}} P_{1,1} + D_{i,1}$
Propagação do sítio 2	$M + P_{i2} \xrightarrow{k_{p2}} P_{i+1,2}$
Transferência para o monômero do sítio 2	$M + P_{i2} \xrightarrow{k_{tm2}} P_{1,2} + D_{i,2}$
Propagação do sítio 3	$M + P_{i3} \xrightarrow{k_{p3}} P_{i+1,3}$
Transferência para o monômero do sítio 3	$M + P_{i3} \xrightarrow{k_{tm3}} P_{1,3} + D_{i,3}$

Além disso, a partir da aplicação do modelo de distribuição instantânea foi possível estimar os valores de m_j e τ_j que foram utilizados ao longo deste trabalho.

Para isso fez-se uma combinação de parâmetros cinéticos onde determinou-se que:

- Todos os valores das constantes referentes ao sítio 1 foram as mesmas descritas em Vasconcelos (2019).

- As constantes cinéticas de transferência para o monômero (k_{tm}) estão sempre associadas ao valor de k_p de acordo com a equação 16 portanto não foi necessário acrescentá-la como um parâmetro a ser determinado.

- Para os demais sítios determinou-se um intervalo de valores possíveis para cada uma das constantes abaixo:

K_{p2} ;

$10^2, 10^5, 10^8, 10^{12}, 10^{14}, 4 \times 10^{14}, 5 \times 10^{14}, 6 \times 10^{14}, 7 \times 10^{14}, 8 \times 10^{14}, 9 \times 10^{14}, 10^{15}, 2 \times 10^{15}, 3 \times 10^{15}, 4 \times 10^{15}, 5 \times 10^{15}, 6 \times 10^{15}, 7 \times 10^{15}, 8 \times 10^{15}, 9 \times 10^{15}, 10^{16}, 2 \times 10^{16}, 3 \times 10^{16}, 4 \times 10^{16}, 5 \times 10^{16}, 10 \times 10^{16}, 10^{18}$

E_{p2} ;

$100, 10000, 50000, 85000, 87500, 90000, 92500, 95000, 100000, 500000, 10^6$

E_{tm2} ;

$100, 10000, 50000, 80000, 84000, 87000, 910000, 96400, 100000, 50000, 10^6$

Kp3;

10², 10⁵, 10⁸, 10¹², 10¹⁴, 4x10¹⁴, 5x10¹⁴, 6x10¹⁴, 7x10¹⁴, 8x10¹⁴, 9x10¹⁴, 10¹⁵, 2x10¹⁵,
3x10¹⁵, 4x10¹⁵, 5x10¹⁵, 6x10¹⁵, 7x10¹⁵, 8x10¹⁵, 9x10¹⁵, 10¹⁶, 2x10¹⁶, 3x10¹⁶, 4x10¹⁶,
5x10¹⁶, 10x10¹⁶, 10¹⁸

Ep3;

100, 10000, 50000, 85000, 87500, 90000, 92500, 95000, 100000, 500000, 10⁶

Etm3;

100, 10000, 50000, 80000, 84000, 87000, 910000, 96400, 100000, 50000, 10⁶

Cada distribuição gerada foi feita a partir de uma combinação de cada valor possível dos parâmetros mostrados acima e as curvas de MMD foram construídas a partir de 500 mil pontos de integração.

Após a geração dessas distribuições foram escolhidos/filtrados 20 pontos da MMD que representassem a curva e esses pontos foram utilizados como entrada para o algoritmo de aprendizagem de máquina que será descrito no tópico a seguir.

O uso do aprendizagem de máquina nas mais diversas aplicações vem crescendo cada dia mais. Muitos recursos tecnológicos que temos atualmente só existem graças a inteligência artificial como por exemplo: Tradução de textos, recomendação de conteúdo, banco de dados autônomo, combate a fraudes em sistemas de pagamento e etc.

Em problemas de previsão envolvendo dados não estruturados, como imagens, textos e vídeos, as redes neurais artificiais tendem a superar todos os outros algoritmos ou frameworks. No entanto, quando se trata de dados estruturados, algoritmos baseados em árvore de decisão são considerados os melhores da sua classe no momento (XU et al, 2019).

As árvores de decisão, em sua forma mais simples, são algoritmos fáceis de visualizar e bastante interpretáveis. Uma analogia simples pode ser utilizada para entender melhor a evolução dos algoritmos baseados em árvore:

- **Árvore de decisão:** Uma árvore de decisão é análoga a um gerente disposto a contratar entrevistando candidatos com base em seus próprios critérios. Todo gerente de contratação tem um conjunto de

critérios, como nível de educação, número de anos de experiência, desempenho na entrevista.

- Bagging: Esse algoritmo é análogo a situação em que, ao invés de um único entrevistador, agora existe um painel de entrevista onde cada entrevistador tem um voto. Nesse caso, a resposta final ou bootstrap envolve o voto de todos os entrevistadores para a decisão final por meio de um processo de votação democrática.
- Random Forest: É um algoritmo baseado em bagging com uma diferença chave em que apenas um subconjunto de recursos é selecionado aleatoriamente. Em outras palavras, cada entrevistador testará o entrevistado apenas em determinadas qualificações selecionadas aleatoriamente por exemplo, uma entrevista técnica para testar habilidades de programação e uma entrevista comportamental para avaliar habilidades não técnicas.
- Boosting: Esta é uma abordagem alternativa onde cada entrevistador altera os critérios de avaliação com base no feedback do entrevistador anterior. Isso aumenta a eficiência do processo de entrevista ao implantar um processo de avaliação mais dinâmico.
- Aumento de gradiente: Um caso especial de aumento em que os erros são minimizados pelo algoritmo de gradiente descendente, por exemplo, seguindo a mesma ideia de analogia, as empresas de consultoria em estratégia utilizam entrevistas de caso para eliminar candidatos menos qualificados.

Extreme gradient boosting (XGBoost) é um algoritmo baseado em árvore de decisão e uma evolução do algoritmo de aumento de gradiente que utiliza uma estrutura de gradiente descendente desempenhando um papel poderoso. (CHEN, 2015). É uma combinação perfeita de técnicas de otimização de software e hardware para produzir resultados superiores usando menos recursos de computação no menor tempo possível. XGBoost pode ser utilizado como um método muito eficaz em problemas de regressão e classificação. Esse algoritmo foi desenvolvido como um projeto de pesquisa na Universidade de Washington. Tianqi Chen e Carlos Guestrin, seus criadores, apresentaram o algoritmo por meio de um paper na Conferência SIGKDD (MORDE, 2019) (ZHANG et al., 2020) (QIU et al., 2021).

O XGBoost aprimora a estrutura GBM básica por meio de otimização de sistemas e aprimoramentos algorítmicos e apresenta as seguintes ferramentas em seu uso (MORDE, 2019):

- Paralelização: XGBoost aborda o processo de construção de árvore sequencial usando implementação paralelizada. Isso é possível devido à natureza intercambiável dos loops usados para construir aprendizes de base; o loop externo que enumera os nós folha de uma árvore e o segundo loop interno que calcula os recursos. Esse alinhamento de loops limita a paralelização porque sem completar o loop interno (mais exigente computacionalmente dos dois), o loop externo não pode ser iniciado. Portanto, para melhorar o tempo de execução, a ordem dos loops é trocada usando inicialização por meio de uma varredura global de todas as instâncias e classificação usando threads paralelos. Esse switch melhora o desempenho algorítmico compensando qualquer sobrecarga de paralelização na computação.

- Poda de árvore: O critério de parada para divisão de árvore dentro do algoritmo depende do critério de perda negativa no ponto de divisão. O XGBoost usa o parâmetro 'max_depth' conforme especificado em vez do critério primeiro e inicia a poda das árvores para trás. Essa abordagem de “profundidade em primeiro lugar” melhora significativamente o desempenho computacional.

- Otimização de Hardware: Este algoritmo foi projetado para fazer uso eficiente dos recursos de hardware. Isso é feito pelo reconhecimento de cache alocando buffers internos em cada encadeamento para armazenar estatísticas de gradiente. Aprimoramentos adicionais, como computação 'out-of-core', otimizam o espaço em disco disponível enquanto lidam com quadros de big data que não cabem na memória.

Melhorias algorítmicas:

- Regularização: Penaliza modelos mais complexos através da regularização LASSO (L1) e Ridge (L2) para evitar overfitting.

- Consciência de esparsidade: o XGBoost naturalmente admite recursos esparsos para entradas ao “aprender” automaticamente o melhor valor ausente dependendo da perda de treinamento e lida com diferentes tipos de padrões de esparsidade nos dados com mais eficiência.

- Esboço de Quantil Ponderado: O XGBoost emprega o algoritmo de Esboço de Quantil ponderado distribuído para encontrar efetivamente os pontos de divisão ideais entre conjuntos de dados ponderados.

- Validação cruzada: O algoritmo é capaz de realizar uma validação cruzada integrada em cada iteração, eliminando a necessidade de programar explicitamente essa pesquisa e especificar o número exato de iterações de reforço necessárias em uma única execução.

Para este trabalho, o treinamento foi feito utilizando-se uma base de 300 mil dados de MMD's distintas onde de cada uma dessas distribuições foram escolhidos 20 pontos do eixo y. Esses 20 pontos foram utilizados como dados de entrada de modo que o modelo fosse capaz de prever as constantes cinéticas k_p e k_{tm} dos sítios catalíticos 2 e 3 assim como suas respectivas energias de ativação E_p e E_{tm} . É importante também destacar que como o Xgboost funciona melhor quando se trabalha apenas com uma saída, foram feitos diferentes ambientes de aprendizagem, ou seja, um programa diferente para estimar k_{p2} , k_{p3} , E_{p2} , E_{p3} , E_{tm2} e E_{tm3} . Após o treinamento, o melhor modelo foi salvo e aplicado na distribuição obtida experimentalmente por Vasconcelos (2019). Com as constantes previstas pelo modelo, utilizou-se em seguida o método de distribuição instantânea para a simulação de forma a tentar reproduzir a curva experimental obtida por Vasconcelos (2019). A ideia desta sessão do trabalho pode ser resumida conforme o fluxograma mostrado na figura 30:

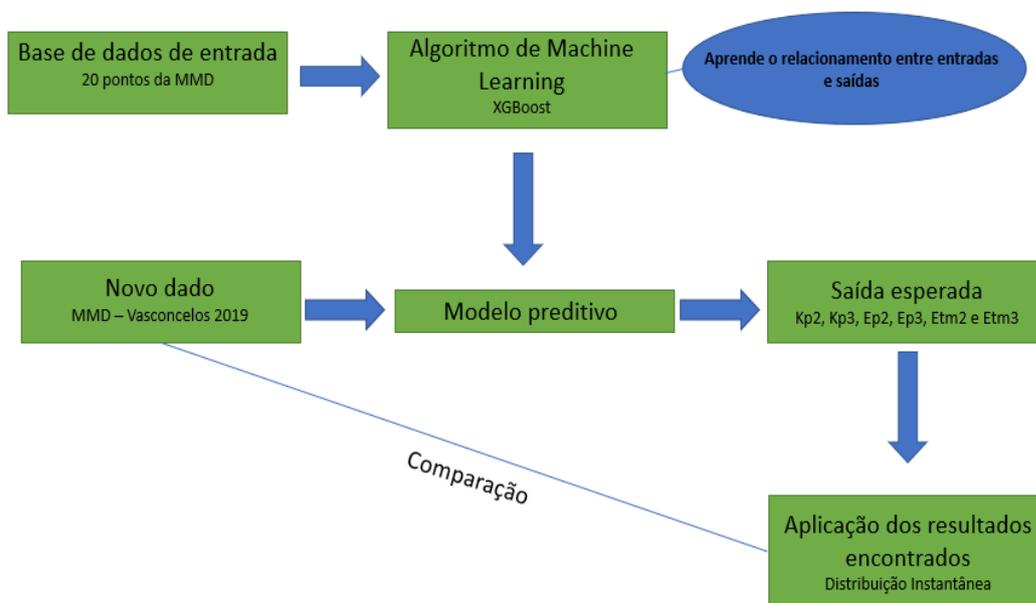


Figura 30 – Fluxograma com o passo a passo realizado na Sessão 2

5.5 Resultados e discussões

5.5.1 Validação do modelo de distribuição instantânea

5.2.1.1 Estudo de caso teórico referente ao polietileno

Para validar o modelo de distribuição instantânea implementado em Python partiu-se do exemplo apresentado em SOARES (2014) onde faz-se o estudo de para prever os valores de m_i e τ_i considerando múltiplos sítios catalíticos. Além disso, pode-se determinar o número mínimo de distribuições de Flory necessárias para descrever essa MMD a partir do valor da função objetivo minimizada mostrada na equação 52.

Neste exemplo, partiu-se de uma amostra de polietileno feita com um catalisador heterogêneo de Ziegler-Natta, com $M_n=19400$ e $M_w=80500$. A MMD é mostrada na Figura 31. Inicia-se com apenas dois sítios catalíticos e se progride gradualmente para mais sítios. A minimização da função objetivo é feita em Python utilizando o método de otimização por enxame de partículas ou PSO (*Particle Swarm Optimization*), um algoritmo heurístico baseado no comportamento social de um bando de pássaros.

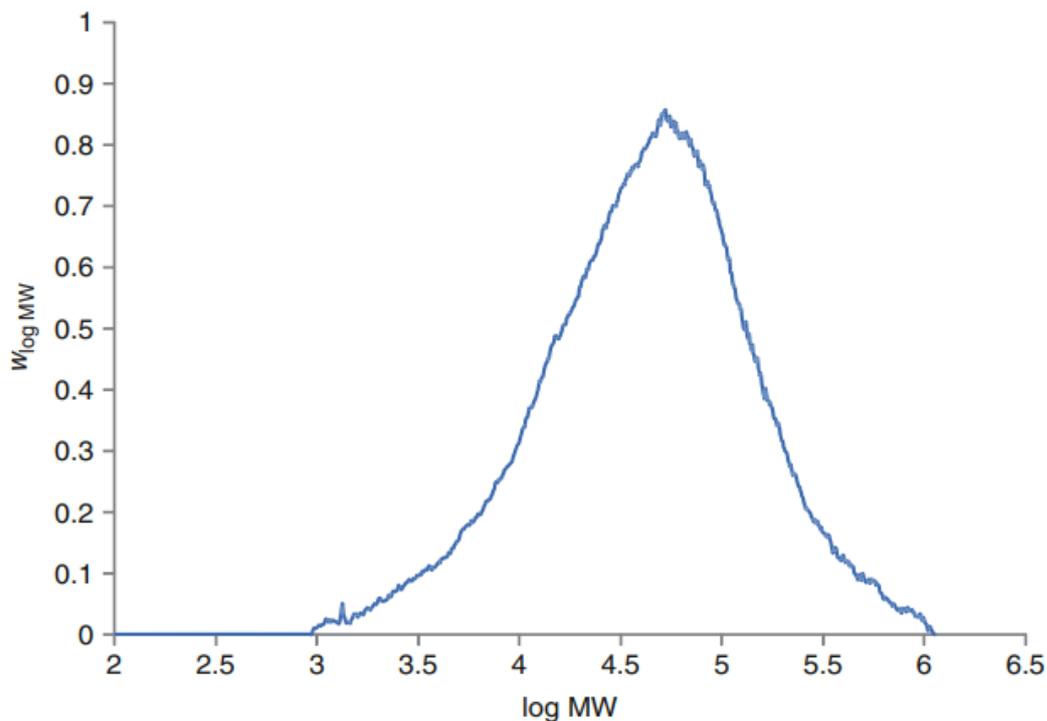


Figura 31 – MMD de uma amostra de polietileno feita com catalisador Ziegler-Natta feita em GPC ($M_n=19400$ e $M_w=80500$)

Em um primeiro momento, considerando a presença de dois sítios catalíticos estima-se os valores de m_1 , τ_1 e τ_2 ou Mn_1 e Mn_2 conforme a equação 16. Desta forma, temos abaixo os valores dos parâmetros encontrados pela otimização em Python e sua comparação com os valores mostrados em Soares (2014) na tabela 8 assim como o gráfico de MMD da Figura 32 onde é exibido a MMD que corresponde aos dados experimentais obtidos em GPC da Figura 31 e a MMD referente ao modelo de otimização.

Tabela 8 – Valores obtidos pela otimização em Python e obtidos por Soares (2014)

	m_1	m_2	Mn_1	Mn_2	Mn	Mw_2	Mw_2	Mw
Modelo	0,427	0,571	12579	45830	21484	25158	91660	63149
Soares (2014)	0,467	0,533	13672	50050	22304	27343	100099	66087

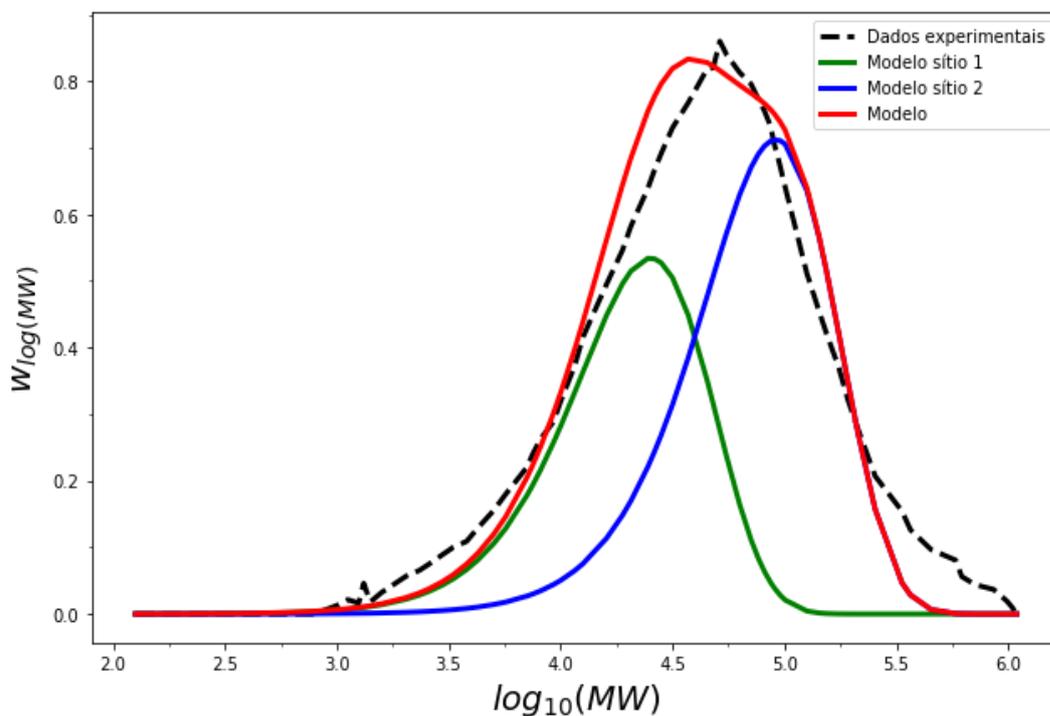


Figura 32 – Deconvolução considerando 2 sítios catalíticos ativos

O valor da função objetivo encontrado para esse caso foi de 0,195. Apesar do valor estar próximo de 0 fica claro que dois sítios catalíticos não fornecem uma descrição adequada do MMD portanto mais sítios catalíticos precisam ser adicionados seguindo a mesma lógica do caso anterior.

Assim, considerando a presença de 3 sítios catalíticos os seguintes parâmetros e MMD's são obtidos e mostrados na Tabela 9 e na Figura 33:

Tabela 9 – Valores obtidos pela otimização em Python e obtidos por Soares (2014)

	Modelo	Soares (2014)
m_1	0,217	0,201
m_2	0,598	0,605
m_3	0,184	0,197
Mn_1	95213	100052
Mn_2	26777	27706
Mn_3	6935	7154
Mn	19541	19518
Mw_1	190426	200104
Mw_2	53554	55412
Mw_3	13870	14308
Mw	76137	76408

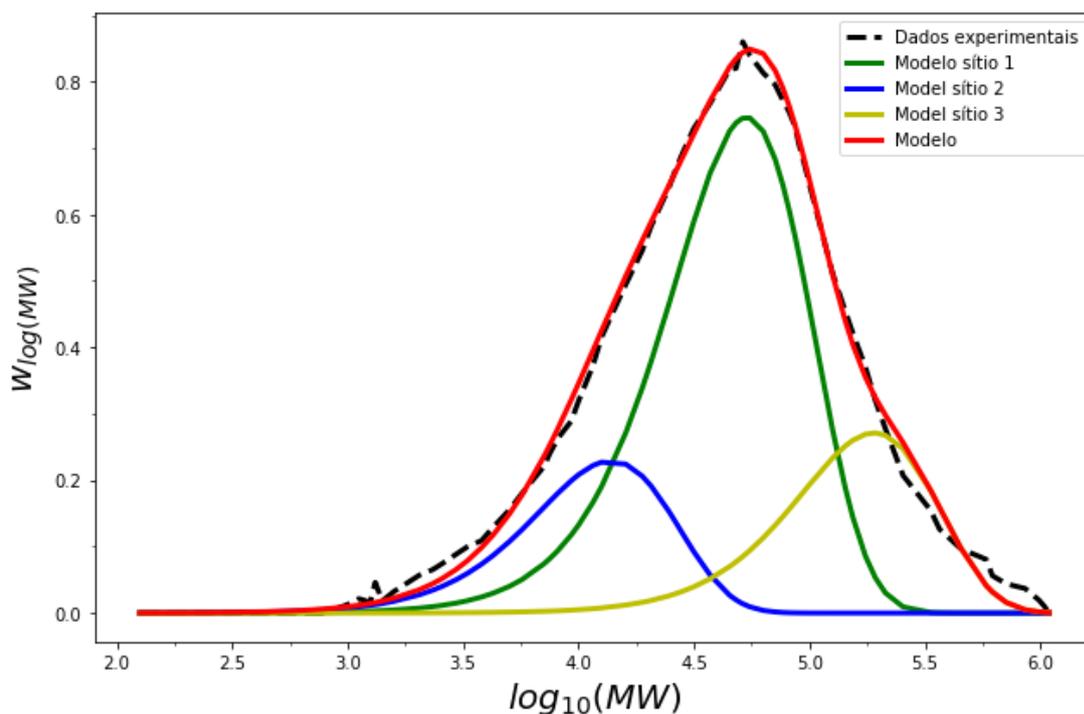


Figura 33 – Deconvolução considerando 3 sítios catalíticos ativos

O ajuste é consideravelmente melhor do que para o modelo de dois sítios, e o valor da função objetivo diminuiu de 0,195 para 0,0199 e considera-se que o modelo de 3 sítios é suficientemente adequado para representar a MMD do polímero porém, para efeitos de estudo, uma nova otimização foi feita repetindo-

se o mesmo procedimento mas agora considerando-se 4 sítios catalíticos. Os valores dos parâmetros obtidos encontram-se na Tabela 10 e a MMD resultante, na Figura 34.

Tabela 10 – Valores obtidos pela otimização em Python e obtidos por Soares (2014)

	Modelo	Soares (2014)
m_1	0,158	0,146
m_2	0,526	0,462
m_3	0,231	0,304
m_4	0,085	0,088
Mn_1	4343	5981
Mn_2	13344	21745
Mn_3	32657	50848
Mn_4	115551	168579
Mn	18365	19172
Mw_1	8686	11961
Mw_2	26688	43491
Mw_3	62314	101696
Mw_4	2311102	337159
Mw	75142	82306

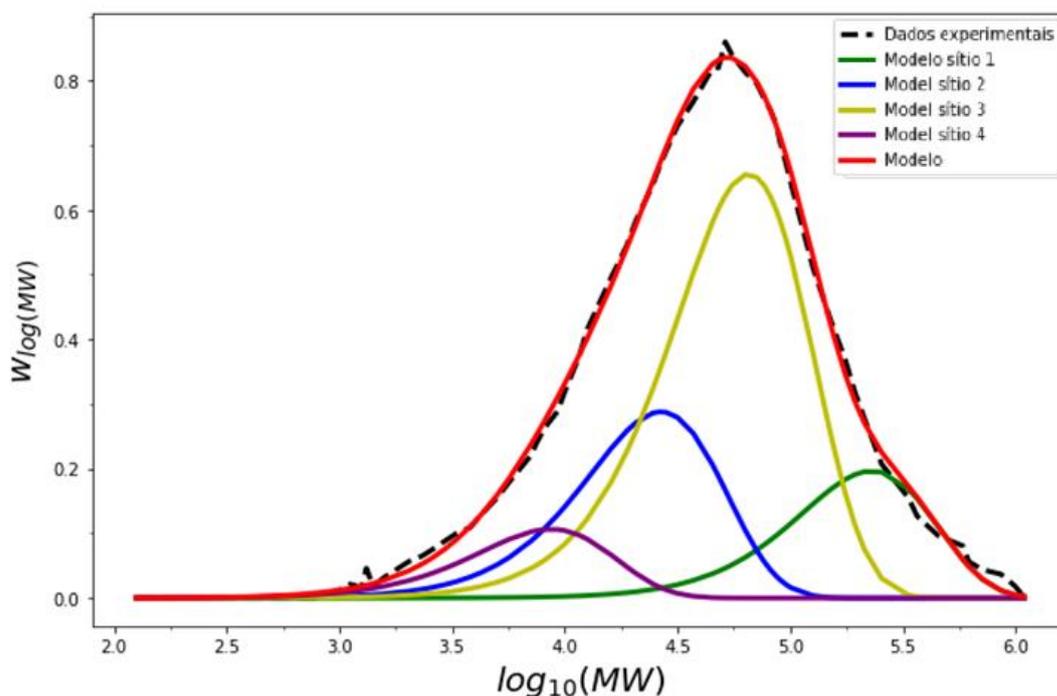


Figura 34 – Deconvolução considerando 4 sítios catalíticos ativos

É aparente que o modelo de quatro sítios é uma melhoria significativa em relação ao modelo de três sítios pois o valor da função objetivo diminui de 0,0199 para 0,011. Os valores das funções objetivo obtidas para cada um dos casos se encontram na tabela 11. Fica claro também que o modelo de 4 sítios é a melhor opção ao se observar que os valores previstos para o Mn e Mw globais obtidos também estão muito próximos dos valores de Mn e Mw experimental.

Tabela 11 – Valores da função objetivo obtida em cada caso de otimização

	2 sítios	3 sítios	4 sítios
F_{obj}	0,195	0,0199	0,011

Soares (2014) ainda seguiu o mesmo procedimento considerando um modelo de cinco sítios que acabou não se justificando pois obteve-se uma diminuição não significativa no valor de função objetivo e, além disso, o quinto sítio catalítico representou apenas 2% da massa total do polímero. Soares (2014) ainda seguiu o teste para seis sítios catalíticos porém a otimização considerou que dois sítios catalíticos eram idênticos indicando que o modelo estava superestimado.

5.2.1.2 Estudo de caso referente ao polibutadieno

A partir do que foi apresentado no tópico 4.2.1.1, seguiu-se o mesmo procedimento de deconvolução para analisar agora a quantidade de sítios catalíticos necessárias para representar os dados experimentais e a MMD obtida por Vasconcelos (2019) acerca da polimerização do polibutadieno considerando a temperatura reacional de 70°C. O polímero obtido neste trabalho tinha valor de $M_n = 45000$ e de $M_w = 270000$ e sua MMD pode ser visualizada na Figura 35.

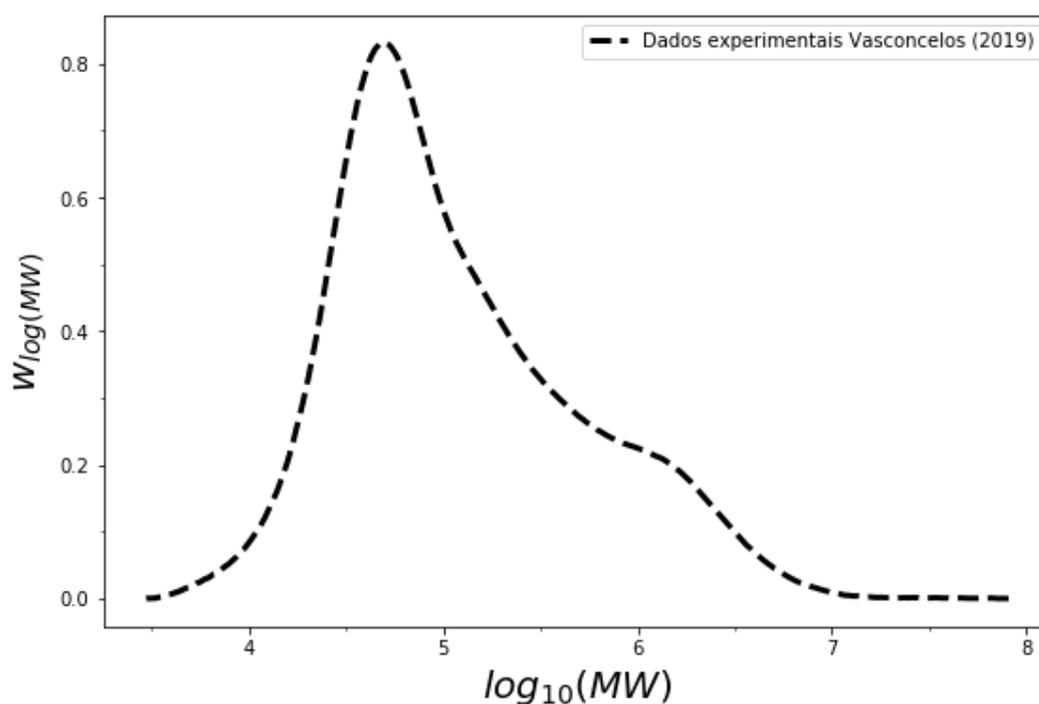


Figura 35 – MMD de uma amostra de polibutadieno em GPC retirada de Vasconcelos (2019) ($M_n = 45000$ e $M_w = 270000$)

Primeiramente, realizou-se a otimização considerando apenas um único sítio catalítico e obteve-se os seguintes valores de m , M_n e M_w e a MMD correspondente presentes na Tabela 12 e na Figura 36.

Tabela 12 – Valores obtidos considerando-se apenas 1 sítio catalítico

m	M_n	M_w
1	10510	21020

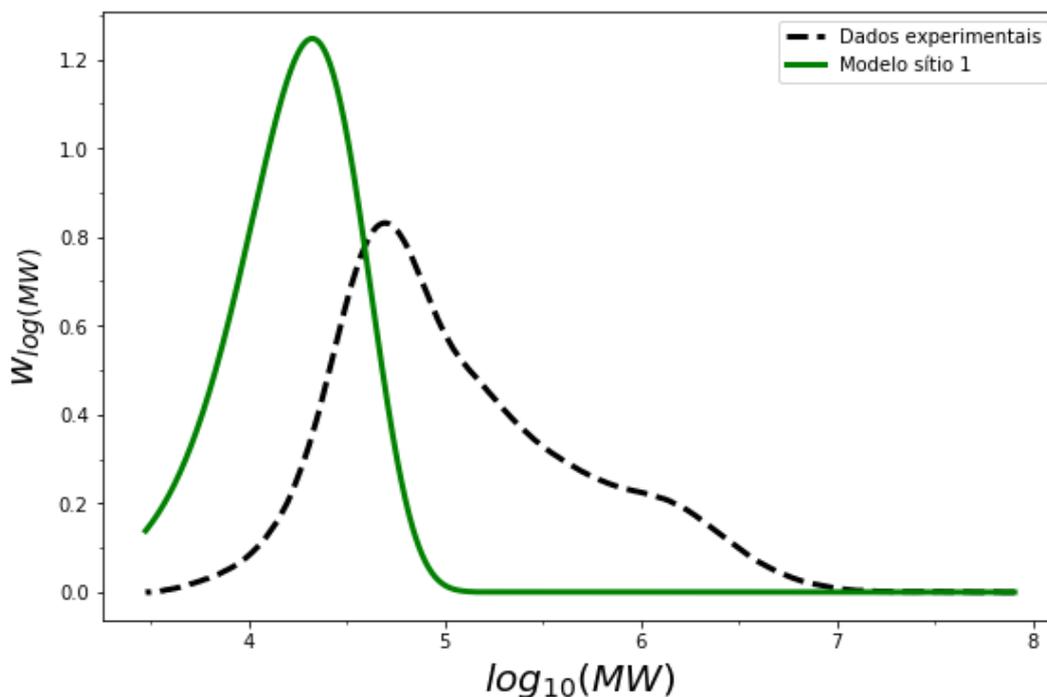


Figura 36 – Deconvolução considerando 1 sítios catalíticos ativos

Pode-se observar claramente que a otimização considerando apenas 1 sítio catalítico não é capaz de representar a MMD experimental de Vasconcelos (2019) visto que a mesma apresenta bimodalidade, característica que explicita a necessidade da consideração de múltiplos sítios catalíticos ativos.

Seguiu-se então o mesmo procedimento nos próximos passos considerando a presença de dois, três e quatro sítios catalíticos ativos. Para dois sítios ativos obteve-se os seguintes resultados mostrados na Tabela 13 e na Figura 37.

Tabela 13 – Valores obtidos pela otimização em Python considerando 2 sítios catalíticos

m_1	m_2	Mn_1	Mn_2	Mn	Mw_2	Mw_2	Mw
0,662	0,338	29268	242405	41654	58537	484811	202699

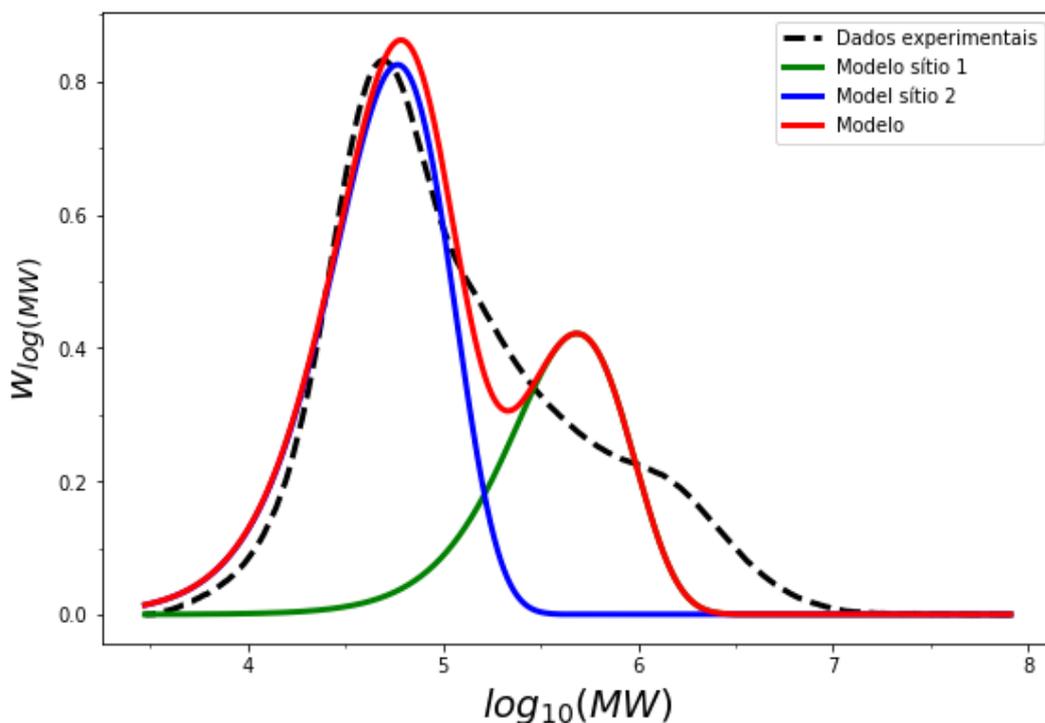


Figura 37 – Deconvolução considerando 2 sítios catalíticos ativos

Pela Figura 37, nota-se que, apesar de apresentar bimodalidade, a MMD do modelo considerando apenas dois sítios catalíticos ainda não é capaz de representar a MMD experimental. Nota-se que a bimodalidade apresentada na MMD de Vasconcelos (2019) é bem suave enquanto que a predita pelo modelo apresenta dois picos bem distintos referentes aos sítios catalíticos 1 e 2. Essa análise condiz com o valor de função objetivo obtido após a otimização que foi igual a 4,83.

Outra análise realizada foi o cálculo do erro percentual dos valores de Mn e Mw obtidos conforme a Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de erro percentual de Mn e Mw considerando 2 sítios catalíticos

	Modelo	Experimental	Range exp (10^4)	Erro (%)
Mn	41654	4,50E+04	3,7 – 5,2	7,44
Mw	202699	2,70E+05	20,0 – 34,0	24,93

De forma análoga ao procedimento realizado no tópico anterior continuou-se aumentando o número de sítios catalíticos a fim de obter um menor valor de função objetivo e assim alcançar um modelo que representasse os dados

experimentais. Dessa forma, para três sítios catalíticos obteve-se os seguintes resultados exibidos na Tabela 15 e na Figura 38.

Tabela 15 – Valores obtidos pela otimização em Python considerando 3 sítios catalíticos

m_1	0,571
m_2	0,174
m_3	0,255
Mn_1	26644
Mn_2	643688
Mn_3	117299
Mn	41893
Mw_1	53288
Mw_2	1287386
Mw_3	234598
Mw	314460

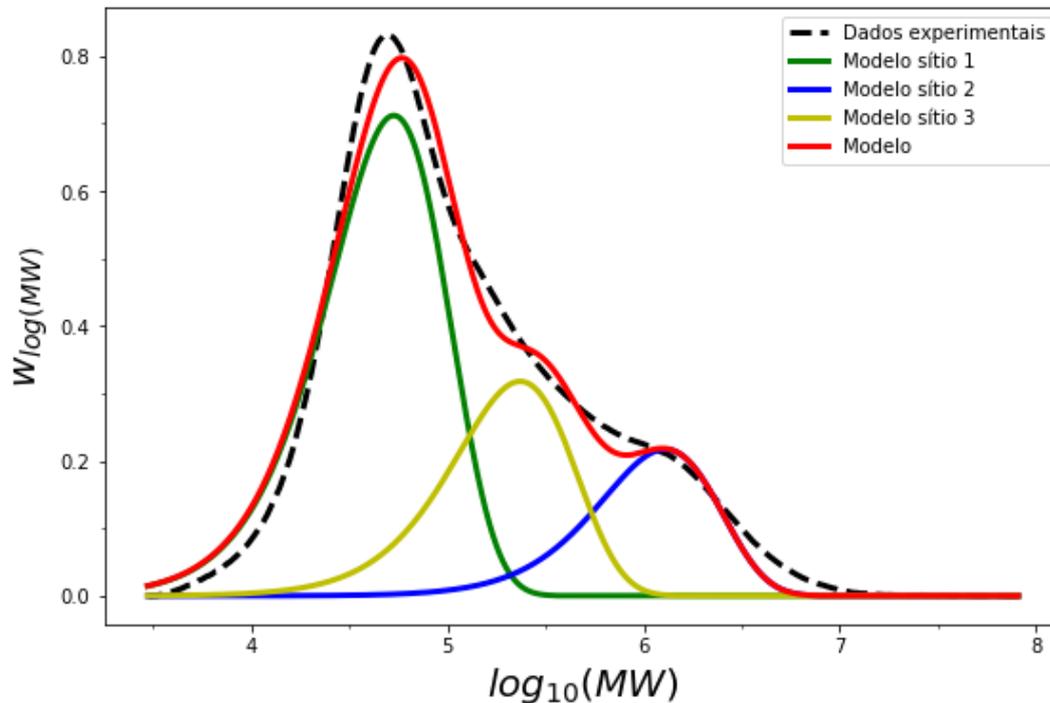


Figura 38 – Deconvolução considerando 3 sítios catalíticos ativos

Percebe-se que a consideração de três sítios catalíticos ativos é bastante razoável para representar a curva experimental em questão. A percepção dos

picos individuais de cada sítio na curva do polímero global já não é mais tão acentuada como no caso anterior tornando o “encaixe” da curva muito melhor. O valor da função objetivo confirma ainda mais essa análise visto que cai de 4,83 para 1,36. Além disso calculou-se também os erros percentuais relativos a M_n e M_w e observou-se uma diminuição considerável desse erro, principalmente em relação a M_w , conforme Tabela 16:

Tabela 16 – Valores de erro percentual de M_n e M_w considerando 3 sítios catalíticos

	Modelo	Experimental	Range exp (10^4)	Erro (%)
Mn	41893	4,50E+04	3,7 – 5,2	6,90
Mw	314460	2,70E+05	20,0 – 34,0	16,47

Seguiu-se a mesma metodologia para obtenção dos resultados abaixo considerando-se 4 sítios catalíticos ativos obtendo-se os resultados vistos na Tabela 17 e na Figura 39.

Tabela 17 – Valores obtidos pela otimização em Python considerando 4 sítios catalíticos

m_1	0,152
m_2	0,255
m_3	0,418
m_4	0,175
Mn_1	26647
Mn_2	117280
Mn_3	23642
Mn_4	643545
Mn	41892
Mw_1	53294
Mw_2	234560
Mw_3	53284
Mw_4	1287090
Mw	314417

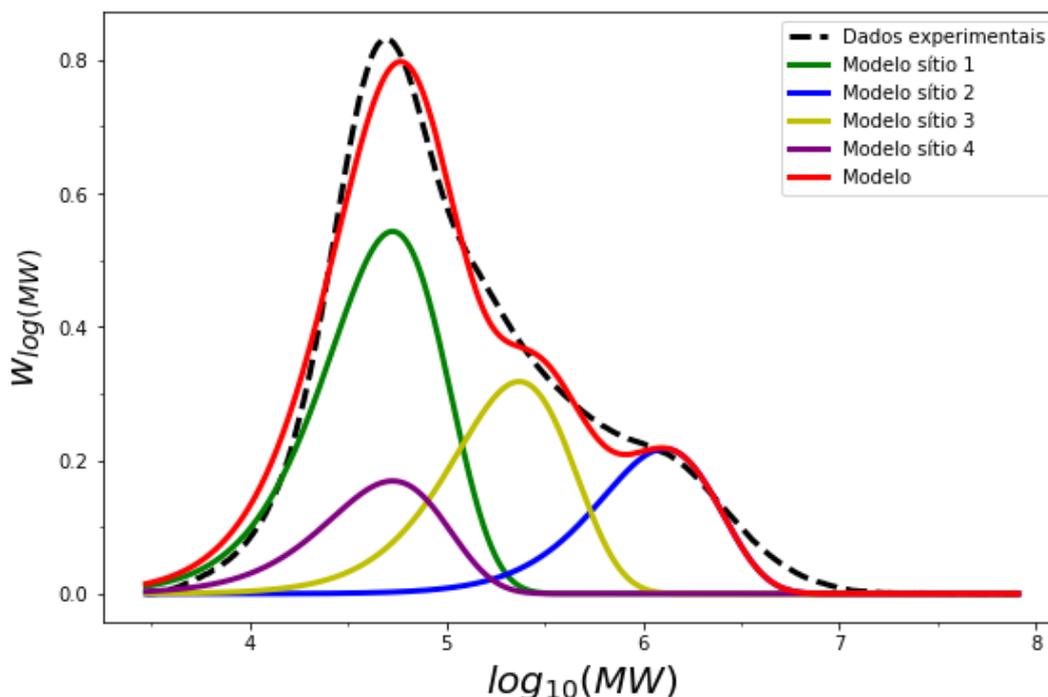


Figura 39 – Deconvolução considerando 3 sítios catalíticos ativos

Neste caso, notou-se que a adição de mais um sítio catalítico não gerou grande alteração no ajuste da curva experimental. Pode-se enxergar que a curva do modelo obtida se assemelha bastante com a obtida no caso anterior onde consideram-se apenas 3 sítios catalíticos. O sítio 4 adicionado acrescenta muito pouco na massa total polimérica e forma polímeros de tamanhos similares ao sítio 1. Isso é confirmado pelo valor da função objetivo obtida que é igual a 1,36, valor exatamente idêntico ao valor obtido no caso anterior. Da mesma forma feita anteriormente, calculou-se os erros percentuais relativos a M_n e M_w e reparou-se uma diferença insignificante nos resultados obtidos quando comparados ao caso anterior conforme é mostrado na tabela 18 abaixo:

Tabela 18 – Valores de erro percentual de M_n e M_w considerando 4 sítios catalíticos

	Modelo	Experimental	Range exp (10^4)	Erro (%)
M_n	41892	4,50E+04	3,7 – 5,2	6,91
M_w	314417	2,70E+05	20,0 – 34,0	16,45

Devido à análise feita anteriormente, determinou-se que para a continuação do trabalho a consideração de apenas três sítios catalíticos seria a hipótese

adotada e considerada adequada pois demandaria menos esforço computacional tendo em vista que estimaria menos parâmetros cinéticos e ao mesmo tempo tal quantidade de sítios catalíticos ativos seriam suficientes para representar a MMD experimental em questão. Essa hipótese também pode ser reforçada pelas conclusões preliminares apresentadas na Sessão 1 em que alguns polibutadienos comerciais apresentaram propriedades semelhantes às ao estudo de caso em que se considerou três sítios catalíticos ativos. Portanto, deste ponto em diante fixou-se os valores obtidos de m_1 , τ_1 , m_2 , τ_2 , m_3 e τ_3 conforme Tabela 19:

Tabela 19 – Parâmetros obtidos na otimização referente ao modelo considerando 3 sítios catalíticos ativos

	m_1	m_2	m_3	τ_1	τ_2	τ_3
Parâmetros	0,571	0,174	0,255	$2,2 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-5}$	$5,04 \times 10^{-4}$

5.2.2 Geração da base de dados

Para gerar uma base de dados com informações suficientes para que o modelo de aprendizagem de máquina fosse capaz de entender e estimar as constantes cinéticas relativas ao trabalho de Vasconcelos (2019) foi necessária uma etapa preliminar de geração da base de dados pelo modelo de distribuição instantânea.

A geração da base de dados foi feita por diferentes metodologias, tendo em vista que quando a base era gerada, uma análise estatística dos dados era feita e depois ela era aplicada ao modelo XGBoost. Se em alguma dessas etapas posteriores à geração, concluía-se que a base não estava adequada, uma nova base de dados deveria ser gerada e o processo repetido. Seguindo esse procedimento, três modos diferentes de geração dos dados foram executados.

A primeira base de dados gerada seguiu um processo de geração randômico. Nesse processo, estabeleceu-se um intervalo de valores mínimos e máximos para os fatores pré-exponenciais de kp_2 ($kp_{2,0}$) e kp_3 ($kp_{3,0}$) e as energias de ativação das etapas de propagação e transferência para o monômero conforme mostrados na tabela 20. A cada loop em que uma nova MMD era gerada, valores randômicos dessas constantes eram selecionados de forma a criar uma base com 300 mil MMD's distintas. É importante destacar que os valores determinados como limites mínimo e máximo dos parâmetros foram escolhidos baseados em valores que faziam sentido físico para as variáveis em questão.

Tabela 20 – Limites mínimos e máximos determinados para os parâmetros

	Kp_{2_0}	Ep_{2_0}	Etm₂	Kp_{3_0}	Ep₃	Etm₃
Valor min.	10 ¹⁴	8x10 ⁴	8x10 ⁴	10 ¹⁴	8x10 ⁴	8x10 ⁴
Valor max.	5x10 ¹⁶	10 ⁵	9,64x10 ⁴	5x10 ¹⁶	10 ⁵	9,64x10 ⁴

Cada uma dessas distribuições e suas respectivas constantes cinéticas e energias de propagação e transferência para o monômero foram salvas em um dataframe que servirá para o treinamento do modelo de XGBoost.

Entretanto, os resultados de R² obtidos utilizando essa base de dados se mostraram extremamente baixos conforme mostrado na tabela 21. Como os resultados obtidos nos três primeiros parâmetros a serem estimados não foram satisfatórios, o XGBoost não foi utilizado para estimar os outros três parâmetros.

Tabela 21 – R² obtidos utilizando a base de dados gerada randomicamente

	Kp_{2_0}	Ep₂	Etm₂
R² treino XGBoost	0,314	0,712	0,651
R² teste XGBoost	0,136	0,688	0,520

Pelos valores obtidos e pelas MMD's obtidas notou-se que apesar das distribuições serem geradas de forma randômica, muitas MMD's eram exatamente iguais o que sugere que a forma que o modelo escolhe as constantes dentro do intervalo determinado não é tão aleatório assim.

Devido a esse fato, a estratégia para gerar uma base de dados de forma a atingir melhores resultados do modelo de XGBoost foi alterada. Decidiu-se determinar os mesmos intervalos mínimo e máximo descritos anteriormente para cada uma das constantes porém a escolha dessas constantes seria feita seguindo a ideia de combinação dos princípios de análise combinatória ao invés de serem escolhidas randomicamente. Dessa forma determinou-se 20 valores de kp_{2_0} e 5 valores das outras cinco constantes restantes de modo a criar uma base de 62500 dados (20 x 5 x 5 x 5 x 5 x 5).

Essa mudança na geração da base de dados fez com que o XGBoost alcançasse valores muito melhores de R² conforme pode ser observado na tabela 22.

Tabela 22 – R² de treino e teste obtidos utilizando a base de dados gerada por combinação

	Kp _{2_0}	Ep ₂	Etm ₂
R² treino XGBoost	0,712	0,721	0,997
R² teste XGBoost	0,705	0,707	0,991

Apesar do resultado positivo dessa mudança, os valores de correlação entre os pontos da distribuição e os parâmetros continuavam com um valor baixíssimo como pode ser observado na Figura 40 onde é feita uma análise da correlação de Spearman, medida não paramétrica que determina a dependência de uma variável sobre a outra, foi então feita para entender melhor o resultado ruim. Importante destacar que a Figura 40 apresenta apenas um corte do gráfico de correlação de Spearman. A figura completa se encontra no apêndice deste trabalho.

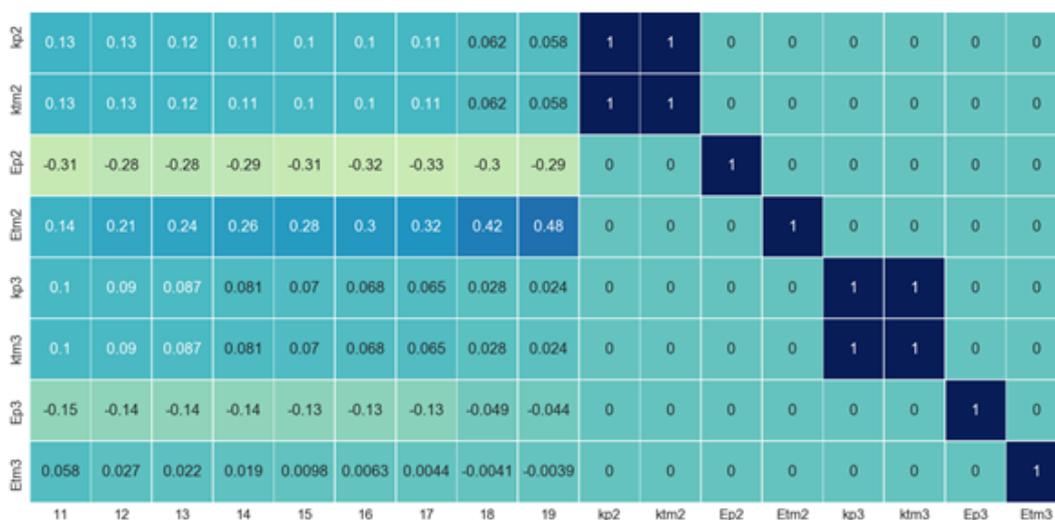


Figura 40 – Correlação de Spearman das variáveis do problema

Para interpretarmos esta relação, o coeficiente da correlação de Spearman gera um número que varia de -1 a +1. Quanto mais próximo dos extremos (-1 ou 1), maior é a força da correlação. Já os valores próximos de 0 implicam em correlações mais fracas ou inexistentes. Isso significa, de maneira simplificada, que ele está analisando se, quando o valor de uma variável aumenta ou diminui, o valor da outra variável aumenta ou diminui. Pode-se notar pelo gráfico apresentado que as correlações entre as constantes e os pontos de entrada do modelo de aprendizagem de máquina apresentaram valor de correlação muito próximo de 0 o que justifica os baixos valores de R² obtidos pelo XGBoost.

Portanto, uma nova base de dados foi gerada de forma fazer com que o modelo entendesse melhor a sensibilidade de cada parâmetro na MMD final. Dessa forma, aumentou-se o range de todos os parâmetros incluindo valores extremamente altos e baixos que não fazem sentido físico para o modelo em questão mas que seriam importantes para que o XGBoost entendesse melhor essa sensibilidade conforme destacado no tópico 4.1.2 deste trabalho. Além disso, aumentou-se o número de valores possíveis para cada uma das constantes de forma a gerar uma base de cerca de 300mil dados. Com essa alteração, um aumento significativo dos valores de R^2 foram notados conforme Tabela 23:

Tabela 23 – R^2 de treino e teste obtidos utilizando a base de dados gerada por combinação com range maior

	Kp_{2_0}	Ep_2	Etm_2	Kp_{3_0}	Ep_3	Etm_3
R^2 treino XGBoost	0,966	0,942	0,998	0,912	0,920	0,998
R^2 teste XGBoost	0,945	0,939	0,996	0,896	0,919	0,998

Além disso, foi feita uma nova correlação de Spearman onde pôde-se observar um aumento na correlação entre os pontos e os parâmetros conforme observado na Figura 41.

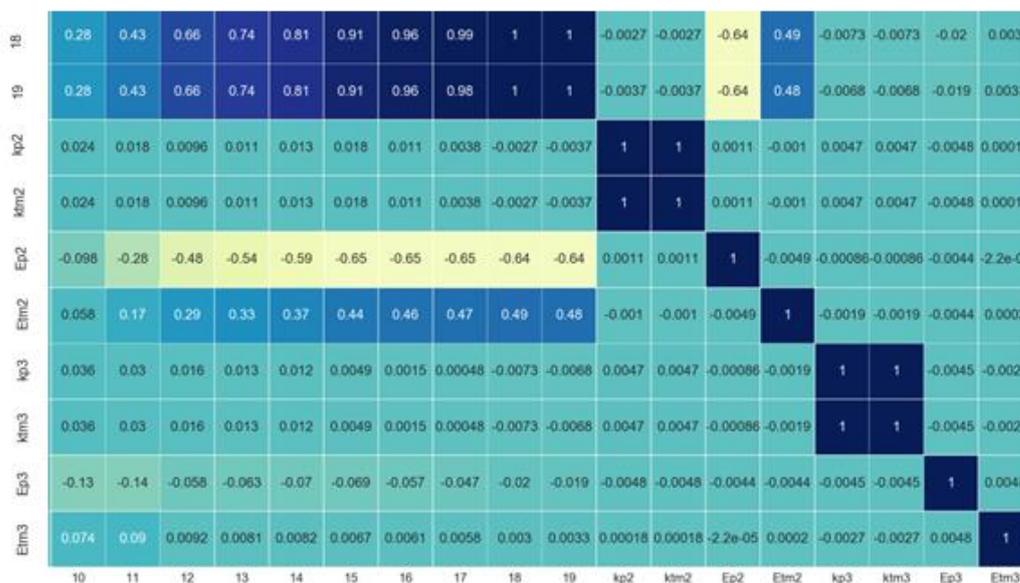


Figura 41 – Correlação de Spearman das variáveis do problema após aumento do range

Apesar desse aumento em algumas correlações, pode-se observar que as maiores correlações são referentes apenas ao sítio 2 indicando que o sítio 3 apresenta uma menor correlação com os 20 pontos de entrada selecionados.

5.2.3 Simulações e análise de sensibilidade

Para tentar melhorar ainda mais os resultados do XGBoost, alterou-se alguns hiperparâmetros do modelo como o *max_depth* que está relacionada a profundidade da árvore e o *n estimators* que está relacionado ao número de estimadores que o modelo irá rodar. Dessa forma, variou-se tais hiperparametros e analisou-se os resultados de R^2 obtidos para o treino e teste para kp_2 conforme observado na Tabela 24 abaixo:

Tabela 24 – Testes realizados alterando-se os hiperparâmetros do XGBoost

max_depth	n estimators	R² train	R² test
5	100	0,331	0,312
5	250	0,437	0,412
5	500	0,56	0,526
10	100	0,647	0,617
10	500	0,945	0,931
10	800	0,983	0,977
12	800	0,997	0,996
20	100	0,981	0,975
20	300	0,9995	0,9992
20	500	0,99998	0,99996

Conforme observado, utilizando-se *max_depth=20* e *n estimators=500* obteve-se valores de R^2 de teste e treino quase iguais a 1 para kp_2 . Logo, esses hiperparâmetros foram utilizados para as demais constantes a serem preditas e todas atingiram valores de R^2 iguais a 0,999.

Depois desse aprendizado, os dados de distribuição de Vasconcelos (2019) foram inseridos como entrada dos modelos de modo a predizer os valores referentes às constantes cinéticas e energias. Os valores obtidos para as constantes encontram-se na tabela 25 enquanto que a MMD gerada a partir dessas constantes encontra-se na Figura 41.

Tabela 25 – Constantes preditas pelo XGBoost utilizando os dados de Vasconcelos (2019) como entrada do modelo

Kp_{2_0}	Ep_2	Etm_2	Kp_{3_0}	Ep_3	Etm_3
$2,76 \times 10^{16}$	79214	93998	$1,31 \times 10^{16}$	92915	85668

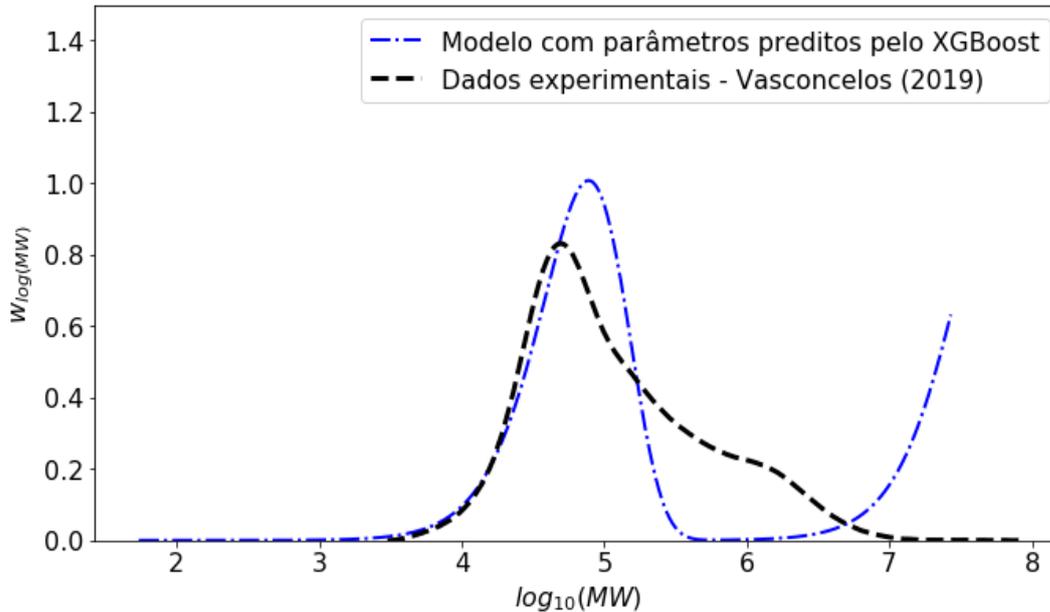


Figura 42 – Comparação das MMD's referentes aos dados experimentais de Vasconcelos (2019) e os preditos pelo modelo XGBoost

Para avaliar melhor o resultado obtido calculou-se o R^2 porém, esse caso não é possível obter o R^2 como foi feito para os outros grupos de dados (treino e teste) pois para os dados do Mateus (2019) não temos os valores das constantes, que na verdade são as incógnitas deste trabalho a serem descobertas. Para comparação do desempenho do modelo na predição da MMD real, optou-se por calcular o R^2 em relação aos 20 pontos da MMD real com os 20 pontos da MMD simulada.

Apesar de que o valor para R^2 foi de 0,756 ao se comparar os 20 pontos das distribuições acima apresentadas, diante da MMD obtida, pode-se observar claramente que a MMD predita é bastante distinta da MMD experimental. Então, realizaram-se algumas estratégias para investigar o motivo das curvas não serem ao menos semelhantes. Realizou-se então um *blind-test* que consistiu nos seguintes passos:

- Retirada de 5 registros da base de dados
- Novo treinamento do XGBoost mas sem os 5 registros no passo anterior

- Predição de todas as constantes para os 5 registros retirados da base de dados
- Nova comparação das MMD's original e preditas pelo XGBoost

Seguindo essa estratégia, obtiveram-se os seguintes resultados mostrados na Tabela 26 onde DP_i representa a distribuição predita de número i e DO_i representa a distribuição original de número i .

Tabela 26 – Resultados obtidos no *blind test* e comparação com valores originais

	Kp_{2_0}	Ep₂	Etm₂	Kp_{3_0}	Ep₃	Etm₃
DP₁	$8,78 \times 10^{15}$	89407	80618	$7,12 \times 10^{15}$	90531	95234
DO₁	$8,67 \times 10^{15}$	89387	80614	$7,13 \times 10^{15}$	90593	95239
DP₂	$1,61 \times 10^{15}$	84465	91943	$4,90 \times 10^{16}$	85020	82076
DO₂	$1,54 \times 10^{15}$	84467	91944	$4,91 \times 10^{16}$	84970	82069
DP₃	$4,51 \times 10^{16}$	90266	96167	$1,26 \times 10^{16}$	99311	84116
DO₃	$4,53 \times 10^{16}$	90300	96236	$1,25 \times 10^{16}$	99375	84109
DP₄	$1,26 \times 10^{16}$	88931	92612	$2,04 \times 10^{16}$	81268	86195
DO₄	$1,25 \times 10^{16}$	88934	92634	$2,03 \times 10^{16}$	81249	86188
DP₅	$2,88 \times 10^{16}$	88486	96277	$1,73 \times 10^{16}$	84819	87877
DO₅	$2,87 \times 10^{16}$	88524	96278	$1,74 \times 10^{16}$	84779	86872

Pode-se notar que os valores preditos pelo modelo são extremamente próximos aos valores originais. Para reafirmar essa ideia escolheu-se uma das distribuições selecionadas para o *blind test* e plotou-se a MMD predita pelo XGBoost e MMD original e as curvas ficaram exatamente sobrepostas conforme mostrado na figura 42. As demais MMD's dos outros registros do *blind test* encontram-se no apêndice deste trabalho.

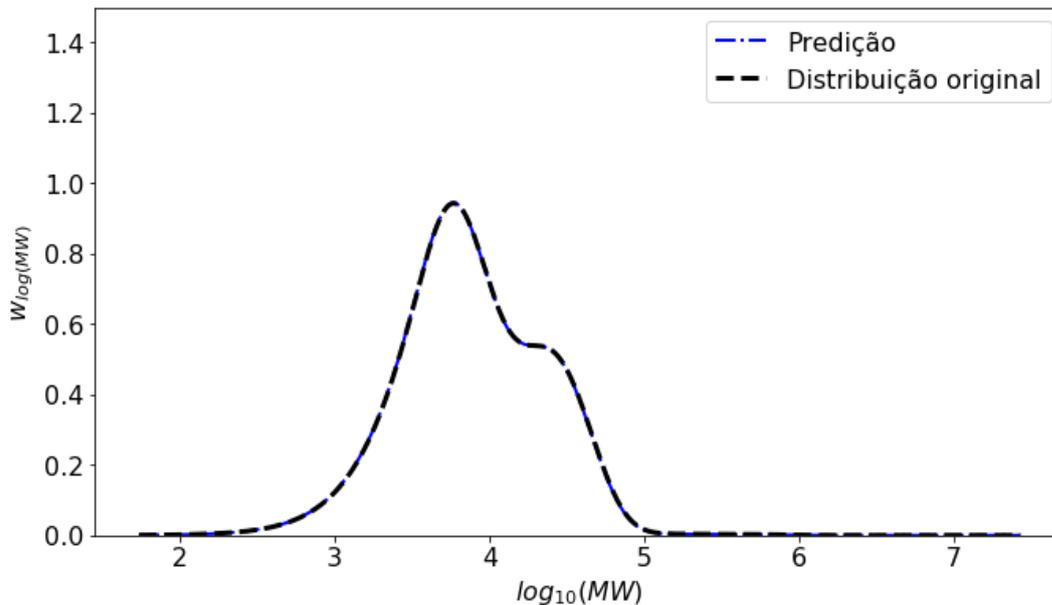


Figura 43 – Resultados obtidos no blind test e comparação com valores originais

Mas então, vamos entender melhor a razão de o modelo desenvolvido não ser capaz de reproduzir os dados reais?

Seguindo mais a fundo essa investigação, realizaram-se uma série de alterações nos valores das constantes preditas para os dados de Vasconcelos (2019) de forma a analisar a sensibilidade de cada constante na MMD do polímero. Para isso todas as constantes referentes aos sítios catalíticos 2 e 3 foram multiplicadas por 2, 0.5, 0.1, 0.01 e 100 (com exceção das energias de propagação e transferência que foram multiplicadas por 10 ao invés de 100). A MMD gerada pelos dados preditos pelo XGBoost é rotulada como MMD*.

Para as alterações feitas nas constantes referentes ao sítio catalítico 3 notou-se que nenhuma alteração desses parâmetros era capaz de alterar a MMD do polímero final mostrando que, para esse conjunto de parâmetros preditos, o sítio 2 apresentava grande predominância sobre o sítio 3. No entanto, o sítio 3 influencia sim a MMD, como pode-se observar na Figura 38. Além disso, como observado na Figura 37, não se pode reproduzir a MMD de Vasconcelos 2019 considerando-se apenas 2 sítios catalíticos ativos. Baseado nisso, acredita-se que o problema de o modelo não ter conseguido capturar de modo adequado a MMD real foi por conta da base de dados utilizada.

Portanto, para que se pudesse analisar as alterações na MMD referentes às mudanças nas constantes cinéticas do sítio 3, dividiu-se o valor de k_{p2} por 500. Essa nova MMD é rotulada como MMD[&]. Dessa forma, todas as alterações feitas

com base nos fatores de multiplicação descritos acima nas constantes do sítio 3 fizeram com que a MMD final do polímero fosse alterada.

As Figura de 44 a 50 mostram uma variação em cada um dos parâmetros em questão e como eles alteraram a MMD final. As demais MMD's que mostram cada uma dessas alterações em todos os parâmetros estudados encontram-se no apêndice deste trabalho.

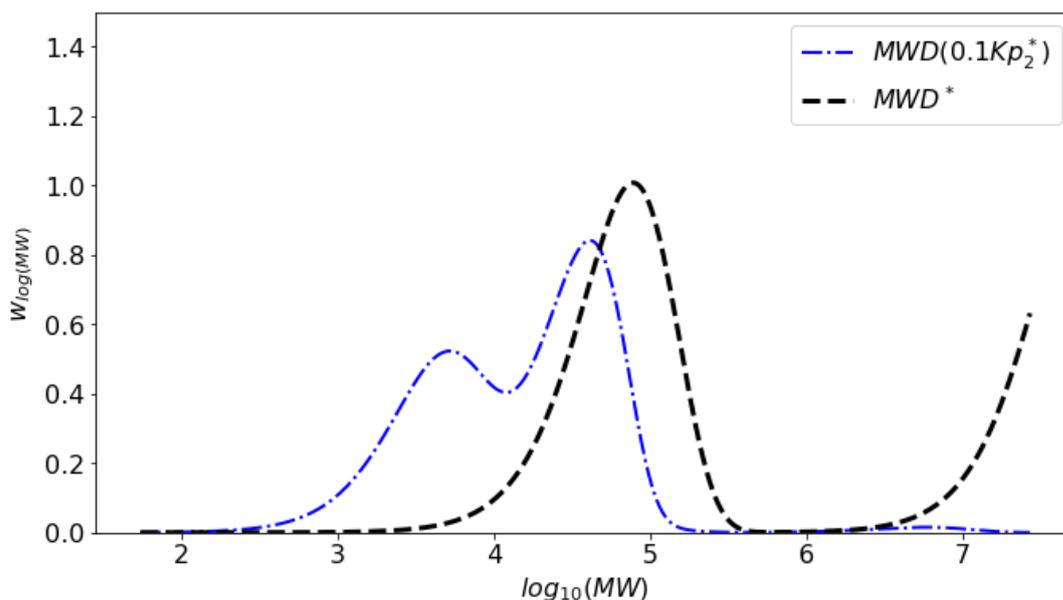


Figura 44 – MMD mostrando alteração no parâmetro kp_2

Pela Figura 44 pode-se observar que uma diminuição na constante de propagação do sítio 2 acarreta em um deslocamento para a área de menores massas molares o que faz sentido pois ao se diminuir a propagação do polímero, diminui-se seu crescimento.

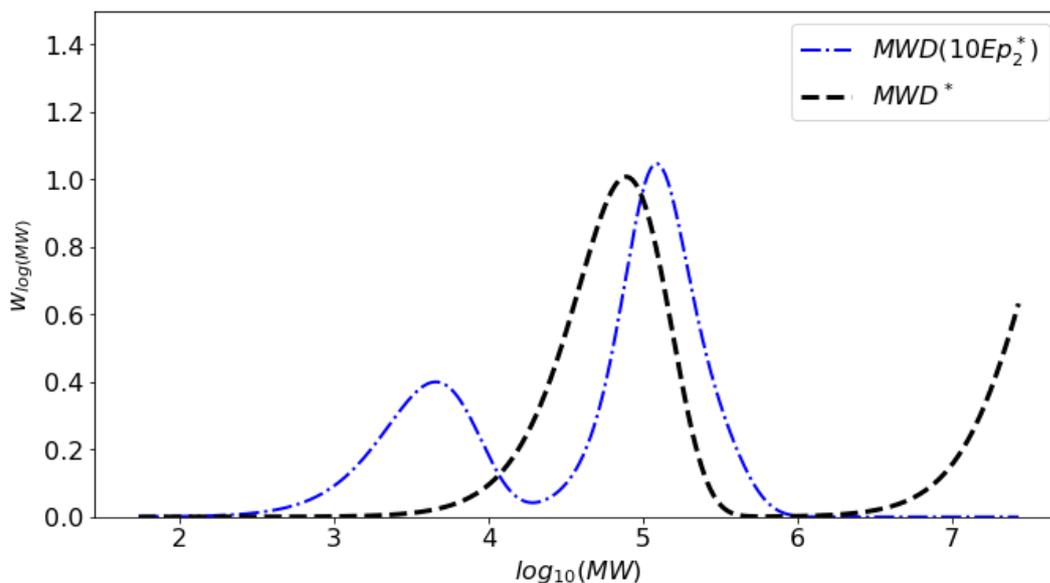


Figura 45 – MMD mostrando alteração no parâmetro Ep_2

A Figura 45 mostra que um aumento de 10x na energia de propagação do sítio 2 faz com que a bimodalidade apareça na MMD final. Isso se deve ao fato da grande discrepância entre as energias de propagação entre os sítios fazendo com que a propagação no sítio 2 ocorra de forma minoritária acarretando inclusive numa separação dos picos como observado.

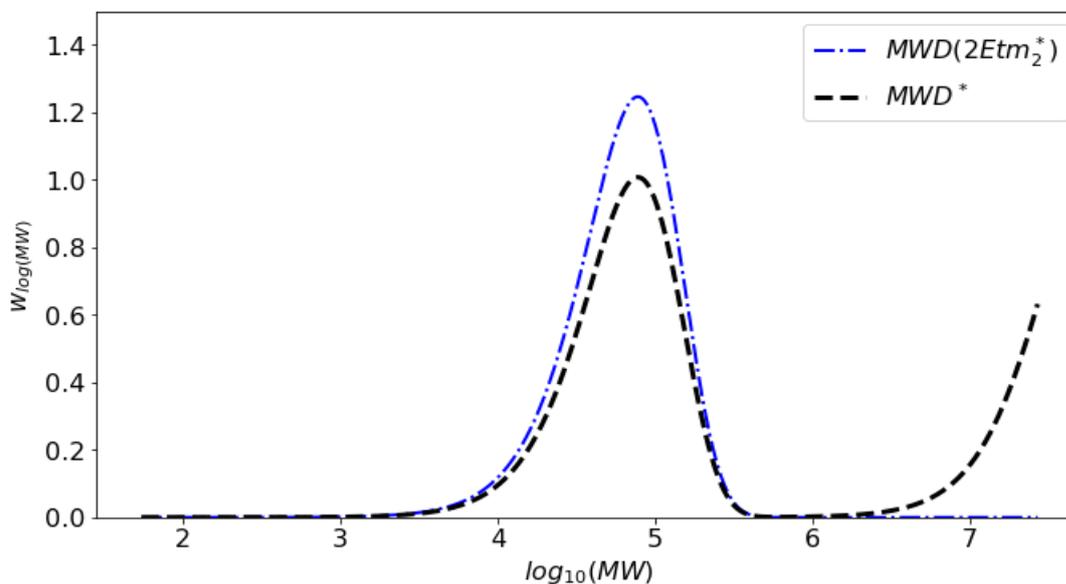


Figura 46 – MMD mostrando alteração no parâmetro Etm_2

A alteração na energia de transferência para o monômero no sítio 2 mostrada na Figura 46 gera um pico mais alto. Isso se deve ao fato de que mais cadeias vivas atingiram o tamanho máximo pois uma maior energia de

transferência para o monômero faz com que o crescimento da cadeia seja facilitado.

Conforme descrito anteriormente, na Figura 47 pode-se observar que mesmo aumentando-se o valor de ktm_3 em 100x, nenhuma alteração é vista na MMD final.

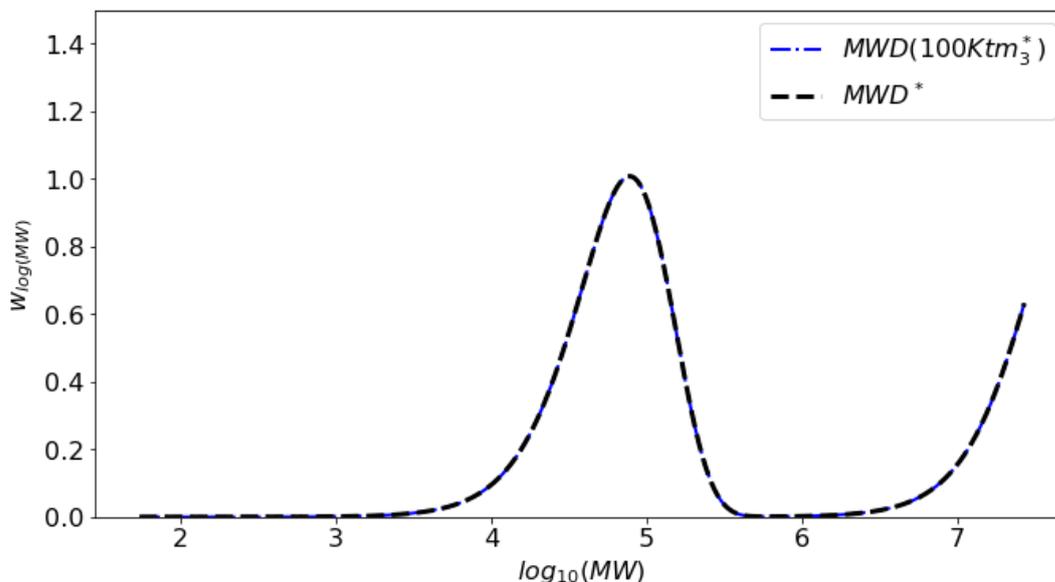


Figura 47 – MMD mostrando alteração no parâmetro Ktm_3

Utilizando-se então a estratégia de dividir o valor de kp_2 por 500 conforme descrito anteriormente obteve-se as MMD's ilustradas nas Figuras 48,49 e 50.

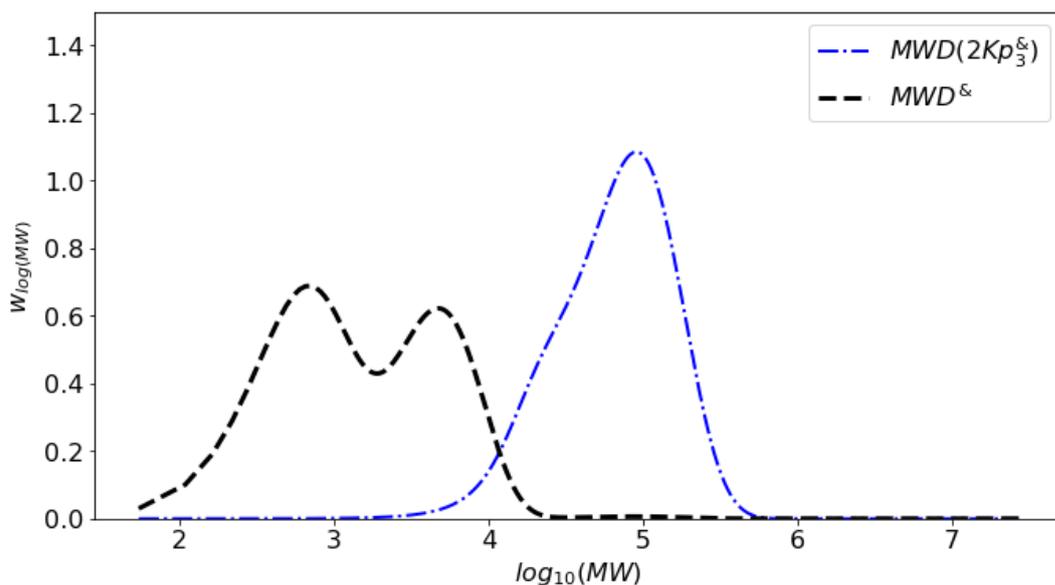


Figura 48 – MMD mostrando alteração no parâmetro Kp_3

Nesse caso, uma análise similar a Figura 44 pode ser feita. O aumento da constante de propagação do sítio 3 favorece a etapa de propagação da reação fazendo com que as cadeias vivas cresçam mais assumindo maiores valores de massa deslocando a curva de MMD para a direita, região de maiores massas molares. Já na Figura 49, o mesmo resultado é observado, porém alterando-se a energia de propagação do sítio 3.

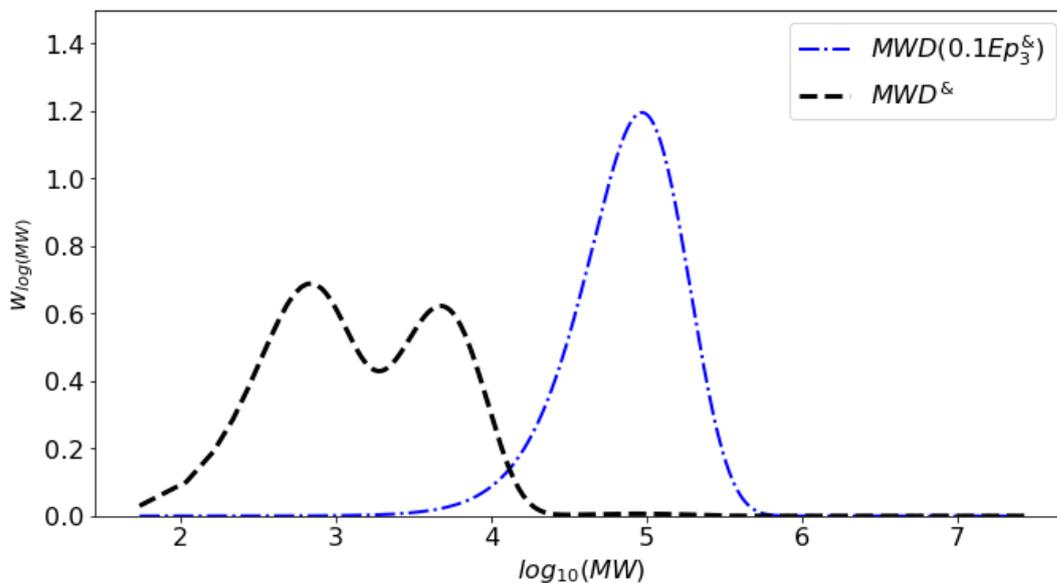


Figura 49 – MMD mostrando alteração no parâmetro Ep_3

O resultado apresentado também faz sentido pois uma diminuição da energia de propagação do sítio 3 facilita a etapa de propagação da reação da mesma forma que um aumento da constante de propagação conforme descrito acima.

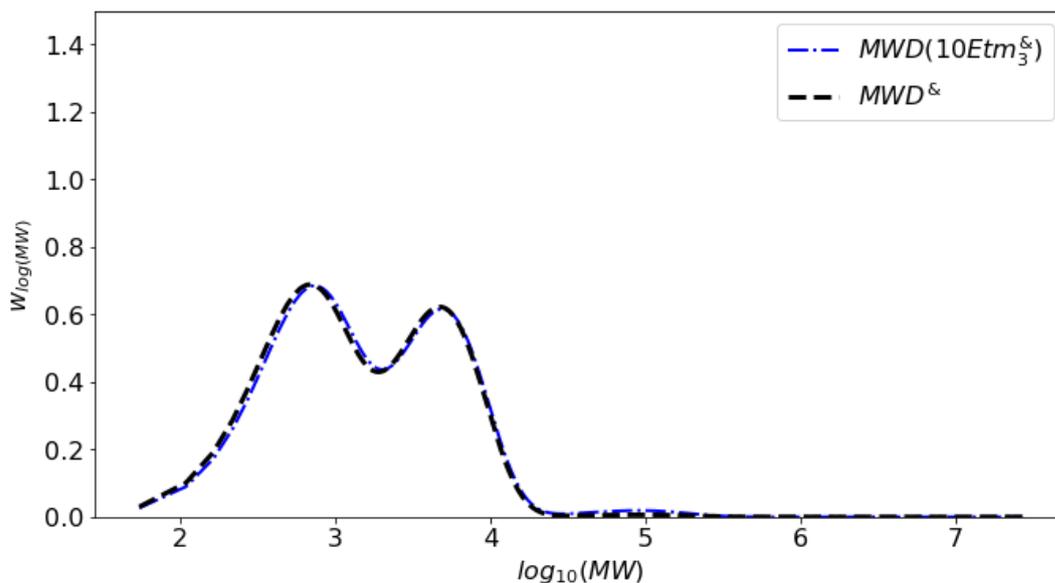


Figura 50 – MMD mostrando alteração no parâmetro E_{t3}

O resultado apresentado na Figura 50 faz sentido pois um aumento da energia de transferência para o monômero do sítio 3 dificulta a etapa terminação da reação. Porém, o baixo valor de k_{p2} e k_{p3} faz com que a MMD não seja capaz de atingir a região de altas massas molares acarretando numa alteração mínima da MMD.

5.3 Conclusões preliminares

Baseado nos resultados obtidos nessa sessão pode-se notar que o modelo de aprendizagem de máquina XGBoost é uma ótima ferramenta para prever as constantes cinéticas da polimerização do polibutadieno partindo-se da MMD como dado de entrada. Porém, para a predição das constantes cinéticas do trabalho experimental realizado por Vasconcelos (2019), essa predição não foi satisfatória.

Acredita-se que isso se deve à forma de geração da base de dados. Mesmo obtendo-se valores bastante altos de R^2 , acredita-se que a base de dados não explorou de forma ampla a quantidade de possibilidades possíveis na escolha de parâmetros. Por exemplo, para as constantes de propagação k_{p2} e k_{p3} apenas 27 valores foram selecionados para a combinação sendo que o intervalo de valores plausíveis vai da ordem de 10^{14} a 10^{16} . É bem possível que somente 27 valores sejam insuficientes para tornar a aprendizagem do modelo sensível o bastante para prever as constantes cinéticas de qualquer MMD apresentada.

6. Conclusões

Os resultados obtidos tanto na sessão 1 utilizando um simulador comercial, como na sessão 2, utilizando um modelo de aprendizagem de máquina implementado em Python, deste trabalho mostraram que não existe um número ideal de sítios catalíticos ativos, porém o conhecimento desta informação é muito importante para prever as propriedades finais da borracha, uma vez que o número de sítios catalíticos ativos influencia amplamente nas massas molares médias e nas distribuições de massa molar. Em ambos os casos acredita-se que a modelagem feita a partir de 3 sítios catalíticos alcança MMD's mais condizentes com MMD's de polímeros experimentais e comerciais. Além disso, observou-se que o XGBoost é uma ótima ferramenta para prever as constantes cinéticas da polimerização do polibutadieno partindo-se da MMD como dado de entrada porém alguns ajustes ainda precisam ser feitos para determinar esses parâmetros com uma melhor precisão.

7. Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, acredita-se que uma melhor investigação sobre a geração da base de dados pode ser feita. Pode-se por exemplo, aumentar o número de pontos utilizados como entrada para o XGBoost ou trabalhar com as imagens das MMD geradas como entradas ao invés dos registros do eixo y dos gráficos.

Aumentar o tamanho da base de dados também seria uma sugestão pois acredita-se que a base de dados não explorou de forma ampla suficiente a quantidade de possibilidades possíveis na escolha de parâmetros. Por exemplo, para as constantes de propagação kp_2 e kp_3 apenas 27 valores foram selecionados para a combinação sendo que o intervalo de valores que possuem sentido físico vai da ordem de 10^{14} a 10^{16} . Acredita-se que um aumento do tamanho da base de dados possa gerar melhores resultados porém exigiria maior esforço computacional tanto para a geração quanto para o treinamento.

Outra sugestão a ser analisada é investigar melhor um intervalo de valores para o sítio 3 pois percebe-se pelas correlações de *Spearman* que a correlação do sítio 3 com os pontos da MMD são sempre muito baixos. Possivelmente com um melhor ajuste nesse intervalo já se seria capaz de gerar melhores resultados.

A utilização de outros modelos de aprendizagem de máquina como floresta randômica ou redes neurais também podem ser metodologias a serem seguidas.

8. Bibliografia

Al-Malah KIM. Aspen Plus: Chemical Engineering Applications. New Jersey: John Wiley & Sons; 2017.

AMINOVA GA, MANUIKO GV, LITVINENKO GI, et al. Mechanism of butadiene polymerization on cobalt-containing catalyst. Russ J Appl Chem. 2002;75(7):1146-1150.

BARLOW, FRED. ,Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988

BENDER, M. An Overview of Industrial Process for the Production of Olefins-C4 Hydrocarbons. ChemBioEng Reviews, [s. l.], 2014.

Chen K, S Mehdiabadi, B Liu, JBP Soares. Analysis of ethylene/1-olefin copolymers made with Ziegler-Natta catalysts by deconvolution of molecular weight and average short chain branching distributions. Macromol React Eng., 2016, (10), 206-214.

Chen T, He T (2015) Xgboost: extreme gradient boosting. R package version 0.4-2

COUTINHO, F. M. B., OLIVEIRA, C. M. F., 2006, Reações de Polimerização em Cadeia. Mecanismo e Cinética. 1a ed. Rio de Janeiro, Brasil, Editora Interciência. Capítulo 1.

DA ROS, S., JONES, M. D., MATTIA, D., et al., 2016, "Ethanol to 1,3-Butadiene Conversion by using ZrZn-Containing MgO / SiO₂ Systems Prepared by Coprecipitation and Effect of Catalyst Acidity Modification", pp. 2376–2386. doi: 10.1002/cctc.201600331.

DICKERSON, W. N. Tires at a dollar mile. Mod. Tire Dealer, [s. l.], 1969.

DIXON, C. et al. High-cis-1,4 polybutadiene - I the catalyst system nickel diisopropylsilylate, boron trifluoride etherate, butyl lithium. European Polymer Journal, [s. l.], 1970.

Dogu O, Plehiers PP, Van de Vijver R, D'hooge DR, Van Steenberge PHM, Van Geem KM (2021) Distribution changes during thermal degradation of poly(styrene peroxide) by pairing tree-based kinetic Monte Carlo and artificial intelligence tools. Ind Eng Chem Res 60:3334–3353.

DUTIA, P. Polybutadiene Rubber: A Techno-Commercial Profile. Chemical Weekly, [s. l.], 2004.

FERREIRA LC Jr, Nele M, Costa MA, Pinto JC. Mathematical modeling of MWD and CBD in polymerizations with macromonomer reincorporation and chain running. *Macromol J.* 2010;19:496-513.

FERREIRA, L. C., Ph.D Thesis, PEQ/COPPE/UFRJ, 2009.

FRIEBE, Lars et al. Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminium hydride/ethylaluminium sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism. *Macromolecular Chemistry and Physics*, [s. l.], v. 203, n. 8, p. 1055–1064, 2002. b.,

G. A. Aminova, G. V. Manuiko, G. I. Litvinenko, T. V. Ignashina, I. G. Reshetova, V. V. Davydova, O. V. Antonova, V. L. Zolotarev G. S. D'yakonov, "Mathematical modeling of continuous butadiene polymerization," *Theor Found Chem Eng*, vol 36, n° 6, pp. 574–579, 2002.

G. V. Manuiko, I. I. Salakhov, G. A. Aminova, I. G. Akhmetov, G. S. Dyakonov, V. V. Bronskaya, E. V. Demidova, "Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer," *Theor Found Chem Eng*, vol. 44, n° 2, pp. 139–149, 2010.

G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* 1935, B30, 379.

G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* 1938, A182, 127.

G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* 1939, B43, 25

G. V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* 1939, B43, 47.

GABORIEAU, M., CASTIGNOLLES, P., 2011, "Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 399, n. 4, pp. 1413–1423. doi: 10.1007/ s00216-010-4221-7.

Gaioto C. Polimerização do 1,3-butadieno utilizando catalisadores Ziegler-Natta à vase de Nd e Nd/Ti. Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto. Tese de doutorado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, [S. l.]; 2017.

Gaioto CC, Schmal M, Pinto JC. Neodymium versatate catalyst for the 1,3-butadiene polymerization: effect of reaction parameters. *Catal Today.* 2018.344 84–91.

GAO, TIANMING; XIE, RUIHONG; ZHANG; LINGHONG; GUI, HONGXING; HUNG, Maofang; Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber. *International Journal of Polymer*

Science, [s. l.], 2015. GIPPIN, M. Polymerization of Butadiene with Alkylaluminium and Cobalt Chloride. *Rubber Chemistry and Technology*, [s. l.], 1962.

GAYLORD NG, KWEI TK, MARK HF. Polymerization of butadiene with aluminum triisobutyl-titanium tetrachloride catalyst system. *Int J Polym Sci*. 1960;42:417-440.

Hornchaiya C. , S. Anatawaraskul, J.B.P. Soares, S. Mehdiabadi. Simultaneous deconvolution of the bivariate molecular weight and chemical composition distribution of ethylene/1-hexene copolymers, *Macromol. Phys. Chem.* 2019, 1800522

IISRP, 2016. "International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc." Disponível em: <https://iisrp.com>

IOVU, H. et al. Modelling of butadiene and isoprene polymerization process with a binary neodymium-based catalyst. *European Polymer Journal*, [s. l.], 1999.

IOVU, H., HUBCA, G., RACOTI, D., et al., 1999, "Modelling of the butadiene and isoprene polymerization processes with a binary neodymium-based catalyst", *European Polymer Journal*, v. 35, n. 2, pp. 335–344. doi: 10.1016/S0014-3057(98)00126-8.

Jana, A. K. (2011). *Chemical Process Modelling and Computer Simulation*. Delhi: PHI Learning Private Limited.

JONES, K. P., ALLEN, P. W., 1992, "CHAPTER 1 - Historical Development of the World Rubber Industry". In: Sethuraj, M. R., Mathew, N. M. (Eds.), *Natural Rubber*, v. 23, *Developments in Crop Science*, Elsevier, pp. 1–25.

KOHJIYA, S., IKEDA, Y., 2014, *Chemistry, manufacture and applications of natural rubber*. Cambridge, UK, Elsevier.

KOLODKA, E., WANG, W.-J., ZHU, S., et al., 2004, "Rheological and Thermomechanical Properties of Long-Chain-Branched Polyethylene Prepared by Slurry Polymerization with Metallocene Catalysts", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 92, pp. 307–316.

LING J, Ni X, Zhang Y, Shen Z. Monte Carlo simulation of gas phase polymerization of 1,3-butadiene. Part I. Modeling and programming. *Polymer*. 2000;41:8703-8707

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., 2001, *Caracterização de Polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. 1a ed. Rio de Janeiro, Brasil, E-papers. Capítulo 1.

M. K. Vasconcelos, A. L. T. Brandão, L. S. Dutra, M. Nele, J. C. Pinto, "Modeling of 1,3-butadiene solution polymerizations catalyzed by neodymium Versatate," *Polym Eng Sci*, vol. 59, n° 11, 2019.2290–2300.

MANO, E. B., MENDES, L. C., 1999, Introdução a Polímeros. Segunda ed ed. São Paulo. ISBN: 85-212-0247-4.

MANUIKO, G. V., SALAKHOV, I. I., AMINOVA, G. A., et al., 2010, “Mathematical modeling of 1,3-butadiene polymerization over a neodymium-based catalyst in a batch reactor with account taken of the multisite nature of the catalyst and chain transfer to the polymer”, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, v. 44, n. 2, pp. 139–149. ISSN: 0040-5795. doi: 10.1134/S0040579510020041.

Marques M, Coutinho F. Copolymerization of ethylene and butadiene with a Ziegler catalyst based on MgH₂/TiCl₄. Eur Polym J. 1994;30:1055-1057.

MELLO IL, Coutinho FM. Neodymium Ziegler-Natta catalysts: evaluation of catalyst ageing effect on 1,3-butadiene polymerization. Eur Polym J. 2008;44:2893-2898.

MELLO, I. L. et al. Influência das Características Estruturais sobre a processabilidade de Polibutadieno de Alto cis. Polímeros: Ciência e Tecnologia, [s. l.], 2004. a.

Méndez-Hernández ML, Rivera-Armenta JL, Páramo-García U. Synthesis of high cis-1,4-BR with neodymium for the manufacture of tires. Int J Polym Sci. 2016;2016:1-7.

MORDE, V., SETTY, V. A., XGBoost Algorithm: Long May She Reign!; Towards Data Science, 2019. Disponível em <<https://towardsdatascience.com/https-medium-com-vishalmorde-xgboost-algorithm-long-she-may-rein-edd9f99be63d>>

Morton M. Rubber Technology. Akron, OH: Springer Netherlands; 1981.

NIST, 2011. “NIST Chemistry WebBook”. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=1%2C3+butadiene&Units=SI#Notes>>

NUNES, D. S. S.; COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2005, 15, p. 296.

Nuyken O. Neodymium Based Ziegler Catalysts: Fundamental Chemistry. Heidelberg, Germany: Springer; 2006.

Odian G. Principles of Polymerization. New Jersey: John Wiley & Sons; 2004.

Ogunnaiké, B. A., Ray, W. H. (1994). Process Dynamics, Modeling, and Control. New York: Oxford University Press.

OICA, 2021. “International Organization of Motor Vehicle Manufacturers”. Disponível em: <https://www.oica.net/category/production-statistics/2020-statistics/>

P. E. Hurley, "History of Natural Rubber," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 15, nº 7, pp. 1279-1287, 1981.

P. J. Flory, *J Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1877

P. J. Flory, *J Am. Chem. Soc.* 1937, 59, 241

PARK, J. H. et al. Butadiene Polymerization Catalyzed by tri(aryloxo)aluminium Adduct of Cobalt Acetate. *Bull. Korean Chem. Soc.*, [s. l.], 2012.

PIRES, N. M. T., SIMÕES, A. L. C., SOARES, B. G., et al., 2014a, "Avaliação das razões molares Cl:Nd e Al:Nd na polimerização de 1,3-butadieno com o sistema catalítico versatato de neodímio/hidreto de di-isobutilalumínio/cloreto de t-butila", *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 24, n. 3, pp. 314–323. ISSN: 1678-5169. doi: 10.4322/polimeros.2014.018.

PIRES, Neusa M. T.; COUTINHO, Fernanda M. B.; COSTA, Marcos A. S. Synthesis and characterization of high cis-polybutadiene: Influence of monomer concentration and reaction temperature. *European Polymer Journal*, [s. l.], v. 40, n. 11, p. 2599–2603, 2004. b.

Pokasermsong P, Praserttham P. Comparison of activity of Ziegler-Natta catalysts prepared by recrystallization and chemical reaction methods towards polymerization of ethylene. *Chem Eng J.* 2009;13:57-64

PORRI, L.; GIARRUSSO, A.; RICCI, G. Recent Views on the Mechanism of Diolefin Polymerization with Transition Metal Initiator Systems. *Prog. Polymer Science*, [s. l.], 1991.

ProB A, Marquardt P, Reichert K-H, Nentwig W, Knauf T. Modelling the polymerization of 1,3-butadiene in solution with a neodymium catalyst. *Angew Makromol Chem.* 1993;211:89-101

Qiu, Y., Zhou, J., Khandelwal, M., Yang, H., Yang, P., & Li, C. (2021). Performance evaluation of hybrid WOA-XGBoost, GWO-XGBoost and BO-XGBoost models to predict blast-induced ground vibration. *Engineering with Computers*. doi:10.1007/s00366-021-01393-9

RICCI, G.; BOSISIO, C.; PORRI, L. Polymerization of 1,3-butadiene, 4-methyl-1,3- pentadiene and Styrene with catalyst systems based on bis-cyclopentadienyl derivatives of titanium. *Macromol. Rapid Commun.*, [s. l.], 1996.

ROBERTS, E. A., 1952, "The Rubber Industry (A History of american Achievement)", *The Analysts Journal*, v. 8, n. 2, pp. 77–81.

SIMON, L. C., SOARES, J. B. P., 2002, "Polyethylene Made with Combinations of Single-Site-Type Catalysts: Monte Carlo Simulation of Long-

Chain Branch Formation”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, pp. 222–232.

Soares J B P 2014 The use of instantaneous distributions in polymerization reaction engineering *Macromolecular Reaction Engineering* 8 235–59

SUN, H., WRISTERS, J., 2000, “Butadiene”, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, v. 4, n. 8, pp. 365–392.

TAKEUCHI, M.; SHIONO, T.; SOGA, K. Polymerization of 1,3-butadiene with the catalyst system composed of a cobalt compound and methylaluminumoxane. *Polymer International*, [s. l.], 1992.

USMANOV, T. S., MAKSYUTOVA, E. R., SPIVAK, S. I., 2002, “Mathematical modeling of butadiene polymerization over lanthanide-containing catalysts”, *Doklady Physical Chemistry*, v. 387, n. 4-6, pp. 331–334. ISSN: 00125016. doi: 10.1023/A:1021711032531.

Vichitlimaporn C, S. Anantawaraskul, J. B. P. Soares, Molecular Weight Distribution of Ethylene/1-Olefin Copolymers: Generalized Bimodality Criterion, *Macromol. Theory Simul.* 2017, (26), 1600060.

WHITE, W. C., 2007, “Butadiene production process overview”, *Chemico-Biological Interactions*, v. 166, n. 1-3, pp. 10–14.

WOO, T. K., MARGL, P. M., ZIEGLER, T., et al., 1997, “Static and ab Initio Molecular Dynamics Study of the Titanium (IV) -Constrained Geometry Catalyst”, *Organometallics*, v. 16, pp. 3454–3468.

Xu H, Zhou J, Asteris PG, Jahed Armaghani D, Tahir MM (2019) Supervised machine learning techniques to the prediction of tunnel boring machine penetration rate. *Appl Sci* 9(18):3715

Zhang W, Zhang R, Wu C, Goh AT, Wang L (2020) Assessment of basal heave stability for braced excavations in anisotropic clay using extreme gradient boosting and random forest regression. *Undergr Sp.* <https://doi.org/10.1016/j.undsp.2020.03.001>

Zohuri GH, Mohebat R, Ahmadjo S, Jam Jah R. Low Cis polymerization of butadiene using $TiCl_4$ and bisupported with $SiO_2/MgCl_2$ (Ethoxide type)/ $TiCl_4$ catalysts. *Rubber Chem Technol.* 2004;77(4):736-744.