



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**

**ESCOLA DE ENGENHARIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**

**QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Otimização do Processo de Fabricação de Borracha  
Termoplástica para Controle do Auto-acoplamento**

*José Martins Palha Júnior*

Recife – PE

Outubro de 2003

José Martins Palha Júnior

**Otimização do Processo de Fabricação de Borracha  
Termoplástica para Controle do Auto-acoplamento**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Pernambuco


Área de concentração:


Orientadores:


Prof<sup>ª</sup>. Dra Yêda Medeiros B. de Almeida


Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria Fernanda Pimentel

Tese de Mestrado defendida e aprovada em 06 de novembro de 2003 pela banca Examinadora constituída pelos professores doutores:

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Yêda Medeiros B. de Almeida  
Orientadora - Departamento de Engenharia Química - UFPE

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Fernanda Pimentel  
Orientadora - Departamento de Engenharia Química - UFPE

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Teresa Cristina Bezerra Saldanha  
Avaliador - Departamento de Química - UFPB

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria Alice de Gomes de Andrade Lima  
Avaliador - Departamento de Engenharia Química - UFPE

À minha esposa **Angeles** e aos meus  
filhos, **André, Rachel e Armando.**

## AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras professoras Dra Yêda Medeiros B. de Almeida e Dra. Maria Fernanda Pimentel pela compreensão, incentivo e apoio durante a realização deste trabalho.

À chefia do Departamento de Engenharia Química, na pessoa da Profa. Dra. Maria Alice Gomes de Andrade Lima, por permitir o uso das instalações e equipamentos.

À coordenação do Mestrado em Engenharia Química, na pessoa do Prof. Nelson de Lima Filho, pelo apoio no transcorrer do curso.

À Petroflex, na pessoa do gerente da planta do Cabo, engenheiro Marconi Emanuel Madruga, por permitir o estudo de Otimização do Processo de Fabricação da Borracha Termoplástica.

A todos os professores que fazem parte do Programa de Mestrado em Engenharia Química pela forma precisa e atenciosa com que transmitiram seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. César Abreu pelo incentivo na participação no Programa de Mestrado em Engenharia Química.

À equipe do laboratório da Petroflex, ao engenheiro Marivan Costa Gadelha, ao supervisor técnico Ismar Sobreira de Carvalho e aos analistas Elias Correia Nunes, Fernando Vasconcelos Figueiredo, Francisco Barros Viera, Jeferson Lopes dos Santos, José Gersino Queiroz, José Valdiniz e Maria Valeria Chagas que viabilizaram as análises necessárias a este estudo.

À equipe de produção da Petroflex, aos engenheiros Paulo Estevão de Oliveira e Mário Aguiar e aos operadores Antônio Cavalcante da Silva, César Nascimento, Dilson Felix do Nascimento, Gilson Castro, João Correia, José Noé Barbosa, Juarez José de França e Olavo Timóteo de Alencar pela inestimável ajuda na realização dos experimentos de campo.

Aos químicos José Edson da Silva e Arnóbio Caneca, estudantes de pós-graduação do Laboratório de Engenharia Ambiental, pela inestimável colaboração.

Aos colegas do mestrado Andreia Sá, Fernando Britto, Luciano André Vieira, Gilsejania Raimundo, Francisco Dutra e demais colegas pelo companheirismo durante todas as fases do mestrado.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b>	III
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	IV
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	V
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b>	1
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	6
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b>	23
<b>3.1. Matérias primas</b>	23
<b>3.2. Preparação das matérias primas</b>	26
3.2.1. Butadieno	26
3.2.2. Estireno.	27
3.2.3. N-butil Lítio	27
3.2.4. Ciclohexano	27
3.2.5. Tetrahidrofurano (THF)	28
3.2.6. Terminador	28
3.3. Produção do polímero	28
3.3.1. Reator	30
<b>3.4. Estocagem e homogeneização</b>	31
<b>3.5. Coagulação e recuperação do solvente</b>	31
<b>3.6. Secagem e embalagem</b>	31
<b>3.7. Polímero SBS linear</b>	32
<b>3.8. Métodos de análise</b>	33
3.8.1. Distribuição de massa molecular através de cromatografia líquida de permeação em gel	33
3.8.2. Teor de estireno	34
3.8.3. Determinação da concentração do butadieno 1,3	35
3.8.4. Determinação da concentração do estireno	35
3.8.5. Determinação da concentração do ciclohexano	35
3.8.6. Determinação da concentração do BHT	35
3.8.7. Determinação da concentração do THF	36
3.8.8. Determinação do teor de TBC	36
3.8.9. Determinação do teor de água dissolvida	36
<b>3.9. Planejamento Experimental</b>	37
3.9.1. Execução dos experimentos	38
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	41
<b>4. Execução dos experimentos</b>	41
<b>4.1. Influência das variáveis de processo na formação do polímero de alto peso molecular</b>	44
<b>4.2. Influência das variáveis de processo na temperatura final de reação</b>	49
<b>4.3. Influência das variáveis de processo na produtividade do reator (<math>P_V</math>)</b>	52

<b>4.4.</b>	<b>Evoluindo na redução da formação do polímero de alto peso molecular</b>	<b>56</b>
4.4.1.	Influência dos novos níveis das variáveis do processo na formação do polímero de alto peso molecular	58
4.4.2.	Influência dos novos níveis das variáveis do processo na temperatura final de reação	59
4.4.3.	Influência dos novos níveis das variáveis do processo na produtividade	60
<b>CAPÍTULO 5 –</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>63</b>
<b>CAPÍTULO 6 –</b>	<b>SUGESTÕES</b>	<b>64</b>
<b>CAPÍTULO 7 –</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>65</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Principais produtores mundiais de borracha sintética dos tipos SBR e BR em 1993. Capacidade em mil toneladas/ano	2
Tabela 1.2 – Principais tipos de aplicações para os produtos fabricados pela Petroflex	3
Tabela 2.1 – Variação do grau de dissociação dos iniciadores organometálicos com base no lítio em diversos solventes	12
Tabela 3.1 – Especificação resumida e propriedades físico-químicas do 1,3 butadieno	23
Tabela 3.2 – Especificação resumida e propriedades físico-químicas do estireno	24
Tabela 3.3 – Especificação resumida e propriedades físico-químicas do n-butil lítio	24
Tabela 3.4 – Especificação resumida e propriedades físico-químicas do ciclohexano	25
Tabela 3.5 – Especificação resumida e propriedades físico-químicas do THF	25
Tabela 3.6 – Especificação resumida e propriedades físico-químicas do BHT	26
Tabela 3.7 – Características químicas do polímero SBS linear	32
Tabela 3.8 – Características físicas do polímero SBS linear	33
Tabela 3.1 – Valores dos níveis selecionados para os fatores	40
Tabela 3.2 – Matriz de planejamento com as variáveis codificadas, para a primeira série de experimentos	40
Tabela 3.3 – Matriz de planejamento com as variáveis codificadas, para a segunda série de experimentos	40
Tabela 4.1 – Resultados das bateladas com as variáveis codificadas	44
Tabela 4.2 – Resultado da análise dos dados da tabela 4.1 para <b>Área %</b> .	45
Tabela 4.3 – Variação das velocidades da reação de termólise do poliestireno com a temperatura (razão molar THF/Li = 0,5)	48
Tabela 4.4 – Resultado da análise da tabela 4.1 para a temperatura final da reação ( $T_F$ )	50
Tabela 4.5 – Resultado da análise da tabela 4.1 para a produtividade do reator ( $P_V$ )	53
Tabela 4.6 – Resultados das novas bateladas reduzindo o tempo de terminação. As variáveis são apresentadas codificadas	57
Tabela 4.7 – Resultado da análise da tabela 4.6 para a <b>Área</b>	58
Tabela 4.8 – Resultado da análise da tabela 4.6 para a $T_F$	59
Tabela 4.9 – Resultado da análise da tabela 4.6 para a $P_V$	60



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura dos copolímeros bloqueados do tipo S-B-S e S-I-S onde se observam o polibutadieno e os domínios de poliestireno (HOLDEN & LEGGE, 1987)	9
Figura 2.2 - Tipos de polímeros bloqueados, (a) polímero linear e (b) polímero ramificado	10
Figura 2.3 - Cromatograma de borracha termoplástica obtido por GPC (cromatografia líquida de permeação em gel)	17
Figura 2.4 - Mecanismos de termólise com formação de um polidieno (2) e politrienillítio (5) (VIOLA <i>et al.</i> , 1996)	18
Figura 2.5 - Mecanismos de termólise, proposto para o polibutadieno (VIOLA <i>et al.</i> , 1996)	19
Figura 3.1 - Desenho esquemático do reator de polimerização em batelada	30
Figura 3.2 - Curva de GPC de uma amostra de borracha termoplástica	34
Figura 3.2 - Detalhe da uma malha de controle em cascata para os reatores de batelada	37
Figura 4.1 - Gráfico típico da temperatura em função do tempo gasto em uma batelada no período anterior ao início dos experimentos	43
Figura 4.2 - Diagrama $T_I$ (Temperatura inicial) e $t_T$ (Tempo de terminação). Os valores que se encontram nos vértices do quadrado são as médias dos valores da resposta <b>Área</b>	47
Figura 4.3 - Superfície de resposta para <b>Área</b> mantendo-se $T_I$ no nível zero	49
Figura 4.4 - Superfície de resposta para <b>Área</b> mantendo-se $ST$ no nível zero	49
Figura 4.5 - Superfície de resposta para a temperatura final do processo	51
Figura 4.6 - Superfície de resposta para a produtividade do reator ( $P_V$ ) mantendo $t_T$ no nível zero	54
Figura 4.7 - Superfície de resposta para a produtividade do reator ( $P_V$ ) mantendo $ST$ no nível zero	54
Figura 4.8 - Diagrama $T_I$ (Temperatura inicial) e $t_T$ (Tempo de terminação) para a produtividade do reator	55
Figura 4.9 - Cubo representando as respostas para a produtividade do reator. Os valores que se encontram nos vértices são as médias das respostas. Os valores entre os vértices são os efeitos para cada situação	62

## LISTA DE ABREVIATURAS

BHT	=	Hidroxitolueno butilado.
BR	=	<i>Butadiene rubber</i>
DIC	=	Detetor de ionização de chama.
ESBR	=	<i>Emulsion styrene butadiene rubber.</i>
Et <sub>2</sub> O	=	Dietil eter.
EVOP	-	<i>Evolutionary operation</i>
GPC	=	<i>Gel permeation chromatography</i>
IISRP	=	<i>International institute of synthetic rubber producers, Inc.</i>
PAPM	=	Polímero de alto peso molecular.
RSM	=	<i>Response Surface Methodology</i>
SBR	=	<i>Styrene butadiene rubber.</i>
SBS	=	<i>Styrene butadiene styrene.</i>
SDCD	=	Sistema Digital de Controle Distribuído.
SIS	=	<i>Styrene isoprene styrene.</i>
SiCl <sub>4</sub>	=	Tetracloroeto de silício
SSBR	=	<i>Solution styrene butadiene rubber.</i>
TBC	=	p-Terc-butilcatecol.
TIC	=	<i>Temperature indicator and controller.</i>
THF	=	Tetrahidrofurano.
TMEDA	=	Trimetiletilenodiamina.
TR	=	Borracha termoplástica ( <i>thermoplastic rubber</i> ).
TT	=	<i>Temperature transmitter.</i>
TV	=	<i>Temperature valve.</i>

## Resumo

A borracha tornou-se, ao longo dos últimos dois séculos, uma das mais importantes matérias primas utilizadas industrialmente. Seu emprego tem crescido em qualidade e diversidade, principalmente a partir da descoberta do processo de vulcanização por Charles Goodyear (1838) e da introdução dos elastômeros sintéticos que vieram substituir a borracha natural em diversas aplicações. O conjunto de características que os diferentes tipos de borracha apresentam hoje, criaram um mercado diversificado que se estende desde a fabricação de pneus a aplicações em peças cirúrgicas passando por equipamentos industriais como correias transportadoras e de transmissão, absorvedores de impacto, solas de calçados, entre outros. A produção mundial de borracha no ano de 2002 foi de  $15 \times 10^6$  toneladas, incluindo nesse total  $7,9 \times 10^6$  toneladas de sintética. A expectativa de produção mundial para o ano de 2006 é de  $17 \times 10^6$  toneladas, das quais  $9 \times 10^6$  toneladas serão de elastômeros sintéticos. Isso significa, um crescimento mundial médio de 3% ao ano entre 2002 e 2006. Dentre os elastômeros sintéticos, um dos que apresentam melhor previsão de crescimento é a borracha termoplástica. Esse polímero tem uma expectativa de crescimento mundial de 3,3% ao ano, passando da produção de  $1,4 \times 10^6$  toneladas em 2001 para  $1,6 \times 10^6$  toneladas no ano de 2006. As previsões são ainda melhores no mercado da América Latina, onde se espera um crescimento de 4,9% ao ano. Dentre as aplicações desse tipo de polímero, uma das que apresentam maior expectativa de crescimento é a de modificação de asfalto, tanto para pavimentação quanto para impermeabilização de lajes de concreto. Procurando atender esse mercado, a equipe de assistência técnica da PETROFLEX, verificou a necessidade de controlar com maior precisão a viscosidade da solução do TR (*thermoplastic rubber*) no asfalto. Foi observado que existia uma relação entre a variação da viscosidade da solução do produto e a presença de pequena quantidade de polímero de alto peso molecular (PAPM) no mesmo, embora o peso molecular médio estivesse dentro da especificação. O presente trabalho teve como finalidade identificar quais as variáveis do processo eram mais importantes para o controle e redução da quantidade PAPM e a partir desse conhecimento, estabelecer as condições operacionais ótimas para a manutenção dessa característica. Para isso, realizaram-se vários experimentos, utilizando-se a técnica do planejamento fatorial. Após a conclusão desse trabalho, o produto que inicialmente apresentava um teor médio de 5% do PAPM, teve o teor reduzido para 2,9% em média. Ao mesmo tempo, a produtividade média da reação, que inicialmente era de 9,8 kg/minuto, atingiu o valor de 21,3 kg/minuto. Logo a metodologia utilizada permitiu atingir os objetivos desejados de qualidade do produto final e permitiu elevar a produtividade dos reatores industriais em 116%.

## Abstract

The rubber became, in the last two centuries, one of the most important raw materials used at the industry. Its uses have increased in quality and diversity, since the vulcanization process developed by Charles Goodyear (1838) and the introduction of synthetic elastomer which substituted natural rubber in several applications. The collection of features inherent to the different types of rubber that are available now created a diversified market that comes from tire to surgical pieces, passing through industrial equipment, like transport and transmission belt, impact absorbers, footwear sole and others. In 2002, the rubber worlds production was  $15 \times 10^6$  Tons, which  $7,9 \times 10^6$  Tons were synthetic. The worlds production expectation for 2006 is close to  $17 \times 10^6$  Tons, which  $9 \times 10^6$  Tons are synthetic elastomer. It results on world rise of 3% per year between 2002 and 2006. Among the synthetic elastomer, the thermoplastic rubber have one of the best predictions of growth. This polymer have an world's growth expectation of 3,3% per year, exceeding the 2001 production in  $1,4 \times 10^6$  Tons to  $1,6 \times 10^6$  Tons in 2006. The predictions for Latin America are even better, it's expected to reach 4,9% per year. Among the applications of this kind of polymer, the one who has the better expectation of growth is the asphalt modifications, not just as road surface but as concrete flagstone impermeability also. Trying to grant this market, the necessity to control viscosity of TR (Thermoplastic Rubber) solution in asphalt were verified by PETROFLEX technical team. A relation between the variation of viscosity at the solution and a small quantity of High Molecular Weight Polymer (PAPM) were noticed. The present thesis had the objective to identify which variable of the process were important to control and reduction of PAPM quantity, and after establish the best operational conditions to the characteristic maintenance. With this purpose, several experiments were realized, using the factorial design technique. After the Thesis's conclusion, the product which had initially 5% of PAPM, presented 2,9% reduced tenor. At the same time, the reaction average productivity, which initially was 9,8 Kg of polymer per minute, reached 21,3 Kg/minute. This way the methodology used allowed to reach the desired objectives of quality at the final product and allowed ,also, to rise the productivity of reactors in 116%.