

Efeito do Envelhecimento de Catalisadores Ziegler-Natta à Base de Neodímio sobre a Polimerização de 2-metil, 1,3-butadieno

André Luiz Carneiro Simões, Neusa Maria Tocchetto Pires, Marco Antônio Pereira Dias
Petroflex Indústria & Comércio (atual Lanxess), Rio de Janeiro, RJ

Fernanda Margarida Barbosa Coutinho[†], Marcos Antonio da Silva Costa
Instituto de Química, UERJ

Resumo: O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do tempo de envelhecimento natural do sistema catalítico versatato de neodímio/hidreto de di-isobutilalumínio/cloreto de t-butila sobre a polimerização de 2-metil, 1,3-butadieno (isopreno). Foram avaliadas a atividade catalítica e conversão, além da massa molar, distribuição de massa molar e microestrutura dos polímeros. Foi objetivo estudar também as características micro e macroestruturais do poli-1,4-cis-isopreno ao longo da polimerização. Os catalisadores envelhecidos apresentaram tempos mais curtos ao longo da polimerização e uma conversão mais alta em relação ao catalisador não envelhecido. Estes resultados em conjunto com a menor atividade catalítica nos catalisadores envelhecidos sugerem a provável desativação de alguns sítios ativos mais sensíveis. Não foi observada influência do envelhecimento do catalisador sobre a microestrutura do polímero. Houve também aumento da massa molar e estreitamento na polidispersão conforme o aumento da conversão.

Palavras-chave: Neodímio, catalisador, isopreno, polimerização, envelhecimento.

Effect of Aging Time of Ziegler-Natta Catalysts Based on Neodimium for 2-methyl, 1,3-butadiene Polymerization

Abstract: The goal of this work was to study the aging effects of the catalytic system neodymium versatate/diisobutylaluminium hydride/t-butyl chloride on 2-methyl, 1,3-butadiene (isoprene) polymerization. The catalytic activity, conversion and polymer characteristics (molar mass, molar mass distribution and microstructure) were evaluated. The macro and microstructural characteristics of poly-1,4-cis-isoprene along the polymerization were also studied. The aged catalysts have shorter times along the polymerization and a higher conversion than the non-aged catalyst. Together with the lower catalytic activity for aged catalysts, these results point to possible disabling of the most sensitive active sites. Aging of the catalyst did not affect the polymer microstructure. As the conversion progressed, the molar mass increased with a narrowing in the molecular weight distribution.

Keywords: Neodymium, catalyst, isoprene, polymerization, aging.

Introdução

A borracha natural é gerada por biogênese e é obtida através da extração do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*), apresenta estrutura estereorregular com suas unidades repetitivas em configuração 1,4-cis denominada 1,4-cis-poli-isopreno^[1]. Devido a sua estrutura molecular, a borracha natural apresenta, quando adequadamente processada, boa resistência mecânica, alta elasticidade e baixa deformação permanente. Essas propriedades dão margem a diversos tipos de aplicações como: fabricação de pneus, espumas, mangueiras, luvas, gaxetas etc^[2,3]. Porém, como esse produto é de origem natural, a busca de um contra-tipo sintético vem sendo estudado desde o início da segunda grande guerra.

Uma vez que o principal componente da borracha natural é o 1,4-cis-poli-isopreno, catalisadores para converter isopreno estereoespecificamente em polímeros sem contaminação com 1,4-trans-poli-isopreno e 1,2-poli-isopreno têm sido muito estudados^[4]. As várias

pesquisas realizadas para aumentar o teor de unidades repetitivas 1,4-cis através de sistemas Ziegler-Natta levaram à descoberta de uma nova classe de catalisadores contendo, como principal componente, um haleto ou composto orgânico, de um metal de transição do bloco-f da tabela periódica, especialmente neodímio (Nd)^[5-10]. Um outro objetivo destas pesquisas tem sido a procura por sistemas catalíticos capazes de produzir polímeros com massas moleculares menores e polidispersão mais estreitas^[11]. Sistemas catalíticos à base de neodímio dão origem a polímeros que se diferenciam quanto ao aspecto óptico, estrutura, propriedades e tipo de aplicação^[12]. Entretanto, para esse tipo de polimerização, persistem alguns problemas, uma vez que na polimerização com catalisadores de terras raras não são fáceis de mudar a estereoespecificidade do catalisador de modo a alterar a estereorregularidade dos polímeros obtidos, tanto para alto 1, 4-cis ou alto 1,4-trans^[13]. Outro desafio é a

Autor para correspondência: André Luiz Carneiro Simões, Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: andre.simoies@ucp.br

[†]in memoriam

dificuldade na obtenção de um polímero de baixa massa molecular ou uma estreita faixa de distribuição de massa molecular^[14]. Pelo processo de polimerização via catálise Ziegler-Natta (coordenação) consegue-se obter polímeros de isopreno com alta estereoregularidade, atingindo teores de unidades 1,4-*cis* de cerca de 97%. Em trabalho anterior^[15], foi relatado um estudo sobre o efeito da temperatura, do tipo de alquilalumínio e da concentração de catalisador na polimerização de isopreno com sistema catalítico à base de neodímio idêntico ao usado para a polimerização de butadieno^[16]. Foi observado que o aumento da razão molar [Al]/[Nd] acarretou uma diminuição da massa molar e das viscosidades Mooney. Os teores de unidades repetitivas 1,4-*cis* do poli-isopreno não sofreram alterações significativas quando são utilizadas razões elevadas de alquilalumínio ou quando se utilizam diferentes aluminocompostos (hidreto de diisobutilalumínio - DIBAH e tri-isobutilalumínio - TIBA). Além disso, foi observado também que a temperatura de polimerização e a concentração de catalisador, para o sistema ternário Al/Nd/Cl utilizado, exerceram influência significativa na conversão, bem como nas propriedades do polímero obtido^[15].

O tempo de envelhecimento do catalisador é outro parâmetro importante no perfil da polimerização. Para a polimerização de butadieno com sistemas catalíticos à base de neodímio, alguns estudos detalhados já foram realizados^[16,17]. Entretanto, para a polimerização de isopreno, raros estudos foram encontrados na literatura^[18]. De acordo com Porri et al.^[18] as atividades dos catalisadores preparados *in situ* são mais baixas do que as dos pré-formados, em um mesmo tempo de polimerização e em uma mesma temperatura. O catalisador pré-formado, mesmo em temperatura mais baixa, apresenta uma atividade muito maior do que o preparado *in situ*. Além disso, não foi encontrado na literatura nenhum estudo sobre a variação da massa molar e da microestrutura do poli-isopreno ao longo da polimerização. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito do tempo de envelhecimento natural do catalisador sobre a conversão e atividade catalítica além da macro e microestrutura do polímero. Foi também objetivo estudar as características micro e macroestruturais do poli-1,4-*cis*-isopreno ao longo da polimerização.

Materiais e Métodos

Reagentes

Foram utilizados hidreto de di-isobutilalumínio, DIBAH (Akzo-Nobel), versatato de neodímio (Rhodia) e cloreto de *t*-butila (Sigma-Aldrich) em solução em hexano seco. O antioxidante, fosfito de trionilfenila (TNPP) e os terminadores, Irganox 1076 e 3,5-di-*t*-butil-4- hidroxitolueno (BHT) foram utilizados na forma de soluções em hexano a 10 e 50%, respectivamente.

Síntese de catalisador

Os componentes do catalisador, DIBAH, versatato de neodímio e cloreto de *t*-butila foram adicionados, nesta ordem, em forma de solução em hexano, em garrafas de

vidro comum de 250 mL, previamente secas em estufas a 120 °C e inertizadas com nitrogênio. Foram empregadas as seguintes condições: razões Al/Nd = 15 e Cl/Nd = 3. Para a transferência dos reagentes foram utilizadas seringas de vidro previamente secas e inertizadas. Os três componentes do catalisador foram adicionados à garrafa já fechada, através de septo de borracha, sob agitação magnética. A massa de cada componente do catalisador foi obtida por diferença de peso, e o catalisador mantido a 8,5 °C, durante todo o período de preparo. Após o término, o catalisador pronto foi mantido sob agitação por mais 1h e envelhecido, sob repouso, a 8,5 °C para sua utilização na polimerização do 2-metil-1,3-butadieno. Após a síntese do catalisador, o mesmo foi utilizado como o tempo de 0 (zero) dias de envelhecimento. Em seguida foi guardado novamente sob repouso pelos períodos de envelhecimento de 5, 10, 15, 30, 45 e 95 dias. Para o estudo de acompanhamento da massa molecular foi utilizado um catalisador nas mesmas condições de síntese descritas acima, porém com 5 dias de envelhecimento.

Reação de polimerização

As polimerizações foram realizadas em uma Planta-Piloto contendo: 3 vasos de acúmulo em aço inox e 3 vasos de medição de vidro graduados, que podem ser agitados magneticamente e pressurizados até 10 kgf/cm²; colunas em aço inox contendo alumina; dois reatores Parr (7,57 L e 3,785 L, aproximadamente 2 e 1 gal de capacidade), com camisa de aquecimento e resfriamento (água e vapor) e agitação mecânica com selo magnético.

Os polímeros foram sintetizados em planta-piloto, utilizando um reator PAAR de 7,57 L em aço inox, onde os componentes foram adicionados na seguinte ordem: solução em hexano a 35% em peso de isopreno (Blend I), 80% do hexano, catalisador e os 20% restantes do hexano. O catalisador foi alimentado ao reator por intermédio de um cilindro de aço inox de 80 mL de capacidade, acoplado ao reator. Esse cilindro foi carregado com o catalisador, sob fluxo de nitrogênio, por intermédio de seringa. O catalisador contido no cilindro de 80 mL foi então adicionado ao reator, carregado pelo restante do solvente, após a massa reacional (Blend I mais solvente) atingir a temperatura definida para o início da reação. Todos os componentes foram adicionados ao reator por diferença de pressão. As reações foram conduzidas isotermicamente à 70 °C. A temperatura foi controlada através da admissão de uma mistura de vapor e água na camisa do reator. A polimerização foi acompanhada através da determinação do teor de sólidos durante todo o tempo estabelecido para a polimerização, e/ou após a reação ter atingido conversão total, ou ainda, após a estabilização da conversão. O cemento (polímero obtido pela reação de polimerização em solução) foi transferido para o segundo reator, de 3,785 L de capacidade, inertizado, já contendo o terminador, solução de BHT em hexano, a 50% em peso. A reação de terminação do polímero foi conduzida, sob agitação, a 60 °C, por pelo menos 20 minutos. Em seguida, o cemento foi estabilizado, utilizando-se uma solução de TNPP e Irganox 1076 em hexano, a 10% em peso de TNPP, sendo utilizada uma razão TNPP/Irganox 1076 igual a 1:2. Após o término

das etapas de terminação e estabilização do polímero, o cimento é descarregado para um recipiente para posterior coagulação. A coagulação foi realizada em um recipiente de aço inox, de 20 litros de capacidade, contendo água a 90 °C, mantida sob vigorosa agitação mecânica, por intermédio de um agitador pneumático com impelidor de alto cisalhamento. O cimento foi vertido lentamente no recipiente, sob intensa agitação. Terminada a coagulação, os grumos de borracha foram recolhidos com uma peneira, picados manualmente, pois esse polímero apresenta uma tendência alta em se aglomerar formando uma massa única de polímero, e em seguida são colocados em uma bandeja de aço inox perfurada. A borracha coagulada foi levada à estufa para eliminação da água retida nos grumos durante o processo de coagulação. A secagem foi realizada, na própria bandeja de aço perfurada, em estufa com circulação forçada de ar, a 60-65 °C, durante pelo menos 12 horas.

Caracterização dos polímeros

As massas molares médias (Mw e Mn) e a distribuição de massa molar (Mw/Mn) foram determinadas por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), a 30 °C, utilizando o cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Waters 600, equipado com injetor automático Waters 717 Autosampler, detector de índice de refração 2410 e colunas Styragel com limites de exclusão entre 50 e 106 Å. O eluente utilizado foi o tetra-hidrofurano (THF), sob fluxo de 1,0 mL/min. As massas molares dos poli-isoprenos foram determinadas usando uma curva de calibração construída com padrões de poliestireno monodisperso. As amostras foram injetadas automaticamente (1 mL/min) como soluções a 0,15% (m/v) em tetra-hidrofurano.

As viscosidades Mooney foram determinadas em viscosímetro MV2000 da Monsanto com rotor tipo ML à 100 °C. As amostras foram laminadas em misturador de cilindro aberto com abertura de 1,4 mm a 50 °C segundo a norma ASTM D 1646-00. Após a laminação as amostras foram resfriadas a 25 °C e analisadas. Durante a análise, a amostra é pré-aquecida a 100 °C, durante 1 minuto e a medição da viscosidade é feita em 4 minutos. A medida da viscosidade de uma borracha no viscosímetro de cisalhamento a disco (viscosímetro Mooney) é indicada pelo torque necessário para girar o rotor envolvido por uma amostra de borracha e fechado na cavidade de um molde, sob condições especificadas. Os valores de viscosidade são expressos em viscosidade Mooney.

A microestrutura dos poli-isoprenos foi determinada em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Spectrum One - Perkin-Elmer. Os filmes das amostras foram obtidos por vazamento de soluções de polímero em clorofórmio (2%) em célula de KBr. A proporção de unidades 1,4-*cis* e 3,4 foram determinadas por meio das bandas de absorção em 836 e 890 cm⁻¹, de acordo com as equações 1, 2 e 3, conforme descrito na literatura^[19].

$$1,4\text{-}cis(\%) = 100x \left(\frac{145x A_{836} - 1,95x A_{890}}{B} \right) \quad (1)$$

$$3,4(\%) = 100x \left(\frac{19,9x A_{890} - 1,79x A_{836}}{B} \right) \quad (2)$$

$$B = 145x(A_{836} - 1,95x A_{890}) + (19,9x A_{890} - 1,79x A_{836}) \quad (3)$$

Determinação da conversão da reação de polimerização

O tempo “zero” da reação é considerado o momento em que o catalisador é injetado à massa reacional. A partir desse momento é realizado um acompanhamento da conversão da reação através da análise da evolução dos sólidos totais com o tempo de reação. Para a realização desse ensaio, são coletadas amostras da massa reacional (cimento) em intervalos de tempo pré-determinados. Para algumas reações são retiradas amostras de 15 em 15 minutos, pois chegam no máximo a 60 minutos de reação, para reações mais longas, após a primeira hora são retiradas de 30 em 30 minutos. Para reações com tempos superiores de 2 horas são retirada amostras de 60 em 60 minutos. O sistema utilizado para coleta de sólidos consiste de uma seringa de vidro equipada com uma válvula BD em sua extremidade e um batente de metal segurando o êmbolo, cujo objetivo é evitar que o êmbolo da seringa seja expelido devido a pressão do reator. Para a coleta do cimento é realizada uma purga do sistema para evitar que seja coletada amostra com vestígios da coleta anterior.

As amostras retiradas do reator, por intermédio de seringa, são divididas em duas partes iguais e colocadas em cápsulas de alumínio taradas às quais se adiciona álcool etílico para desativar o sistema catalítico. As cápsulas são levadas à câmara equipada com lâmpadas de radiação infravermelha, e secas a peso constante. O teor de sólidos é dado pela Equação 4.

$$\text{Teor de Sólidos Totais}(\%) = (B - A)/(C - D) \times 100 \quad (4)$$

Onde: A = peso da cápsula vazia; B = peso da cápsula + resíduo; C = peso da seringa + a amostra e D = peso da seringa sem a alíquota.

Coleta de amostras para estudo da variação da massa molar e da microestrutura ao longo da polimerização

A coleta de amostras da massa reacional, para caracterização do polímero ao longo da reação, é realizada pelo sistema de purga do reator de polimerização em intervalos de tempo determinados. Na extremidade do alinhamento é acoplada uma conexão provida de uma agulha. Através dessa agulha o cimento é recolhido para dentro de tubos de vidro resistentes à pressão, previamente secos, resfriados sob fluxo de nitrogênio, selados com gaxeta de borracha e tampa metálica, sob pressão, contendo uma barra magnética em seu interior.

O terminador (BHT) é colocado em todos os tubos antes da amostragem. Após a coleta, os tubos são agitados manualmente para incorporação do terminador. O sistema antioxidante (TNPP/Irganox 1076) é então adicionado, por intermédio de seringa, e o tubo é novamente agitado.

Para cada amostragem, é feita uma coleta simultânea para determinação da conversão naquele tempo de

reação, segundo os procedimentos descritos acima para determinação da conversão.

Resultados e Discussão

A seguir são apresentados primeiramente os resultados do estudo envelhecimento natural do catalisador e, em seguida, o estudo da variação da massa molar e da microestrutura do poli-isopreno ao longo da polimerização.

Avaliação do envelhecimento natural do catalisador

O tempo de envelhecimento do catalisador é um parâmetro importante no perfil da polimerização. Durante todo o estudo o catalisador ficou estocado por um longo período de tempo para que fosse avaliada a influência do tempo de envelhecimento do catalisador nas propriedades micro e macroestruturais do poli-isopreno.

A Figura 1 mostra a influência do tempo de envelhecimento do catalisador na conversão da polimerização de isopreno. Pode ser visto que o catalisador não envelhecido apresentou tempos longos de polimerização e uma conversão final mais baixa em relação aos catalisadores envelhecidos. Apesar de apresentarem uma conversão mais alta e mais rápida, os polímeros obtidos com catalisadores envelhecidos por mais de 10 dias apresentaram valores de viscosidade Mooney mais elevados (Tabela 1).

Uma explicação para esse comportamento poderia estar relacionada com a existência de sítios ativos sensíveis

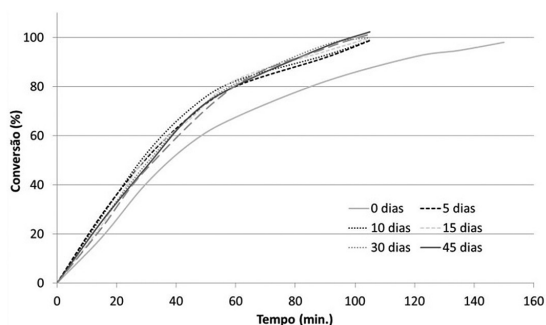


Figura 1. Influência do tempo de envelhecimento do catalisador na conversão da polimerização de isopreno. Sólidos Totais = 12,5%, mmol Nd/100g de isopreno = 0,26, Solvente = hexano, DIBAH, 70 °C.

Tabela 1. Influência do tempo de envelhecimento do catalisador na atividade catalítica e na viscosidade Mooney e teor de unidades 1,4-*cis* do poli-isopreno.

Tempo de envelhecimento (dias)	Atividade catalítica (kgKIsop/gNd.h)	Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄)	Teor de 1,4- <i>cis</i> (%)
0	1,9	43	96,4
5	2,8	44	95,9
10	2,8	50	96,4
15	2,4	54	95,9
30	2,5	58	96,0
45	2,5	71	95,6
95	2,2	71	95,9

que seriam desativados à medida que o catalisador fosse envelhecendo, diminuindo assim o número total de sítios ativos. A consequência seria a formação de cadeias com massas molares mais elevadas. Para verificar esta hipótese, a massa molar e a distribuição de massa molar foram determinadas por SEC. Conforme pode ser observado na Figura 2, o comportamento da massa molar com o tempo de envelhecimento do catalisador apresentou uma característica interessante, houve uma tendência ao aumento do valor da massa molar a partir de 10 a 20 dias de envelhecimento, tanto para o Mn, quanto para o Mw, sugerindo que quanto maior o tempo de envelhecimento maior será a massa molar. Isso pode ser atribuído a um caráter de desestabilização do catalisador em períodos muito longos de estocagem, causando um decréscimo no número de sítios ativos.

Quanto aos valores de polidispersão da massa molar nota-se uma tendência para aumento com o tempo de envelhecimento. Os valores obtidos acima do período de 15 dias de envelhecimento mostram uma tendência para estabilização na faixa de 2,5 a 3,0 (Figura 3).

A Tabela 1 mostra a influência do tempo de envelhecimento do catalisador na atividade catalítica e na viscosidade Mooney e teor de unidades 1,4-*cis* do poli-isopreno. Em relação à atividade catalítica, pode-se observar uma elevação na atividade nos primeiros 10 dias seguindo em um decaimento e estabilização no período de 15 a 45 dias e após um decaimento na atividade, indicando mais uma vez a existência de sítios ativos sensíveis que seriam

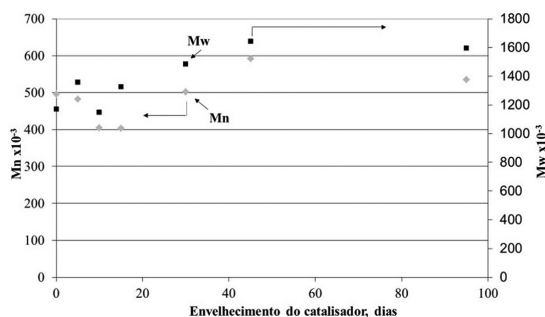


Figura 2. Influência do tempo de envelhecimento do catalisador sobre a massa molar do poli-isopreno. Sólidos Totais = 12,5%, mmol Nd/100g de isopreno = 0,26, Solvente = hexano, DIBAH, 70 °C.

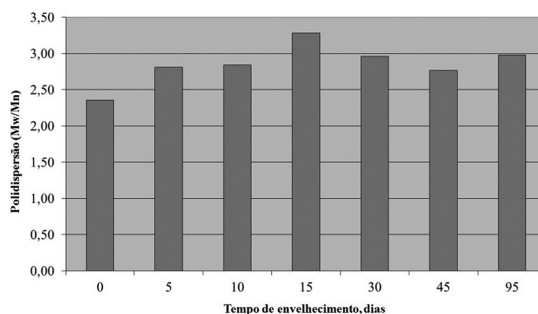


Figura 3. Influência do tempo de envelhecimento do catalisador na polidispersão do poli-isopreno. Sólidos Totais = 12,5%, mmol Nd/100g de isopreno = 0,26, Solvente = hexano, DIBAH, 70 °C.

desativados à medida que o catalisador envelhece, diminuindo assim o número total de sítios ativos, conforme explicado anteriormente.

Interessante observar também que o efeito do envelhecimento não influenciou na microestrutura do polímero, onde os resultados mostraram valores próximos em diferentes tempos de envelhecimento (Tabela 1).

Pode-se observar que a partir de 45 dias o tempo de envelhecimento não mais influenciou nos valores de viscosidade Mooney, porém esse comportamento não ocorreu da mesma maneira para as massas molares.

Estudo da variação da massa molar do poli-isopreno ao longo da polimerização

A Figura 4 mostra a evolução da massa molar do poli-isopreno com a evolução da conversão do monômero. Observa-se que para baixos tempos de polimerização, isto é, baixa conversão do monômero obtém-se uma curva de SEC polimodal. Com o decorrer do tempo de polimerização nota-se que a curva vai se deslocando para uma curva monomodal e a polidispersão vai se estreitando, evidenciando o aumento das massas molares e o estreitamento da polidispersão. A posição da faixa de alta massa molar se mantém constante, enquanto que a de baixa massa vai sendo deslocada para a região de massa molar mais alta.

Pode-se observar também que no decorrer da reação houve uma estabilização mais acentuada das

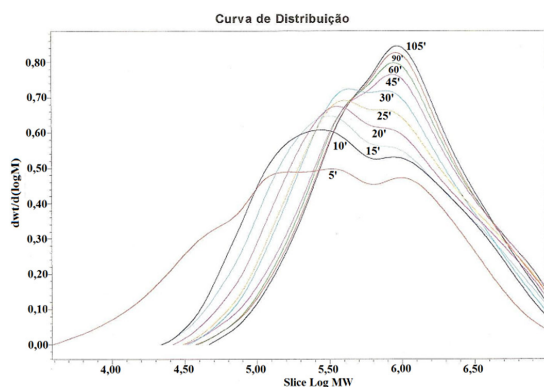


Figura 4. Evolução da massa molar do poli-isopreno com a evolução da conversão do monômero (tempo de envelhecimento = 5 min).

Tabela 2. Distribuição da massa molar do poli-isopreno com a evolução da conversão do monômero.

Tempo (min.)	Mn × 10 ⁻³	Mw × 10 ⁻³	Mw/Mn
5	92	801	8,6
10	224	1060	4,7
15	250	1142	4,6
20	296	1239	4,2
25	343	1316	3,8
30	357	1223	3,4
45	406	1426	3,5
60	448	1452	3,2
90	458	1443	3,2
105	487	1438	2,9

massas molares, em 45 minutos de reação (Figura 4). Nesse tempo de reação a conversão é quase total, não apresentando grandes ganhos de peso molecular com a conversão para tempos de reação superiores. Observa-se que ocorre um estreitamento da polidispersão com o aumento da conversão. Em altas conversões do monômero as curvas de massa molar são praticamente monomodais. Estes resultados estão de acordo com o que é relatado na literatura sobre a característica “quase viva” das reações de polimerização de dienos com catalisadores à base de neodímio^[16]. O aumento contínuo do peso molecular indica que a reação de propagação é mais favorecida do que a reação de transferência de cadeia, para estes sistemas.

A Tabela 2 mostra que a amplitude da polidispersão no início é bastante alta, porém decresce com o aumento da conversão, sugerindo que a diversidade de sítios ativos existente no início da reação foi reduzida, predominando os sítios responsáveis por polímeros de alto peso molecular, conforme observado também para o mesmo sistema catalítico empregado neste trabalho na polimerização de butadieno^[16].

Quanto a microestrutura do polímero não houve variação ao longo da polimerização e os valores ficaram todos próximos a 96% de unidades 1,4-*cis*.

Conclusões

Foi observado que os catalisadores envelhecidos apresentaram tempos mais curtos ao longo da polimerização e uma conversão mais alta em relação ao catalisador não envelhecido. Além disso, foi observado que catalisadores envelhecidos produziram polímeros com maior massa molar e viscosidade Mooney quando comparados com o catalisador não envelhecido. Estes resultados em conjunto com a menor atividade catalítica observada nos catalisadores envelhecidos sugerem a provável desativação de alguns sítios ativos mais sensíveis. Assim, foi observado que os tempos ótimos de envelhecimento foram na faixa de 10 e 20 dias. Não foi observada nenhuma influência do envelhecimento do catalisador sobre a microestrutura do polímero. Foi observado também um aumento da massa molar e um estreitamento na polidispersão conforme o aumento da conversão. Quanto a microestrutura, não houve alteração ao longo da polimerização, ficando os valores próximos a 96% de unidades 1,4-*cis*.

Referências Bibliográficas

- Mano, E. B. & Mendes, L. C. – “Introdução a Polímeros”, Edgar Blücher, São Paulo (1999).
- Lacson, J.; Kälin, T. & Yoneyama, M. – “Polyisoprene elastomers”, in: Chemical Economics Handbook: Elastomers, Menlo Park, SRI International (2005).
- Taniguchi, Y.; Dong, W.; Katsumata, T.; Shiotsuki, M. & Masuda, T. - Polym. Bull., **54**, p.173 (2005). <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-005-0379-0>
- Evans, W. J.; Giarikos, D. G. & Allen, N. T. – Macromolecules, **36**, p.4256 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ma034385s>

5. Migchels, P. – “Rubber Technology International” (1999).
6. Ferreira, C. N.; Mello, I. L. & Coutinho, F. M. B. – *Polímeros*, **19**, p.138 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000200011>
7. Rocha, T. C. J.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B. & Costa, M. A. S. – *Polímeros*, **15**, p.39 (2005).
8. Mello, I. L.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B. & Nunes, D.S.S. – *Polímeros*, **14**, p.235 (2004).
9. Fraga, L. A.; Tavares, M. I. B.; Coutinho, F. M. B.; Costa, M. A. S. & Santa-Maria, L. C. – *Polímeros*, **13**, p.229 (2003).
10. Silva, G. M.; Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Costa, M. A. S. & Junger, D. F. C. – *Polímeros*, **21**, p.311 (2011) <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000059>
11. Jin, Y.; Li, F.; Pei, F., Wang, F. & Sun, Y. – *Macromolecules*, **27**, p.4391 (1994).
12. Magovern, R. L.; Matsuishi, Y. – “Polyisoprene”, Menlo Park, Stanford Research Institute Process Economics Program (1971).
13. Fan, C.; Bai, C.; Cai, H.; Dai, Q.; Zhang, X. & Wang, F. – *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **48**, p.4768 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.24268>
14. Dimonie, M. - *Rev. Roum. Che.*, **49**, p.83 (1994).
15. Simões, A. L. C.; Pires, N. M. T.; Dolinsky, M. C. B.; Dias, M. A. P. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros*, **21**, p. 19 (2011) <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000014>
16. Pires, N. M. T. - “*Estudo de sistema catalítico à base de neodímio para a produção de polibutadieno alto-cis*”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2004).
17. Mello, I. L.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B. & Nunes, D. S. S. - *Polímeros*, **17**, p.62 (2007). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282007000100014>
18. Porri, L. & Ricci, G. - *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, p.231 (1993). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.19930660121>
19. Dong, W.; Endo, K. & Masuda, T. - *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, p.104 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200290062>

Enviado: 31/12/11

Reenviado: 24/02/12

Aceito: 02/04/12