

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Ziegler-  
Natta na Produção de Polietileno de Alta Densidade**

CARLOS RODOLFO WOLF

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Porto Alegre

2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Ziegler-Natta na Produção de Polietileno de Alta Densidade**

CARLOS RODOLFO WOLF

BACHAREL, LICENCIADO E MSc. EM QUÍMICA

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do DEMAT da Escola de Engenharia da UFRGS, Laboratório K 106 do Instituto de Química da UFRGS e Departamento de Desenvolvimento de Produto (DEPRO) da Ipiranga Petroquímica S.A., dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2004

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da Escola de Engenharia da UFRGS, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, aprovada em sua forma final, pelo Orientador, Co-orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, Escola de Engenharia da UFRGS

Co-orientador: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, Instituto de Química da UFRGS

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Dione Silva Corrêa, Curso de Química da ULBRA

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, Instituto de Química da UFRGS

Prof. Dr. César Liberato Petzhold, Instituto de Química da UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Nelson e Ligia, externo minha imensa gratidão pelo privilégio de poder ter tido acesso à educação. Tenho consciência de que esta opção fez com que vocês abdicassem de muitas coisas na vida e esta Tese é um limitado retorno de uma imensurável dádiva. À minha esposa Aline e às minhas filhas, Alexia e Eduarda, dedico este trabalho junto com o pedido de desculpas pela minha ausência. Fica a certeza de que com vocês venho aprendendo valores mais relevantes que a Química. Ao Dr. Kurz, ex-diretor técnico de Ipiranga Petroquímica, dedico esta Tese com os meus agradecimentos pela motivação e incentivo, os quais me fizeram mudar o tema do trabalho e me permitiram valorizar ainda mais a importância do conhecimento aplicado.

## AGRADECIMENTOS

A professora Madalena e ao professor João, agradeço a orientação, paciência e tolerância. Levo comigo o exemplo das suas posturas simples e profissional.

À Eduardo Tergolina, diretor comercial da Ipiranga Petroquímica, pela possibilidade de realizar este trabalho.

À Rosina Coimbra, agradeço o apoio técnico e humano, especialmente na fase final deste trabalho. Agradeço também pela contínua troca de idéias que me ajudaram a amadurecer e compreender a importância de valorizar o grupo acima do indivíduo. É exatamente neste sentido que me sinto um co-autor no desenvolvimento deste trabalho e não propriamente o autor desta Tese. Então, cumpre agradecer a equipe que participou no desenvolvimento do trabalho e que hoje constitui massa crítica em catálise: Fernando Franceschini, Lawrence Müller, Luciano Endres, Luciano Chagas, Milton Staudt, Rita Sarmiento, Tatiana Tavares e Cristóvão Lemos.

Faço um agradecimento especial aos amigos Fernando Franceschini, Flávio Barros e Simoni Meneghetti pela compreensão, apoio, amizade e receptividade nas várias oportunidades nas quais foi possível discutir e compreender melhor os tópicos de catálise.

À Kátia Bichinho e Gilvan Pires expresso minha gratidão pela ajuda no segmento analítico desta Tese.

À Elenita e à Dione, meus sinceros agradecimentos pela imensurável compreensão, apoio pessoal e profissional.

Agradeço também aos professores da banca por terem aceitado o convite para participar da defesa.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração comparativa das estruturas de PEBD, PEBDL e PEAD. ....	23
Figura 2: Produção de poliolefinas em 1995 e previsão para 2005. ....	24
Figura 3: Principais sistemas catalíticos à base de metais de transição para PE e PP. ....	25
Figura 4: Efeito eletrônico do $MgCl_2$ como suporte. ....	26
Figura 5: Estruturas propostas para o $Ti^{+3}$ suportado em $MgCl_2$ , mono (A) e bimolecular (B).....	28
Figura 6: Mecanismo geral da polimerização de olefinas.....	29
Figura 7: Representação do mecanismo monometálico.....	31
Figura 8: Representação do mecanismo bimetalico.....	31
Figura 9: Escalas do processo de polimerização por suspensão. ....	32
Figura 10: Modelos físicos de polimerização de olefinas: A) núcleo sólido, B) fluxo polimérico e C) múltiplos grãos. ....	34
Figura 11: Fluxogramas dos processos em suspensão de 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> geração para produção de PE.....	36
Figura 12: Variação da polidispersão do PEAD com o teor de OH do $Mg(OR)_2$ .....	38
Figura 13: Correlação entre catalisador, condições de processo, morfologia e propriedades do polímero. ....	44
Figura 14: Formação de partículas poliméricas na ausência (1) e na presença do monômero (2).....	45
Figura 15: Possíveis sítios ativos no catalisador Z-N relacionados à DMM do polímero. ....	46
Figura 16: Fluxograma do processo de polimerização por suspensão de PEAD com reatores em série. ....	48
Figura 17: Partículas formadas nos reatores em cascata e massa molar. ....	49
Figura 18: Sistema de preparação do catalisador em laboratório. ....	62
Figura 19: Espectro (A) e caminho do feixe de íons (B) na análise por RBS.....	73
Figura 20: Princípio ótico do acessório de DRIFTS.....	75
Figura 21: Representação do reator de bancada. ....	77
Figura 22: Fotografias do catalisador ZNT obtido em condições inadequadas (A) ou ótimas de reação (B).....	87
Figura 23: Formação de sítios titanoxano durante a têmpera do catalisador. ....	94
Figura 24: Região P1 do espectro de DRIFTS do estiramento –C-H do grupo titanato ( $TiO-CH_2CH_3$ ). ....	96
Figura 25: Região P2 do espectro de DRIFTS dos estiramentos do grupo titanoxano ( $Ti-O-Ti$ ).....	96

Figura 26: Região do espectro de DRIFTS do catalisador ZNT relativo ao estiramento –CO. ....	98
Figura 27: Micrografias de MEV dos catalisadores ZNT 1000X e 3000X (A) e ZNST 1000X (B). ....	100
Figura 28: Difrátogramas do catalisador ZNST (A) e do Mylar (B). ....	103
Figura 29: Curva cinética da polimerização de eteno com os diferentes sistemas catalíticos. ....	105
Figura 30: Influência do aumento da razão $H_2/C_2$ na atividade catalítica dos sistemas catalíticos. ....	108
Figura 31: Influência do aumento da razão $H_2/C_2$ na polidispersão dos PEAD obtidos. ....	110
Figura 32: Influência do aumento da razão $H_2/C_2$ no Mw dos PEAD obtidos. ....	110
Figura 33: Influência do aumento da razão $H_2/C_2$ no MFR (190/5,0) dos PEAD obtidos. ....	111
Figura 34: Curvas de GPC e de deconvolução dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos em diferentes razões $H_2/C_2$ . ....	115
Figura 35: Curvas de GPC e de deconvolução dos PEAD obtidos sem (A) e com MTBE (B). ....	118
Figura 36: Formação de partículas de PEAD pelo modelo núcleo-superfície proposto com os sistemas catalíticos ZNT-TEA (Rota 1) e ZNT-IPRA (Rota 2). ....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Catalisadores à base de Ti para polimerização do etileno.....	37
Tabela 2: Correlação atividade catalítica, área superficial e fórmula do catalisador .....	41
Tabela 3: Catalisadores Z-N segundo tecnologia Hoechst .....	41
Tabela 4: Catalisadores Z-N da Hoechst na polimerização do etileno .....	42
Tabela 5: Produção de PE com catalisadores Z-N em função dos processos industriais.....	47
Tabela 6: Variação das propriedades do PEAD em função da densidade, massa molar e DMM.....	54
Tabela 7: Aplicação das resinas de PEAD com diferentes especificações .....	55
Tabela 8: Reagentes e compostos usados na preparação dos catalisadores e polímeros.....	57
Tabela 9: Reagentes usados na análise de catalisadores e polímeros .....	59
Tabela 10: Sinopse da preparação dos catalisadores .....	61
Tabela 11: Condições de análise de grupamentos etóxi por CG.....	69
Tabela 12: Métodos complementares de análise de polímeros.....	83
Tabela 13: Atividade catalítica dos catalisadores em função do tempo e da temperatura de têmpera.....	88
Tabela 14: Composição química dos catalisadores ZNST e ZNT .....	90
Tabela 15: Composição química de ZNST e ZNT por RBS e XPS .....	91
Tabela 16: Energia de ligação e FWHM do Ti nos catalisadores ZNST e ZNT.....	92
Tabela 17: Principais tipos de sítios de Ti nos catalisadores com e sem têmpera .....	93
Tabela 18: Efeito do tratamento térmico nas áreas P1 e P2 do espectro de DRIFTS dos catalisadores .....	97
Tabela 19: Efeito da atmosfera nas áreas P1 e P2 do espectro de DRIFTS dos catalisadores .....	97
Tabela 20: Diâmetro médio de partícula estimado para os catalisadores ZNST e ZNT .....	101
Tabela 21: Área superficial, volume e diâmetro de poro dos catalisadores ZNST e ZNT .....	101
Tabela 22: Influência da temperatura de polimerização no desempenho do catalisador ZNT .....	106
Tabela 23: Influência da pressão de H <sub>2</sub> na atividade catalítica e nas propriedades do PEAD .....	108
Tabela 24: Mn e % das frações de PEAD obtidos com os sistemas catalíticos (razão H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> de 0,1).....	114
Tabela 25: Mn e % das frações de PEAD obtidos com os sistemas catalíticos (razão H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> de 0,2).....	114
Tabela 26: Mn e % das frações de PEAD obtidos com os sistemas catalíticos (razão H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> de 0,3).....	114

Tabela 27: Atividade do ZNT-TEA e propriedades do PEAD em polimerizações com e sem contaminantes ...	117
Tabela 28: Mn e % das frações de PEAD obtidos por deconvolução das curvas de GPC dos PEAD obtidos ....	119
Tabela 29: Tempo de polimerização, MFR dos PEAD e atividade dos sistemas ZNT-TEA e ZNT-IPRA.....	121
Tabela 30: Propriedades dos PEAD obtidos com os catalisadores ZNST e ZNT.....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM: American Society for Testing and Materials

BE: binding energy

BET: método Brunauer, Emmet e Teller

BJH: método de Barret, Joyer e Halenda

C<sub>2</sub>: eteno

C<sub>4</sub>: buteno

CG: cromatografia gasosa

CV: coeficiente de variação

DMM: distribuição de massa molar

DRIFTS: Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho

DRX: difração de Raios X

DSC: differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)

EDTA: ácido etilenodiaminotetracético

EPM: borracha etileno-propileno

ESCR: environmental stress crack resistance (resistência ao tensofissuramento ambiental)

Et: grupamento etila

FRR: flow rate ratio (razão entre taxas de fluidez)

FTIR: Fourier transform infrared (infravermelho com transformada de Fourier)

FWHM: full width at half maximum intensity

GPC: gel permeation chromatography (cromatografia de permeação em gel)

H<sub>2</sub>: hidrogênio

HDT: Heat Distortion Temperature

ICI: Imperial Chemical Industries

IPRA: isoprenilalumínio

ISO: International Organization for Standardization

ISS: Ion Scattering Spectroscopy

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MFR: melt flow rate (taxa de fluidez)

MPE: polietileno metalocênico

Mn: massa molar numérica média

Mw/Mn: polidispersão

Mw: massa molar mássica média

Mz: massa molar Z média

PE: polietileno

PEAD: polietileno de alta densidade

PEBD: polietileno de baixa densidade

PEBDL: polietileno de baixa densidade linear

PEMD: polietileno de média densidade

PI: polydispersity index (polidispersão via teste reológico)

PInt: padrão interno

Pn: grau de polimerização

PP: polipropileno

RBS: espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

RCS: Refrigerated Cooling System

Tc: temperatura de cristalização

TEA: trietilalumínio

Tf: temperatura de fusão

TIBA: triisobutilalumínio

Z-N: Ziegler-Natta

ZNST: catalisador Z-N não temperado

ZNT: catalisador Z-N temperado

ZNST-TEA: sistema catalítico com ZNST e TEA

ZNT-TEA: sistema catalítico com ZNT e TEA

ZNT-IPRA: sistema catalítico com ZNT e IPRA

XPS: espectrometria fotoelétrica de Raios X

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos obtidos a partir de  $\text{TiCl}_4$  e etilato de magnésio com geração de  $\text{MgCl}_2$  *in situ*. Foi verificado que o tempo e a temperatura de têmpera da preparação do catalisador influenciam significativamente a atividade catalítica destes. O catalisador não submetido ao processo de têmpera (ZNST), e o catalisador temperado em condições mais rigorosas (ZNT), apresentaram, respectivamente, a maior e a menor atividade catalítica entre vários catalisadores submetidos a diferentes condições de têmpera. Os catalisadores ZNST e ZNT tratam-se de sólidos amorfos, com área superficial e dimensão de partículas semelhantes. Pela análise da composição química dos catalisadores, por diferentes técnicas analíticas, verificou-se que o tratamento térmico do catalisador favorece a fixação de  $\text{TiCl}_4$  e de compostos de Ti oxigenados, diferentes daqueles depositados na reação do  $\text{MgCl}_2$  com  $\text{TiCl}_4$ . Nesta Tese foi proposta uma estrutura para os sítios ativos formados à base de compostos de Ti oxigenados ou titanoxanos. Estes resultados permitiram a proposição do modelo físico-químico, denominado núcleo-superfície, segundo o qual o catalisador ZNT é constituído de partículas primárias contendo no núcleo predominantemente sítios de Ti do tipo clorotitanatos, entre outros, e na superfície majoritariamente sítios titanoxano (-Ti-O-Ti-). O catalisador ZNST tem majoritariamente sítios de Ti do tipo clorotitanato. O modelo foi válido para explicar o comportamento dos catalisadores na polimerização de eteno, em processo em suspensão, na obtenção do polietileno de alta densidade (PEAD) e também para explicar as propriedades diferenciadas dos polímeros obtidos. O sistema catalítico ZNST-TEA apresentou maior

atividade catalítica e produziu o PEAD de menor massa molar e menor polidispersão. Com o sistema catalítico ZNT-IPRA se verificou atividade catalítica intermediária e PEAD com maior massa molar e maior polidispersão.

Palavras-chave: Ziegler, Natta, catalisador, PEAD, polimerização, suspensão.

## ABSTRACT

In this work, Ziegler-Natta heterogeneous supported catalysts were synthesized from  $\text{TiCl}_4$  and magnesium ethylate with  $\text{MgCl}_2$  *in situ* generation. It was observed that both catalyst tempering time and temperature influenced significantly the catalytic activity. The non tempered catalyst (ZNST) and the tempered catalyst (ZNT) presented the highest and the lowest catalyst activity, respectively, among other ones prepared in different tempering conditions. The catalysts ZNST and ZNT are amorphous solids and both have approximately the same surface area and particle size. By the catalyst chemical compositions, determined through different techniques, it was possible to conclude that thermal treatment (tempering) increases the Ti content and new oxygenated Ti sites in the catalyst. In this work was proposed a structure to the new site titanoxane different of that one obtained in the  $\text{MgCl}_2$  chloration of with  $\text{TiCl}_4$ . These results allow proposing a core-shell model. The core of ZNT catalyst particle has mainly Ti site as chloridetitanate, and others, and the shell has primary particles that have mainly titanoxane sites. The ZNST catalyst has mainly Ti sites as chloridetitanate. The model was valid to explain HDPE properties produced by slurry process. The ZNST-TEA catalytic system showed the highest catalytic activity and the HDPE obtained with this system had the lower molecular weight and the lower polydispersity. The ZNT-IPRA catalytic system showed an intermediate activity and the HDPE obtained had the highest molecular weight and broader polydispersity.

Keywords: Ziegler, Natta, catalyst, HDPE, polymerization, slurry.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
2.1 HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DO POLIETILENO.....	21
2.2 CATALISADORES À BASE DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA PRODUÇÃO DE POLIOLEFINAS.....	24
2.3 POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADORES SUPORTADOS.....	26
2.4 MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO .....	29
2.5 MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS.....	32
2.6 EVOLUÇÃO DOS CATALISADORES Z-N E DOS SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO DE PE.....	35
2.7 CATALISADORES Z-N SEGUNDO TECNOLOGIA HOSTALEN .....	37
2.8 O MICRORREATOR E AS PROPRIEDADES DO PEAD .....	43
2.9 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE PE E O PROCESSO EM SUSPENSÃO HOSTALEN PARA PEAD .....	46
2.10 PROPRIEDADES DO PEAD.....	50
2.10.1 Densidade .....	50
2.10.2 Massa Molar .....	52
2.10.3 Distribuição de Massas Molares.....	53
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>56</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>57</b>
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS .....	57
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	59
4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	61
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	63
4.4.1 Secagem dos Catalisadores.....	63
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	64
4.4.3 Difração de Raio X .....	64
4.4.4 Área Superficial por BET.....	65
4.4.5 Determinação do Tamanho de Partícula dos Catalisadores .....	65

4.4.6	<i>Análises de Ti por Espectrofotometria Visível e Mg e Cl por Via Úmida</i> .....	66
4.4.7	<i>Determinação do Teor de Grupos Etóxi (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) e de Compostos Orgânicos Voláteis por Cromatografia Gasosa</i> .....	68
4.4.8	<i>Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)</i> .....	70
4.4.9	<i>Espectrometria Fotoelétrica de Raios X (XPS)</i> .....	72
4.4.10	<i>Análise por Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)</i> .....	74
4.4.11	<i>Testes de Polimerização</i> .....	76
4.5	<b>CARACTERIZAÇÃO DO PEAD</b> .....	78
4.5.1	<i>Densidade</i> .....	78
4.5.2	<i>Taxa de Fluidéz</i> .....	79
4.5.3	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i> .....	80
4.5.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i> .....	81
4.5.5	<i>Técnicas Complementares de Caracterização dos Polímeros Obtidos</i> .....	81
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>84</b>
5.1	<b>CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	84
5.2	<b>SÍNTESE DOS CATALISADORES</b> .....	86
5.3	<b>ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NATUREZA DOS SÍTIOS CATALÍTICOS</b> .....	89
5.4	<b>MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CATALISADORES</b> .....	99
5.5	<b>AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES ZNST E ZNT EM POLIMERIZAÇÕES DE ETENO</b> .....	104
5.6	<b>DECONVOLUÇÃO DE CURVAS DE GPC E TIPOS DE SÍTIOS ATIVOS</b> .....	112
5.7	<b>PROPOSIÇÃO DO MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE PARA EXPLICAR O DESEMPENHO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS ZNT-TEA E ZNT-IPRA NA OBTENÇÃO DE PEAD</b> .....	120
5.8	<b>AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO PEAD EM FUNÇÃO DO TIPO DE CATALISADOR ZNST E ZNT E DOS COCATALISADORES TEA E IPRA</b> .....	125
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>129</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>132</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>133</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>143</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o terceiro polímero termoplástico mais utilizado no mundo na produção de uma série de materiais como frascos, bombonas, filmes para embalagens e sacos plásticos, tanques de combustível, revestimento de fios e cabos, entre outros. Estes são produzidos por processos como injeção, sopro, rotomoldagem e extrusão. O consumo de PEAD na América do Sul representa 6% do consumo mundial e o Brasil detém quase 60% do mercado de termoplásticos.<sup>1-6</sup>

As propriedades químicas e físicas do PEAD são influenciadas principalmente pela densidade, massa molar média e distribuição de massa molar do polímero, as quais são ajustadas em função da aplicação e desempenho almejado para a peça plástica produzida.<sup>7</sup> A homopolimerização do eteno produz um PEAD de elevada cristalinidade, sendo que um comonômero é utilizado em baixas concentrações quando se deseja produzir PEAD com densidade variando entre 0,941 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>.<sup>8</sup>

Os catalisadores de coordenação na polimerização de olefinas influenciam significativamente as propriedades dos polímeros produzidos. Assim o conhecimento da natureza química e reativa destes catalisadores têm influência significativa para o desenvolvimento de novos materiais. O tipo de processo junto com o controle das condições de polimerização da olefina permite a obtenção de produtos diferenciados,<sup>9</sup> o que tem motivado até hoje o estudo contínuo desses catalisadores na produção de poliolefinas, desde a sua descoberta em 1950.

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados catalisadores Ziegler-Natta (Z-N) para produção de PEAD por processo em suspensão, semelhantes aos catalisadores produzidos conforme a Tecnologia Hostalen.<sup>9-13</sup> A natureza química destes catalisadores foi correlacionada com as características do PEAD obtido com a proposição de possíveis tipos de centros ativos.

O presente trabalho teve apoio da Ipiranga Petroquímica S.A. na qual vários projetos de pesquisa têm sido realizados para aprofundamento do conhecimento relativo à preparação e aplicação de catalisadores Z-N na produção do PEAD. A empresa é uma das maiores produtoras de PEAD da América Latina.

Parte deste trabalho foi realizado no laboratório do Departamento de Desenvolvimento de Produto (DEPRO) e do Departamento de Controle de Qualidade (DCONQ) da Ipiranga Petroquímica. A caracterização dos catalisadores envolveu também o Laboratório de Análises Inorgânicas (LAI) da CIENTEC, o Laboratório K106 do Instituto de Química da UFRGS e o Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do DEMAT da Escola de Engenharia da UFRGS em um projeto interativo destes com a Ipiranga Petroquímica S.A. e apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Este trabalho de Doutorado permitiu o desenvolvimento de novas metodologias de preparação e caracterização de catalisadores Z-N e a aplicação dos conhecimentos sobre os catalisadores Z-N no processo de polimerização em suspensão do PEAD.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 HISTÓRICO DA PRODUÇÃO DO POLIETILENO

Uma das primeiras referências da síntese de poliolefinas data de 1898, segundo a qual Von Pechman sintetizou um pó branco e floculento, a partir da decomposição do diazometano que mais tarde foi identificado como sendo polimetileno.<sup>14</sup>

Em 1932, pesquisadores da Imperial Chemical Industries (ICI) verificaram que o eteno polimerizava na presença de oxigênio em pressões entre 500 a 3000 atmosferas e temperaturas entre 100°C e 300°C. As macromoléculas deste polietileno (PE) apresentavam ramificações longas e curtas, sendo que o produto apresentava uma elevada polidispersão e densidade entre 0,910 e 0,920 g/cm<sup>3</sup>. O processo de produção deste polietileno chamado de baixa densidade (PEBD) foi industrializado em 1939, sendo até hoje empregado.<sup>14</sup>

Em 1953, o grupo de Karl Ziegler do Instituto Max Planck descobriu que produtos ou complexos formados da combinação de certos compostos de metal de transição com compostos organometálicos catalisavam a polimerização de eteno a baixas pressões e temperaturas.<sup>15</sup> O PE obtido, chamado de polietileno de alta densidade (PEAD), era mais denso, rígido e resistente ao calor do que o PEBD convencional produzido via radicais livres em elevadas pressões. As propriedades desse PE foram relacionadas a linearidade das macromoléculas ou inexistência de ramificações, cujo empacotamento conferia ao polímero um caráter bem mais cristalino.

Em 1954, o grupo de Giulio Natta do Instituto Politécnico de Milão, deu continuidade a descoberta de Ziegler, estendendo o uso desses catalisadores na área de síntese de polímeros semi-cristalinos, o que permitiu obter pela primeira vez polímeros estereoregulares. Os catalisadores utilizados por Natta e colaboradores permitiram a síntese de polipropileno (PP) com diferentes taticidades.<sup>16,17</sup>

Em 1963, Ziegler e Natta receberam em conjunto o prêmio Nobel de química por suas contribuições à química dos polímeros, passando esta classe de catalisadores a ser denominada de catalisadores Ziegler-Natta (Z-N).<sup>18</sup>

Dois outros processos de polimerização do etileno foram desenvolvidos nos EUA quase que simultaneamente à descoberta de Ziegler. Utilizando catalisadores à base de óxido de metais de transição e pressões e temperaturas intermediárias àquelas do processo de produção de PEBD e PEAD com catalisadores Z-N, a Phillips Petroleum Co.<sup>19</sup> e a Standard Oil Co. of Indiana<sup>20</sup> desenvolveram novos processos de polimerização de eteno e  $\alpha$ -olefinas superiores. O produto obtido em ambos os processos era um polímero pouco ramificado cujas propriedades eram muito similares a dos produzidos com catalisadores Z-N.

A partir da década de 50, a história das poliolefinas se confunde com a do desenvolvimento dos catalisadores Z-N, sendo que no caso do PE, as décadas de 60 e 70 se caracterizam pela otimização e busca de novos processos de polimerização de eteno e pela descoberta de novos catalisadores com elevada atividade catalítica.<sup>21-23</sup>

Nos últimos anos, foram lançados a nível mundial, novos polietilenos, preparados com catalisadores de metais de transição, tipo Z-N e tipo metalocênico, com destaque para o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Esse PE é resultante da copolimerização de eteno com  $\alpha$ -olefinas (2% a 5% molar) e reúne propriedades óticas e de resistência intermediárias entre o PEBD e PEAD.<sup>24</sup> Os polietilenos desenvolvidos com catalisadores metalocênicos são conhecidos como polietileno metalocênico (mPE).<sup>25-28</sup>

A Figura 1 ilustra as diferenças estruturais entre PEAD, PEBDL e PEBD, obtidos através dos diferentes processos desenvolvidos.

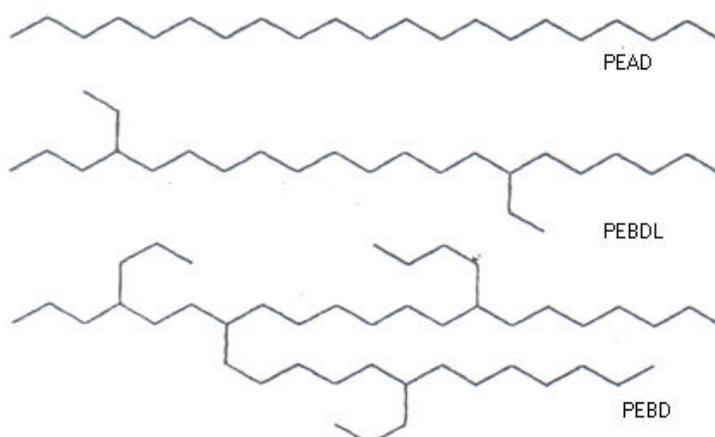


Figura 1: Ilustração comparativa das estruturas de PEBD, PEBDL e PEAD.

Em 2002 a produção e o consumo de poliolefinas foi de 100 milhões de toneladas, sendo que projeta-se que o consumo de PE e PP juntos será de aproximadamente 70% do total produzido em 2005. A Figura 2 mostra o volume de produção em 1995 e projeção para 2005 dos PE da baixa e alta densidade, do PP e da borracha etileno-propileno (EPM).<sup>29</sup>

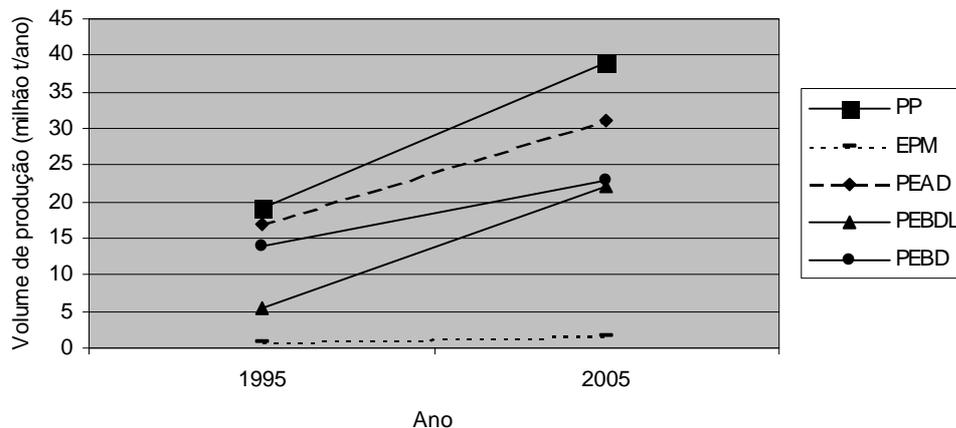


Figura 2: Produção de poliolefinas em 1995 e previsão para 2005.<sup>29</sup>

## 2.2 CATALISADORES À BASE DE METAIS DE TRANSIÇÃO NA PRODUÇÃO DE POLIOLEFINAS

Atualmente, as poliolefinas são produzidas, em escala industrial, utilizando-se principalmente catalisadores à base de metais de transição como os catalisadores Z-N, Phillips e metallocênicos, além de iniciadores de radicais livres.<sup>21-23, 30</sup>

Os catalisadores Z-N são conceituados como complexos catalíticos formados por um metal de transição dos grupos 4 a 8, da tabela periódica, e um composto organometálico contendo um metal dos grupos 1, 13 e 14, o qual é denominado cocatalisador ou ativador.

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos, conceito este relacionado ao estado físico do catalisador no meio da polimerização, e não a polimerização como um todo. Os catalisadores heterogêneos podem ser suportados ou não, sendo que o  $TiCl_3$  é o clássico exemplo de catalisador heterogêneo não suportado. Os sistemas metallocenos-MAO são exemplos clássicos de catalisadores homogêneos, junto com catalisadores à base de alcóxidos de Ti.<sup>22</sup>

A Figura 3 apresenta alguns dos principais tipos de sistemas catalíticos à base de metais de transição conforme o seu estado físico e tipo de catalisador para produção de poliolefinas.<sup>22</sup>

É importante destacar que os sistemas catalíticos apresentam diferentes eficiências em termos de atividade, capacidade de incorporação de comonômeros, massa molar e distribuição das massas molares, microestrutura das macromoléculas etc.<sup>9,12,13,31,32</sup>

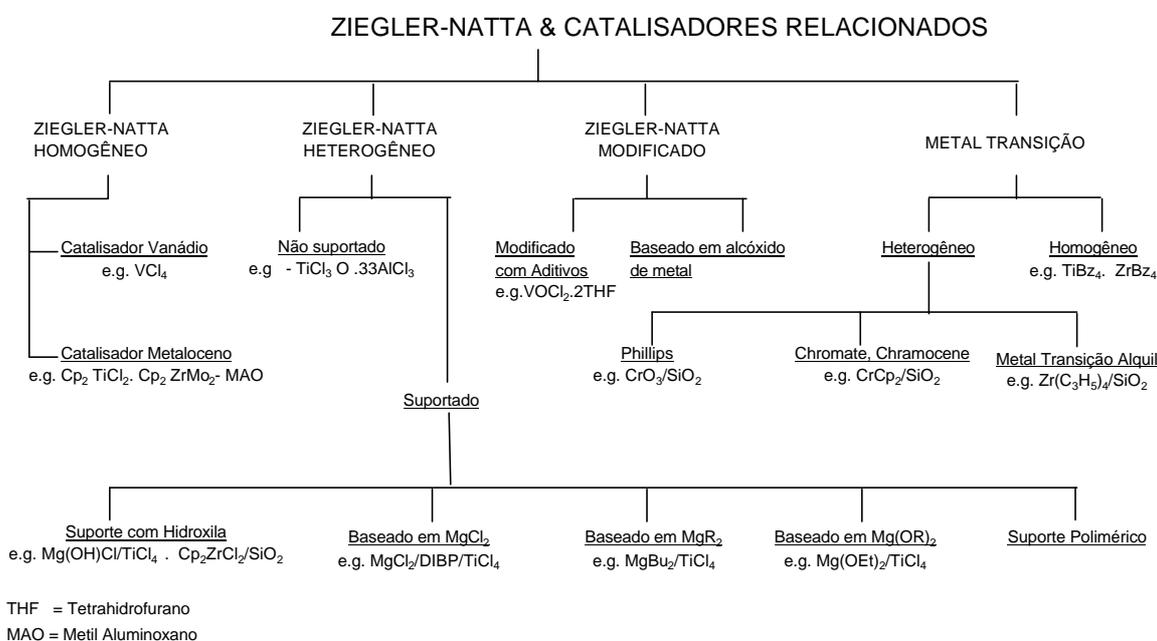


Figura 3: Principais sistemas catalíticos à base de metais de transição para PE e PP.<sup>22</sup>

Nesta revisão bibliográfica será dada ênfase aos catalisadores Z-N heterogêneos suportados, à base de alcoolatos de Mg, Mg(OR)<sub>2</sub>, similar aos desenvolvidos pela antiga Hoechst, tecnologia Hostalen, uma vez que os mesmos são objetos de estudo desta Tese.

### 2.3 POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADORES SUPORTADOS

Catalisadores suportados são obtidos pela adsorção física e química das moléculas do catalisador na superfície do sólido (suporte). Assim, somente os sítios localizados na superfície do catalisador estão disponíveis para polimerização, o que motiva a utilização de suportes com elevada área superficial, 100 a 250 m<sup>2</sup>/g, capaz de maximizar o número de sítios acessíveis por unidade de volume.<sup>33,34</sup>

A sílica, SiO<sub>2</sub>, e o cloreto de magnésio, MgCl<sub>2</sub>, têm sido os suportes mais utilizados em catalisadores Z-N heterogêneos. O incremento da atividade pode ser relacionado ao aumento das espécies ativas (elevada dispersão das espécies ativas de Ti) e ao aumento da velocidade de polimerização. Estudos demonstraram que o aumento da velocidade de polimerização com cloretos metálicos no suporte é causado principalmente pela doação de elétrons do cloreto metálico para o metal de transição, ou seja, cloreto metálico com menor eletronegatividade que a espécie ativa do metal de transição incrementa a velocidade de polimerização.<sup>35</sup> A Figura 4 ilustra esquematicamente o incremento da densidade eletrônica no íon ativo do metal de transição, o qual estabiliza a coordenação da olefina por retrodoação, resultando na aceleração da subsequente inserção.

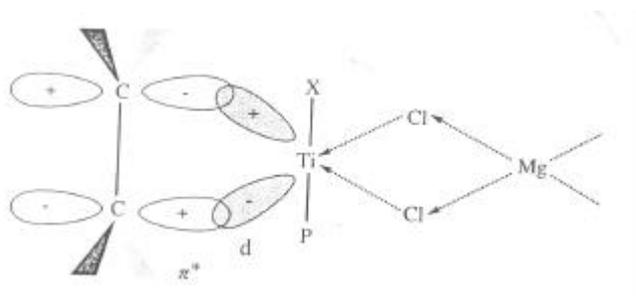


Figura 4: Efeito eletrônico do MgCl<sub>2</sub> como suporte.<sup>35</sup>

Destaca-se que diferentes suportes têm distintas propriedades físicas e podem influenciar o desenvolvimento da morfologia da partícula polimérica, além da transferência de calor e massa durante a polimerização.<sup>33,34</sup>

Os catalisadores são pré-ativados através da reação com cocatalisadores para melhorar a capacidade da reação e o comportamento inicial da polimerização. Os cocatalisadores mais comumente empregados são o trietilalumínio (TEA), isoprenilaluminio (IPRA), triisobutilalumínio (TIBA), entre outros. As etapas básicas da redução do  $\text{TiCl}_4$  pelo alquilalumínio são descritas nas Equações 1 a 5.<sup>36</sup>



Vários experimentos têm demonstrado que apenas um pequeno percentual do Ti do  $\text{TiCl}_3$  do catalisador participa da polimerização,<sup>37-40</sup> sendo que catalisadores Z-N apresentam uma grande variedade de sítios ativos. A Figura 5 exemplifica duas estruturas propostas para espécies ativas de  $\text{Ti}^{+3}$  no suporte à base de  $\text{MgCl}_2$ , mono e bimolecular ( $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$ ).<sup>36</sup>

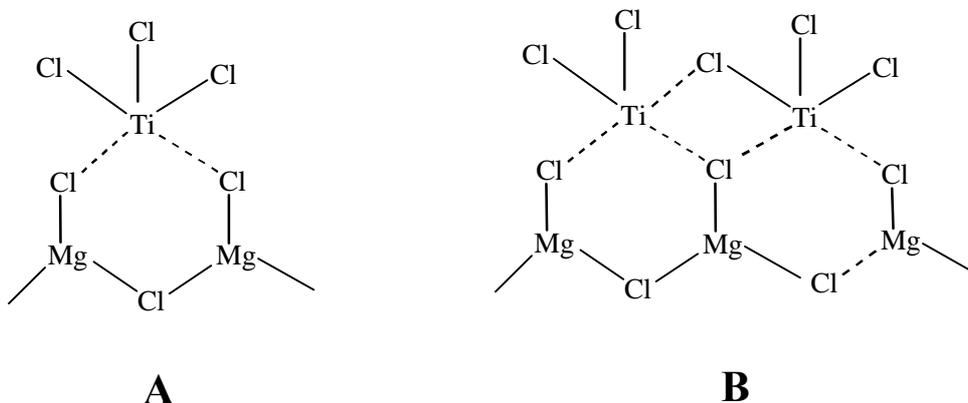


Figura 5: Estruturas propostas para o  $Ti^{+3}$  suportado em  $MgCl_2$ , mono (A) e bimolecular (B).<sup>36</sup>

A reação de polimerização no reator inicia quase que imediatamente após a adição de catalisador, cujo diâmetro médio varia de 10-100  $\mu m$ . Independente da natureza da fase contínua no reator (gás ou líquido), o eteno deve difundir ao longo da fase, alcançar a superfície da partícula do catalisador e os sítios ativos onde a polimerização acontece, sendo que a velocidade de polimerização pode alcançar até  $10^5$  inserções de eteno por segundo. Como o polímero se deposita na superfície do catalisador e poros, o monômero é adsorvido e deve difundir através das camadas de polímero para atingir os sítios ativos. Assim, rapidamente os poros do catalisador se enchem de polímero e o suporte se rompe em vários fragmentos denominados microgrãos ou micropartículas ou partículas primárias, as quais se mantêm juntas devido ao polímero formado. O volume do polímero continua crescendo na medida que o monômero vai sendo inserido nos sítios ativos, aumentando a espessura das camadas de polímero. Assim, explica-se o fenômeno da réplica morfológica através do qual a partícula do catalisador confere a sua forma a partícula do polímero.<sup>42-46</sup>

## 2.4 MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

O mecanismo geral da polimerização de olefinas com catalisadores Z-N é apresentado na Figura 6.<sup>47</sup>

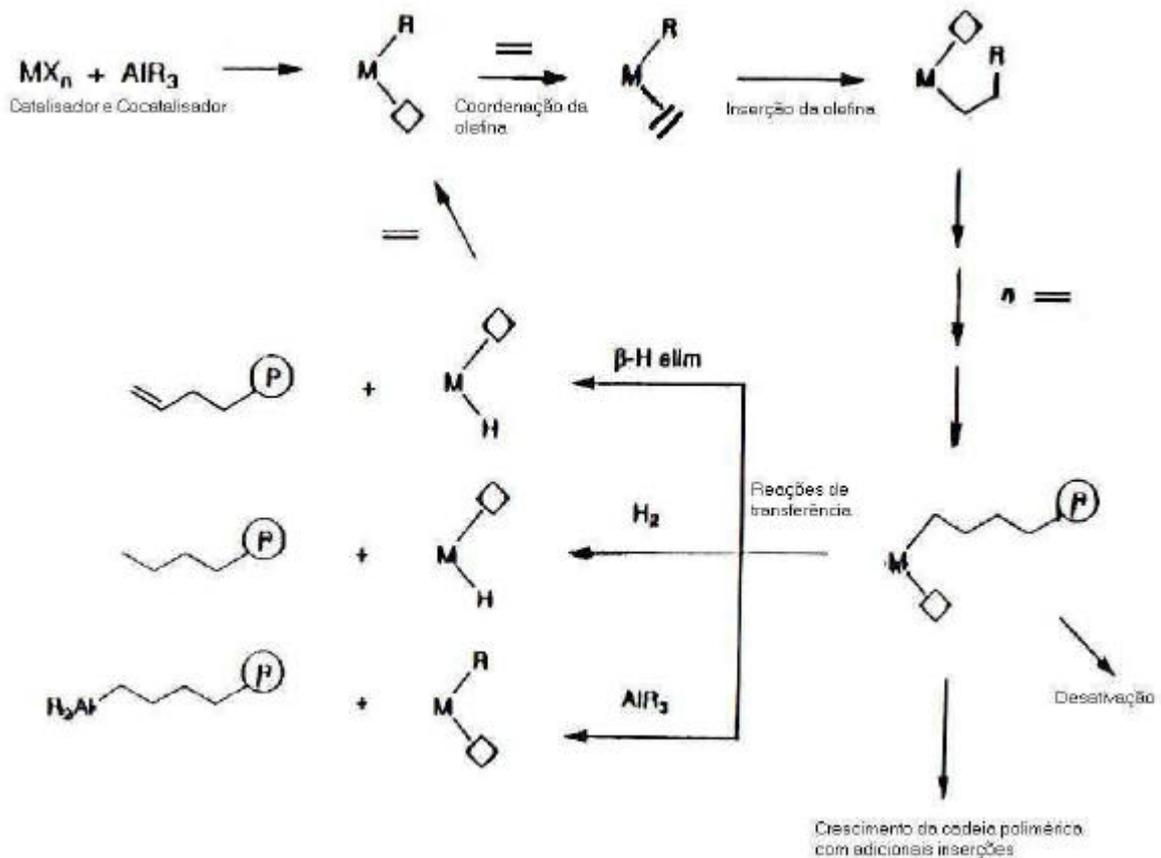
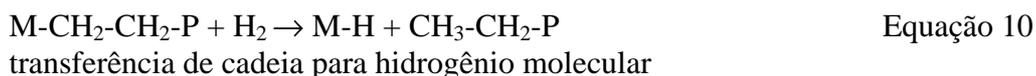
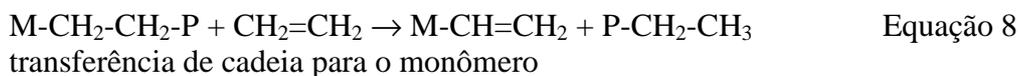
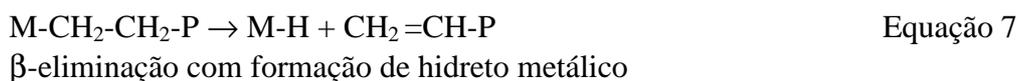


Figura 6: Mecanismo geral da polimerização de olefinas.

Do ponto de vista cinético,<sup>48</sup> o grau de polimerização ( $P_n$ ) de um homopolímero de eteno ( $C_2$ ) é diretamente proporcional a concentração do monômero  $[C_2]$ , inversamente proporcional as concentrações do cocatalisador  $[Al]$  e do hidrogênio  $[H_2]$ , considerando as reações de transferência de cadeia, o que é mostrado matematicamente na Equação 6.

$$Pn^{-1} = k_1 \cdot [H_2]/[C_2] + k_2 \cdot [Al]/[C_2] + k_3 + \dots \quad \text{Equação 6}$$

A propagação da reação de polimerização na catálise Z-N pode ser interrompida através de reações de terminação como  $\beta$ -eliminação, transferência para o hidrogênio molecular e para o cocatalisador, conforme mostrado na Figura 6, sendo que a principal é a reação com hidrogênio molecular, utilizado nos processos industriais como agente de transferência.<sup>49</sup> As Equações 7 a 10 mostram as reações de  $\beta$ -eliminação e transferência possíveis de ocorrer na polimerização de olefinas. Nesses, M representa o sítio ativo do metal de transição, P é a cadeia propagante e R é um grupamento alquila.



Os mecanismos monometálico e bimetálico são na maioria das vezes utilizados para explicar polimerizações com catalisadores Z-N em solução.<sup>50,51</sup> No mecanismo monometálico proposto por Cossee e Arlman,<sup>50</sup> representado na Figura 7, a espécie ativa é constituída do metal octaedricamente coordenado a átomos de Cl com um orbital vacante ou sítio vazio (símbolo  $\square$ ) e a um grupamento alquila.

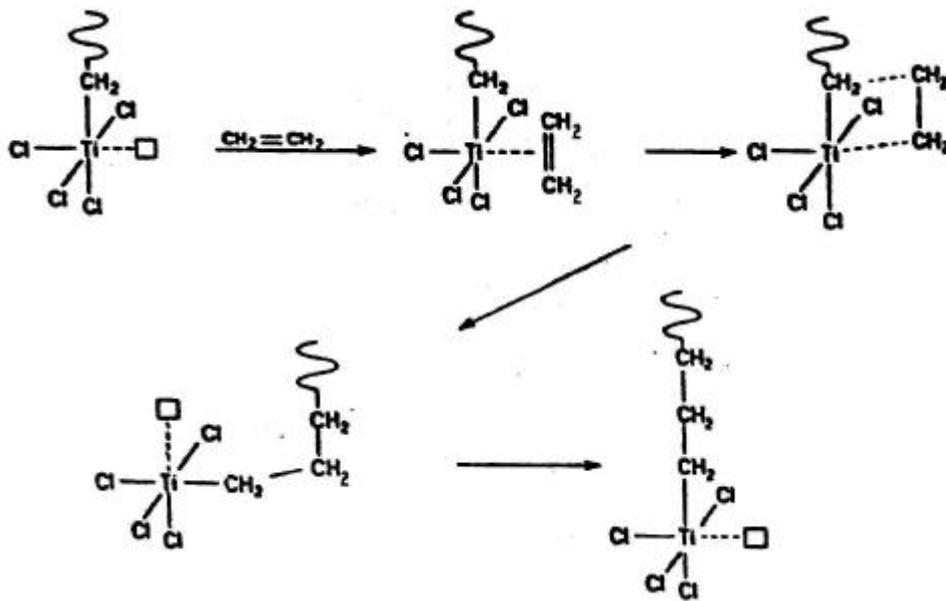


Figura 7: Representação do mecanismo monometálico.<sup>50</sup>

No mecanismo bimetálico proposto por Natta, Figura 8, a polimerização passa por um estado de transição envolvendo os átomos de Ti e Al. O monômero é inicialmente coordenado antes da inserção na cadeia em crescimento.<sup>51</sup>

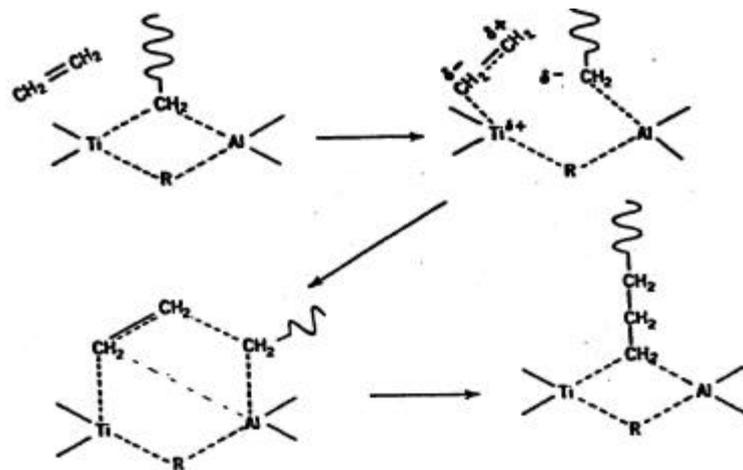


Figura 8: Representação do mecanismo bimetálico.<sup>51</sup>

## 2.5 MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A modelagem da polimerização de olefinas é complexa e pode ser de uma certa maneira simplificada pela abordagem dos fenômenos envolvidos em 3 diferentes escalas, macro, meso e micro a nível do reator de polimerização conforme mostrado na Figura 9 e segundo modelagem proposta por Ray.<sup>52,53</sup>

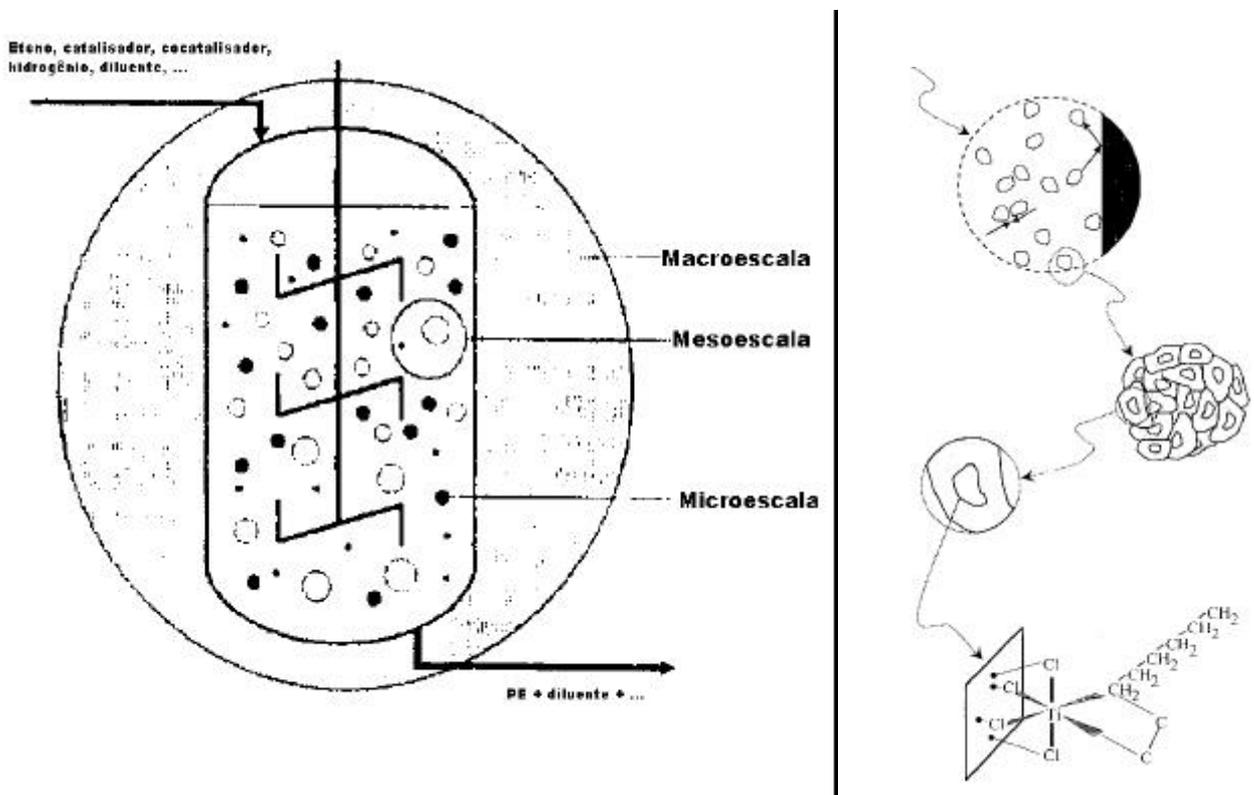


Figura 9: Escalas do processo de polimerização por suspensão.<sup>52,53</sup>

Em linhas gerais, pode-se definir estas escalas como sendo:

Macroescala ( $>1\text{m}$ ), modelagem do sistema como um todo;

Mesoescala ( $>10^{-5}$ - $10^{-1}$  m), modelagem da transferência de massa/energia da bolha de gás para o microrreator (partícula do catalisador), entre partículas e partícula-parede do reator;

Microescala ( $< 10^{-5}$  m), a nível das partículas do catalisador que são convertidas nas partículas de polímero (escala relacionada a cinética de polimerização, natureza dos sítios ativos, difusão de monômero, cristalização, ...).

A modelagem da polimerização de olefinas em suspensão ou fase gás pode ser feita levando em consideração o que acontece durante a transformação da partícula do catalisador na partícula de polímero, fenômeno da replicação morfológica. Esta partícula é considerada como um reator segregado, microrreator, onde a polimerização ocorre. Trata-se da modelagem de uma única partícula.<sup>9-13</sup>

A modelagem do processo de polimerização, em escala meso, pode ser feita através de 3 modelos, sendo estes físico, químico e híbrido.<sup>33</sup>

Os modelos físicos, mostrados na Figura 10, servem para explicar fenômenos como o alargamento da distribuição da massa molar através da resistência à transferência de calor e massa entre as partículas ou dentro das partículas. Admitindo que os sítios catalíticos seriam idênticos e uniformemente distribuídos ao longo das partículas, variações radiais da concentração do monômero e da temperatura acarretariam diferentes velocidades de crescimento das cadeias poliméricas, causando uma elevada polidispersão.<sup>54,55</sup>

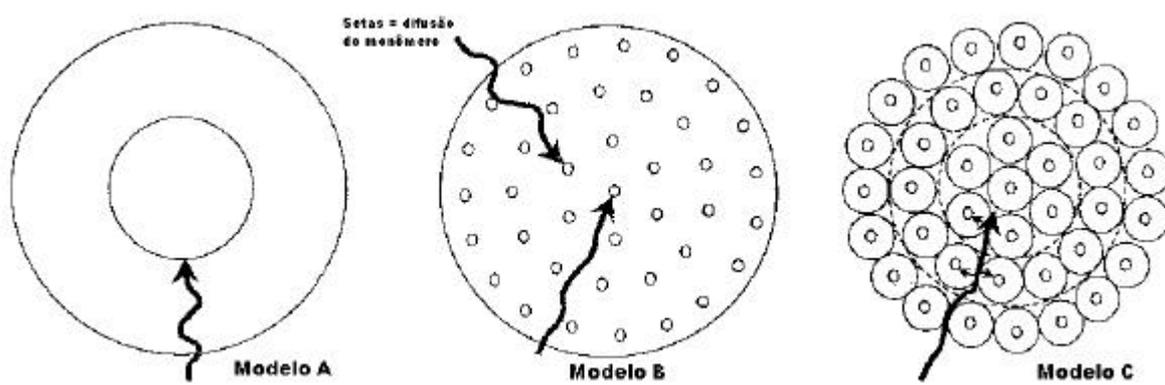


Figura 10: Modelos físicos de polimerização de olefinas: A) núcleo sólido, B) fluxo polimérico e C) múltiplos grãos.

O modelo do núcleo sólido (*solid core*) assume que a partícula do catalisador não fragmenta, o que está em contradição com as observações experimentais, já que os catalisadores são porosos e se fragmentam. O modelo do fluxo polimérico (*flow polymer*), é considerado uma aproximação pseudo-homogênea do modelo de múltiplos grãos (*multigrain model*), segundo o qual a partícula polimérica, denominada partícula secundária ou macropartícula, é formada por um aglomerado de micropartículas ou partículas primárias.

Os primeiros modelos químicos, negligenciavam as limitações de transferência de massa e calor, e utilizavam modelos cinéticos para descrever a polimerização. A polidispersão, especificamente, era explicada por sítios ativos múltiplos, com diferentes cinéticas de polimerização. Esta idéia também foi aplicada para modelar outras propriedades de microestrutura como ramificações das cadeias poliméricas.<sup>56</sup>

Após vários anos de pesquisa e surgimento de novas técnicas analíticas, foi aceito que tanto a resistência à transferência de massa e energia, conforme primeiros modelos físicos, como a existência de vários sítios ativos, como proposto nos primeiros modelos químicos, afetam a polimerização de olefinas com catalisadores Z-N. Estes influenciam e explicam a polidispersão e as diferenças de microestrutura dos polímeros. Modelos que incluem estes aspectos são denominados modelos híbridos e são os modelos matemáticos mais sofisticados para simulação da polimerização de olefinas.<sup>54</sup>

Existem outros modelos relacionados à polimerização de olefinas. A partir da conclusão de que a resistência à transferência de calor e massa, se significativas, são muito mais importantes nos estágios iniciais de polimerização, conforme o modelo de múltiplos grãos, os modelos de partícula única podem ser ainda classificados como modelo da morfologia da partícula e modelo das propriedades do polímero.<sup>33</sup>

## 2.6 EVOLUÇÃO DOS CATALISADORES Z-N E DOS SISTEMAS DE POLIMERIZAÇÃO DE PE

Os catalisadores Z-N utilizados até o final da década de 50 eram basicamente produto da redução do  $TiCl_4$  com um composto organoalumínio e caracterizavam-se pela baixa atividade na polimerização de olefinas. A descoberta das formas cristalinas do  $TiCl_3$  por Natta<sup>36</sup> propiciou a obtenção de catalisadores mais ativos e estereoespecíficos, porém com atividade catalítica insuficiente para propiciar a remoção das etapas de desativação e lavagem do polímero obtido.

A década de 60 foi caracterizada pela utilização de diversos suportes para os sistemas catalíticos. Os primeiros resultados significativos foram obtidos com compostos de magnésio,

tais como o  $Mg(OH)Cl$ ,  $MgO$  e  $MgSO_4$ .<sup>57,58</sup> Até o final desta mesma década foram desenvolvidos muitos catalisadores de alta atividade, sendo estes predominantemente produtos da reação do  $TiCl_4$  com compostos de magnésio. Alguns desses sistemas possibilitavam a produção do PE sem a inconveniente necessidade de desativação e lavagem do polímero, mas para isso empregavam-se pressões de processo superiores a 20 atm.

A transformação de um processo de polimerização de baixo rendimento, onde era necessário desativar e remover os resíduos catalíticos do polímero obtido (1ª geração), para um processo de alto rendimento, onde o polímero era simplesmente filtrado e granulado (2ª geração), apresentou grande melhoria e facilidade na produção de PE. Os fluxogramas destes processos em suspensão são mostrados na Figura 11.<sup>58,59</sup>

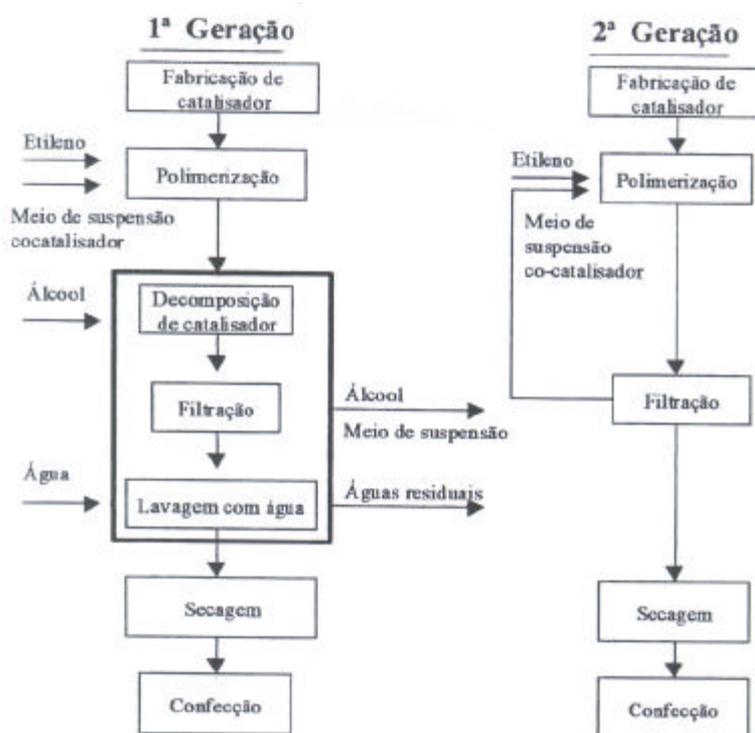


Figura 11: Fluxogramas dos processos em suspensão de 1ª e 2ª geração para produção de PE.<sup>58,59</sup>

## 2.7 CATALISADORES Z-N SEGUNDO TECNOLOGIA HOSTALEN

A tecnologia Hostalen de produção de PE com catalisadores Z-N pelo processo em suspensão foi desenvolvida pela Hoechst a partir dos anos 60, sendo hoje propriedade da Basell.

Em 1967, a Hoechst depositou patente segundo a qual catalisadores eram obtidos pela redução de clorotitanato  $[TiCl_n(OR)_{4-n}]$  com haleto de alquilalumínio ( $AlR_nCl_{3-n}$ ) seguido por um tratamento posterior com alquilalumínio.<sup>60</sup>

A Tabela 1 mostra os diferentes tipos de combinações utilizadas, as quais deram origem a catalisadores que apresentavam baixa atividade na polimerização do eteno. Estes catalisadores são exemplos de catalisadores de primeira geração.

Tabela 1: Catalisadores à base de Ti para polimerização do etileno<sup>60</sup>

Exemplo	Grupamento R no $AlR_nCl_{3-n}$	Composto $Ti^{4+}$	Agente Redutor	Atividade kg PE/mmol Ti
1	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	0,6
2	-iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	3,1
3	-CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	1,5
4	-isoprenil	TiCl <sub>4</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	2,5
5	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al-isoprenil	0,4
6	-iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	TiCl <sub>4</sub>	Al-isoprenil	2,2
7	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	TiCl <sub>2</sub> [i-OC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>2</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	0,3
8	-isoprenil	TiCl <sub>2</sub> [i-OC <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ] <sub>2</sub>	Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>1,5</sub> Cl <sub>1,5</sub>	2,0

Em 1969, a Hoechst depositou outra patente relativa a obtenção de catalisadores através da reação de alcoolatos de magnésio com clorotitanatos.<sup>61</sup> Ao contrário dos anteriores, estes catalisadores apresentaram altíssima atividade e possibilitaram a produção do PE a baixas pressões (4-9 atm) através de um processo mais simples, onde o resíduo catalítico era insignificante, permanecendo incorporado no polímero. Os catalisadores assim preparados são catalisadores de 2<sup>a</sup> geração.

A quantidade extremamente baixa de resíduo catalítico no polímero não alterava a coloração do mesmo e não ocasionava corrosão nas máquinas de processamento. Como desvantagem, para muitas aplicações, estes novos catalisadores geravam polímeros com polidispersão baixa,  $M_w/M_n$  em torno de 4. A polidispersão poderia contudo ser aumentada através da introdução de grupamentos hidroxila no alcoolato de magnésio, elevando os valores de  $M_w/M_n$  até 8, conforme pode ser verificado na Figura 12.

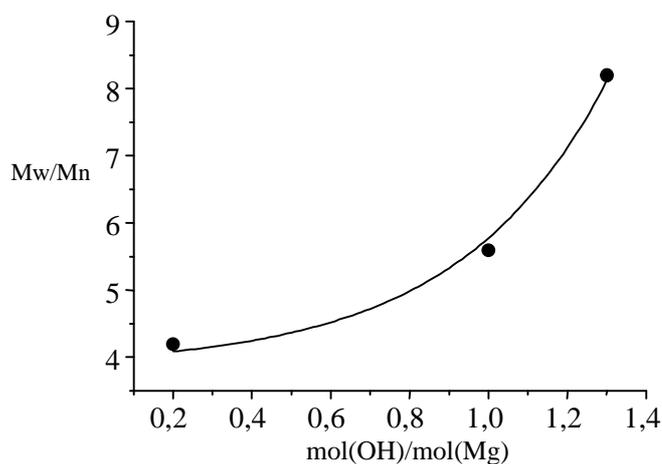


Figura 12: Variação da polidispersão do PEAD com o teor de OH do  $Mg(OR)_2$ .

Assim, polímeros com uma polidispersão menor (2-4), apropriados para a produção de artigos moldados por injeção, podiam ser obtidos com a utilização de compostos de titânio na forma  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ . A distribuição de massas molares mais estreita pode ser atribuída à

formação de sítios ativos mais homogêneos no catalisador obtido com este composto de titânio.

Em 1969, a Solvay depositou patente semelhante à descrita anteriormente, a qual envolvia a preparação de catalisadores através da reação de um alcoolato de magnésio com tetracloreto de titânio. As condições de reação, no entanto, eram mais enérgicas. Tipicamente temperaturas acima da ambiente, principalmente entre 100°C e 160°C, e tempo de reação relativamente curto, de no máximo 4h. O reator deveria, contudo, dispor de um sistema de agitação vigoroso para permitir a remoção do calor.<sup>62</sup>

O estado físico inicial do alcoolato de magnésio como área superficial, principalmente, não foi considerado importante para a determinação das características do catalisador, pois a reação é sempre acompanhada de profunda modificação da estrutura do sólido. Os polímeros obtidos com o catalisador descrito apresentam distribuição estreita de massa molar, sendo que para a obtenção de maior polidispersão foi sugerido o emprego de compostos de vanádio. Estes, contudo, apresentaram séria limitação por serem considerados venenos catalíticos, devendo ser removidos do produto final.<sup>62</sup>

Na década de 70 diversas otimizações de condições de reação foram descritas para a obtenção de catalisadores a partir de haletotitanatos e alcoolato de magnésio na polimerização do eteno, mas esta década ficou marcada pelo grande avanço nos sistemas catalíticos para a polimerização do propeno.<sup>63-65</sup>

Em 1972, a Hoechst mostrou que catalisadores ativos para a polimerização do etileno podiam ser preparados a partir de um tetraalcoolato de titânio e um alcoolato de magnésio. A

cloração do suporte poderia ser feita neste caso através da utilização de ácidos de Lewis como o  $\text{SiCl}_4$  e o tempo de reação dependia da temperatura.<sup>63</sup> A polimerização do eteno com esses catalisadores apresentaram, a 7 atm de pressão, rendimentos de até 71,5 kgPE/gTi e os polímeros obtidos não causavam corrosão das máquinas extrusoras na transformação do polímero.

Neste mesmo ano a Solvay patenteou a preparação de catalisador utilizando tetraalcoolato de titânio juntamente com alcoolato de magnésio. Neste caso o agente clorante do suporte era o próprio cocatalisador, ou seja, um cloreto de alquilalumínio ( $\text{AlEtCl}_2$ ) que se adicionava em um segundo estágio de reação ou após a reação do  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  com  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ , por exemplo.<sup>64</sup>

A grande vantagem deste método de preparação do catalisador foi a de permitir uma alta incorporação do titânio no catalisador sólido, o que possibilitou diminuir as etapas de lavagem para remoção de subprodutos da preparação do catalisador. Esta maior incorporação se deve ao fato de que grande parte do  $\text{Ti}^{+4}$  é reduzido a  $\text{Ti}^{+3}$  na segunda etapa, o que facilita a sua fixação no suporte. Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de produtividade do catalisador preparado conforme esse método, levando-se em consideração a sua área superficial e composição química.

Tabela 2: Correlação atividade catalítica, área superficial e fórmula do catalisador<sup>64</sup>

Exemplo	Área superficial m <sup>2</sup> /g	Fórmula do catalisador	Atividade gPE/mmol Ti*
1	22	MgTi <sub>0,49</sub> Al <sub>0,36</sub> Cl <sub>2,74</sub>	2.510
2	273	MgTi <sub>0,55</sub> Al <sub>0,29</sub> Cl <sub>3,74</sub>	11.750
3	339	MgTi <sub>0,66</sub> Al <sub>0,38</sub> Cl <sub>4,7</sub>	10.800
4	221	MgTi <sub>3,53</sub> Al <sub>0,4</sub> Cl <sub>13,3</sub>	4.300

\* Temperatura = 85°C e pressão do eteno de 10 bar.

Na década de 80 a Hoechst depositou patentes de grande importância do ponto de vista industrial, que descrevia a preparação de novos catalisadores para obtenção de poliolefinas com alta polidispersão.<sup>66,67</sup> A preparação destes catalisadores envolvia, de forma geral, a reação do tetracloreto de titânio com um alcoolato de magnésio em duas etapas de reação. Com estes catalisadores foi possível produzir um PEAD apropriado para a produção de artigos moldados de extrusão e sopro.

A Tabela 3 apresenta um exemplo de preparação de catalisadores que permitem a obtenção de polímeros com elevada polidispersão comparativamente a um catalisador aplicado na obtenção de polímeros de menor polidispersão.

Tabela 3: Catalisadores Z-N segundo tecnologia Hoechst<sup>61,66,67</sup>

Catalisador*	Mg (mol)	Ti (mol)	T1 (°C)	t1 (h)	T2 (°C)	t2 (h)	Fórmula
Z-NA	1	1,75	90	2	130	60	MgTiCl <sub>4</sub> O <sub>m</sub> (OEt) <sub>n</sub>
Z-NB	1	1,75	90	2	-	-	MgTi <sub>0,1</sub> Cl <sub>2</sub> (OEt) <sub>n</sub>

\* Tn, tn (n=1 ou 2) referem-se a temperatura e tempo da 1<sup>a</sup> e da 2<sup>a</sup> etapa de reação.

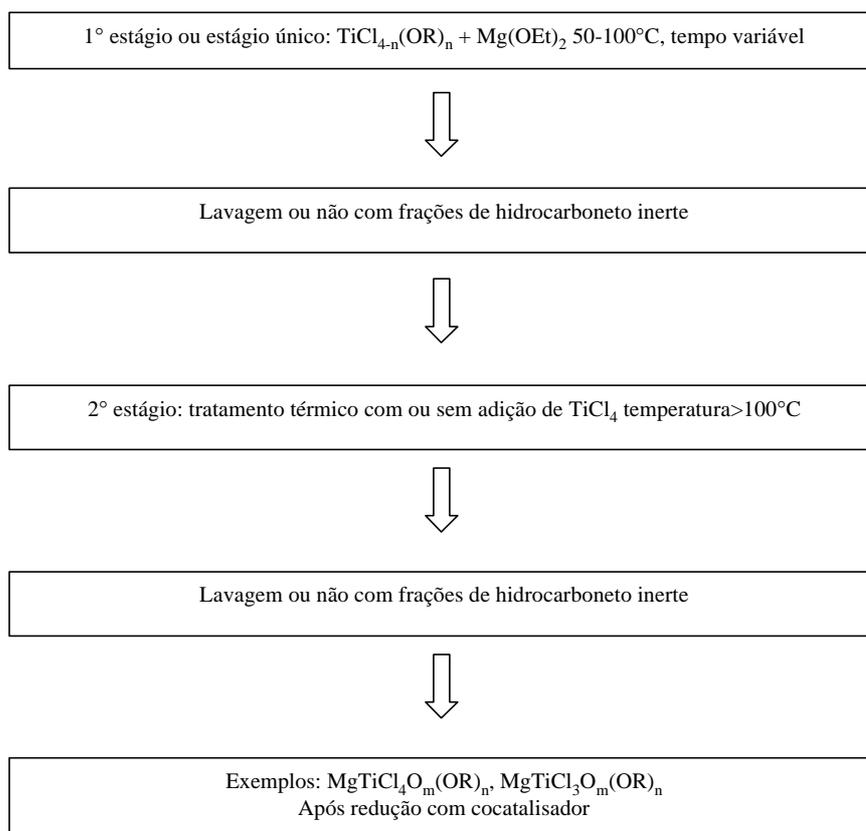
Na Tabela 4 apresenta-se a atividade e Mw/Mn dos polímeros obtidos com esses catalisadores na polimerização do etileno.<sup>61,66,67</sup>

Tabela 4: Catalisadores Z-N da Hoechst na polimerização do etileno<sup>61,66,67</sup>

Catalisador	Al	Pressão (bar)	Rendimento kgPE/mmol Ti*	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Z-NA	Al(i-Bu) <sub>3</sub>	25,3	9,5	22
Z-NB	Al(i-Bu) <sub>3</sub>	4,6	5,9	4,7

\* T= 85°C, t= 6h.

Em linhas gerais, pela revisão das patentes, é possível descrever que a preparação dos catalisadores segundo a tecnologia Hostalen, envolve as etapas descritas no Esquema 1.<sup>61,66,67</sup>



Esquema 1: Preparação de catalisadores Z-N segundo tecnologia Hostalen<sup>61,66,67</sup>

Em suma, pelas patentes analisadas verificou-se que os suportes utilizados pela antiga Hoechst, tecnologia Hostalen, baseiam-se principalmente em compostos de magnésio (principalmente  $MgCl_2$  gerado *in situ*), os quais são reagidos com  $TiCl_n(OR)_{4-n}$ .

Outros catalisadores foram desenvolvidos pela Hoechst no final da década de 80 em diante, mas o contexto deste trabalho restringe-se aos catalisadores descritos anteriormente a este período.<sup>68,69,70,71</sup>

## 2.8 O MICRORREATOR E AS PROPRIEDADES DO PEAD

Na polimerização de olefinas pelo processo em suspensão ou fase gás é fundamental conhecer o processo de formação da partícula polimérica. Um formação adequada da partícula do catalisador faz com que ela seja desintegrada no início da polimerização, ficando as partículas primárias espalhadas na partícula polimérica em expansão, considerada como um reator segregado ou microrreator, com balanço próprio de massa e energia. Assim, o catalisador desempenha um papel determinante com relação ao comportamento da polimerização, morfologia e na razão estrutura/propriedades dos polímeros obtidos. Existem outros fatores, entretanto, que influenciam também de forma significativa no desempenho do catalisador e nas propriedades do polímero como cocatalisador, razão Al/Ti, comonômero, processo mono ou bimodal etc. O somatório destes fatores definem um sistema catalítico, conforme mostrado na Figura 13.<sup>10</sup>



Figura 13: Correlação entre catalisador, condições de processo, morfologia e propriedades do polímero.

Em um trabalho realizado por Böhm et al,<sup>9</sup> mostrou-se a influência do procedimento de ativação do catalisador na morfologia e nas propriedades do polímero. Misturando o cocatalisador com o catalisador Z-N antes da adição do monômero (caminho 1 da Figura 14), a ativação dos sítios atinge um máximo desde o início da polimerização e a massa molar média praticamente não varia com o tempo, formando uma pequena fração de polímero com elevada massa molar. Por outro lado, se o cocatalisador é adicionado junto com o monômero (caminho 2 da Figura 14), ocorre a ativação dos sítios situados na superfície das partículas do catalisador, formando uma camada de polímero que funciona como uma barreira à difusão do cocatalisador. Estes sítios ativos são considerados lentos e responsáveis por frações de elevada massa molar. Ao longo do processo, os demais sítios de alta atividade e melhor resposta ao hidrogênio, são ativados e como consequência, a velocidade de polimerização aumenta e a massa molar média se reduz, ou seja, o processo depende do tempo de polimerização.

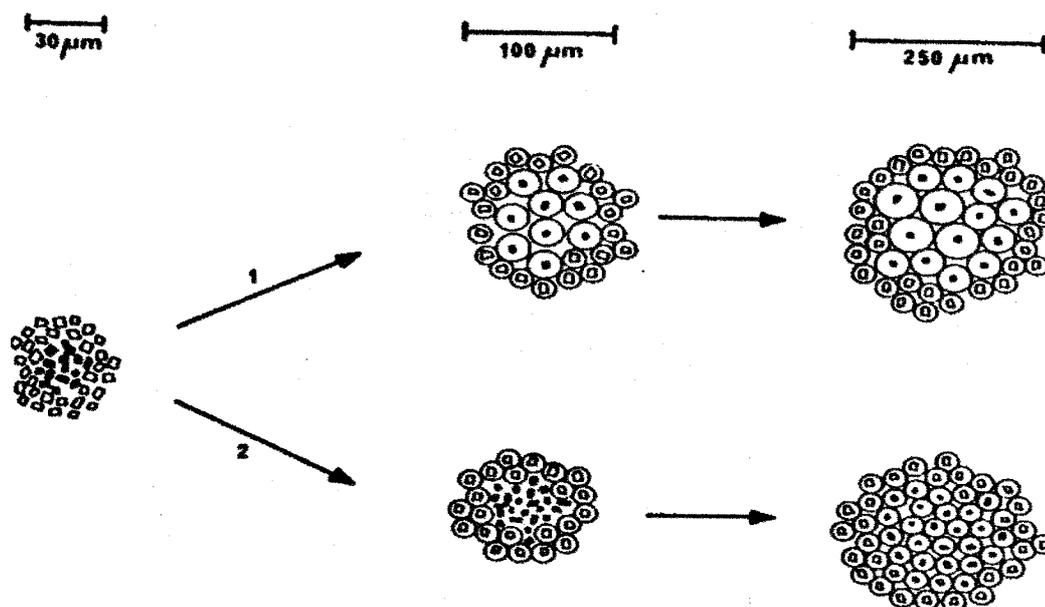


Figura 14: Formação de partículas poliméricas na ausência (1) e na presença do monômero (2).<sup>9</sup>

Em suma, é necessário conhecer muito bem a química e o comportamento do catalisador e o efeito de uma série de parâmetros ou condições de processo para conseguir delinear um produto adequado que atenda as exigências de uma aplicação específica.

Destaca-se que, ao contrário dos catalisadores homogêneos, adequadamente descritos pela teoria de Schulz-Flory com um reduzido número de sítios ativos, os catalisadores Z-N apresentam vários sítios ativos. Pelo menos 5 tipos de sítios ativos são usualmente propostos ou diferenciados na formação de frações de cadeias poliméricas, os quais são ativados de forma diferente dependendo dos parâmetros de processo e até mesmo contaminantes.<sup>72,73,74</sup> A Figura 15 relaciona estes tipos de sítios de I a V com as frações de PEAD formada ou distribuição de massa molar do polímero (DMM). Os cálculos para verificar a adequação da curva de GPC aos tipos de sítios ativos podem ser feitos através do uso de softwares de deconvolução.<sup>74</sup>

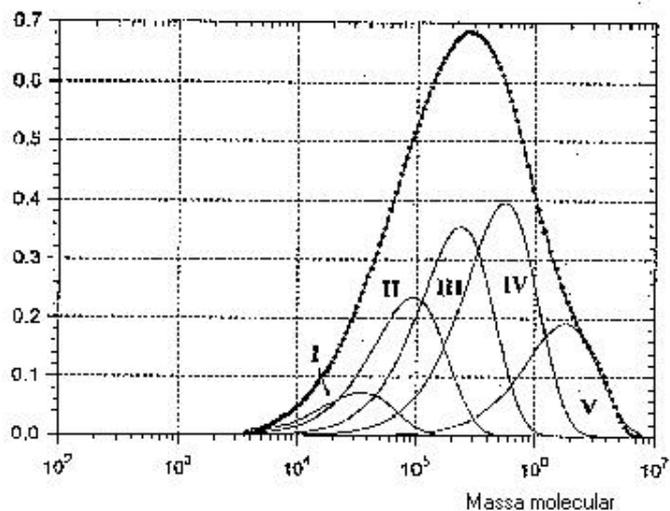


Figura 15: Possíveis sítios ativos no catalisador Z-N relacionados à DMM do polímero.<sup>74</sup>

Devido à inexistência de métodos para caracterização química de sítios ativos, o modelo serve para compreender como os parâmetros de processo e o tipo de catalisador influenciam as propriedades dos polímeros produzidos. Neste caso, deve-se tomar cuidado para não confundir uma “resolução matemática com uma resolução química”, uma vez que dependendo do modo como os cálculos são feitos obtém-se resultados diferentes.

## 2.9 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE PE E O PROCESSO EM SUSPENSÃO HOSTALEN PARA PEAD

Os processos industriais para produção de PE baseiam-se no uso de uma variedade de processos industriais. Na Tabela 5 exemplifica-se os principais processos empregados na produção do PE no mundo, bem como as quantidades estimadas de produção entre 2001 e 2010.<sup>5, 75</sup>

Tabela 5: Produção de PE com catalisadores Z-N em função dos processos industriais

Resina	Tecnologia	2001 (%)	2010 (%)
PEBD	Autoclave	13,3	10,2
	Tubular	17,3	17,4
PEBDL	Gás	28,2	29,8
	Solução	9,0	8,6
	<i>Loop</i> Gás	0,5	1,6
	HP	0,2	0,2
PEAD	Gás	5,8	5,3
	Suspensão	25,7	26,9
% Total		100	100
Total (kt)		65.295	85.726

O processo de polimerização em suspensão com catalisadores Z-N heterogêneos de interesse neste trabalho, tecnologia Hostalen, foi desenvolvido pela extinta Hoechst hoje pertencente a Basell. O fluxograma deste processo está mostrado na Figura 16.<sup>76-78</sup>

O processo em suspensão, conforme ilustrado na Figura 16, envolve as fases, sólida, líquida e gasosa, com diferentes funções. A fase líquida, um hidrocarboneto diluente, é o meio que transporta o catalisador e o cocatalisador para o reator, conduz os componentes gasosos para o microrreator e remove o polímero e os componentes que não reagiram para fora do reator. A fase gasosa contém os reagentes etileno, comonômero e hidrogênio, e algum composto inerte como nitrogênio. A fase sólida, por sua vez é constituída de catalisador/polímero, responsável pelo produto.<sup>76-78</sup>

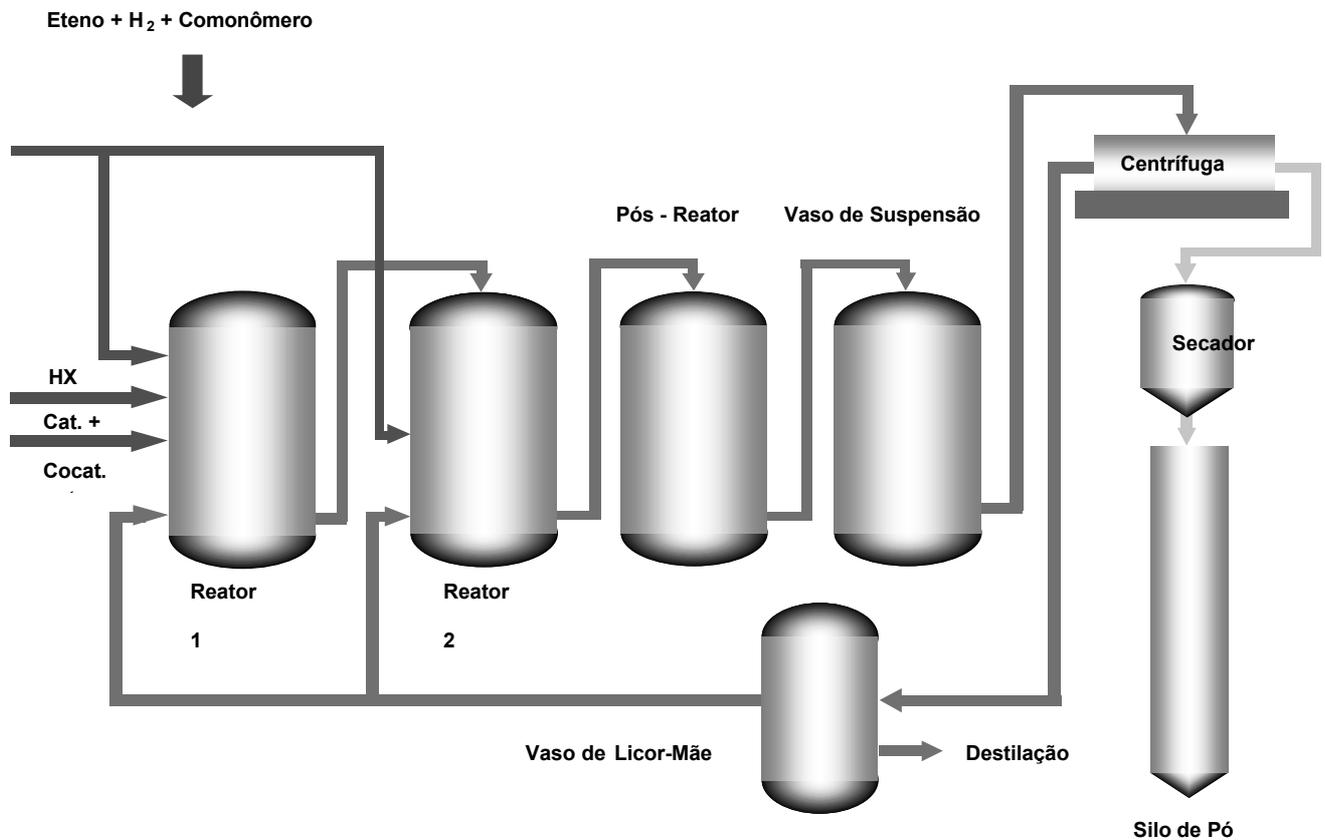


Figura 16: Fluxograma do processo de polimerização por suspensão de PEAD com reatores em série.

Neste processo, o controle da massa molar do polímero é feito utilizando hidrogênio como agente de transferência. A otimização do sistema catalítico e dos parâmetros de processo como agitação, controle de temperatura e manutenção da concentração dos componentes constante etc, garante um fluxo de partículas randômico e condições de reação homogêneas.

Ao longo da polimerização em reatores em série, as partículas do polímero passam pelo reator 1, no qual é formada a fração de baixa massa molar, para o reator 2, onde se forma a fração de elevada massa molar para produção de PEAD. A polimerização do eteno ocorre dentro de cada partícula de polímero, as quais, após passar pelos reatores em cascata, contém frações poliméricas de baixa e elevada massa molar. Os diferentes tempos de residência das

partículas nos reatores devem ser levados em consideração. No final do processo a distribuição da massa molar do polímero pode ser correlacionada com as partículas do polímero em crescimento conforme mostrado na Figura 17.<sup>76,78,79</sup>

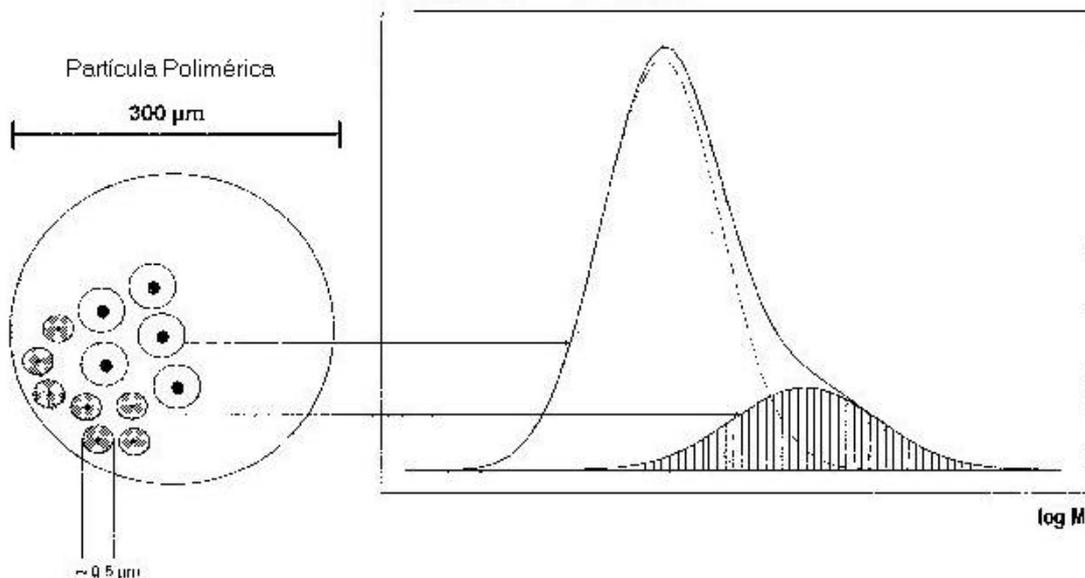


Figura 17: Partículas formadas nos reatores em cascata e massa molar.<sup>76,78</sup>

Os tipos de PEAD com DMM estreita, utilizados em processo de transformação por injeção, são obtidos com reatores em paralelo. Os tipos de PEAD com DMM larga ou bimodal são obtidos através da tecnologia Hostalen de polimerização em suspensão com catalisadores de elevado rendimento e com os reatores em série também denominados em cascata. O processo em cascata permite a copolimerização com  $\alpha$ -olefinas e oferece a oportunidade de formar no reator uma mistura ou blenda polimérica. A fração de baixa massa molar é a responsável pela fluidez do polímero fundido e por formar majoritariamente a fase cristalina do estado sólido, o que incrementa a dureza e módulo de Young do material, enquanto a fração de elevada massa molar é responsável pelas propriedades mecânicas e, especialmente se for de um copolímero, pela elevada resistência ao tensofissuramento. A

combinação das duas frações de diferentes massa molar é fundamental para o balanço das propriedades dos produtos.<sup>80-83</sup>

## 2.10 PROPRIEDADES DO PEAD

Conforme a norma ASTM D 1248, a classificação dos polietilenos segundo a sua densidade é a seguinte:

PEBD (polietileno de baixa densidade): de 0,910 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>;

PEMD (polietileno de média densidade): de 0,926 a 0,945 g/cm<sup>3</sup>;

PEAD (polietileno de alta densidade): maior que 0,945 g/cm<sup>3</sup>.

O PEAD é o polímero termoplástico de cadeia mais simples e sua estrutura molecular linear permite uma gama de propriedades e aplicações a este material em praticamente todos os processos de transformação encontrados na indústria de terceira geração.

As propriedades químicas e físicas do PEAD são influenciadas principalmente por três variáveis que são controladas durante o processo de polimerização: a densidade, a massa molar média e a DMM.<sup>84-86</sup> A natureza dos catalisadores pode influenciar as propriedades do PEAD, permitindo a produção de produtos com desempenho diferenciados.

### 2.10.1 Densidade

Com relação à densidade do PEAD, a copolimerização do eteno com pequenas quantidades de outro comonômeros, como propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno é freqüentemente utilizada para modificar a sua densidade.

No PEAD, o teor de comonômero não é superior a 2%. A incorporação do comonômero reduz ligeiramente a cristalinidade do polímero, pois o comonômero introduz ramificações na cadeia, o que perturba o empacotamento das cadeias poliméricas. Esta mudança é tipicamente medida pela densidade que se relaciona de modo direto e linear com a cristalinidade.

A densidade do polímero é principalmente afetada pela incorporação de comonômero, mas também, em menor grau, é afetada pela massa molar. A densidade é ligeiramente reduzida pelas frações de alta massa molar presente no polímero. Por exemplo, homopolímeros de PEAD com massas molares extremamente diferentes têm densidades distintas.

O aumento da densidade do PEAD implica no aumento das seguintes propriedades: rigidez (módulo de elasticidade), resistência à tração, resistência à abrasão, dureza, ponto de amolecimento, viscosidade no estado fundido, impermeabilidade, resistência química a temperatura ambiente e brilho. Em termos de propriedades térmicas, o aumento de densidade do PEAD aumenta a temperatura de amolecimento Vicat e temperatura de distorção térmica ou HDT (*Heat Distortion Temperature*), ou seja, diminui a deformação do artefato final.<sup>84-86</sup>

Por outro lado, o aumento da densidade diminui a resistência ao impacto, a flexibilidade, a transparência e a resistência ao tensofissuramento, usualmente avaliada pelo método de ESCR (*Environmental Stress Cracking Resistance*).<sup>84-86</sup>

A resistência ao intemperismo e a facilidade de processamento não são afetadas pela densidade do PEAD. Destaca-se que a resistência ao intemperismo é basicamente influenciada pela aditivação utilizada, o que inclui antioxidantes e aditivos de proteção à radiação ultravioleta.<sup>84-86</sup>

### 2.10.2 Massa Molar

A massa molar média do polímero influencia a viscosidade do mesmo, embora esta propriedade também dependa da temperatura e da taxa de cisalhamento utilizadas no teste de avaliação (comportamento reológico do polímero).

Como no processo de obtenção da resina necessita-se controlar a sua massa molar instantaneamente, para medir esta propriedade a ICI desenvolveu um método simples que mede a fluidez do polímero denominada taxa de fluidez ou *melt flow rate* (MFR). Trata-se de um teste padrão que serve para avaliar a processabilidade ou fluidez do polímero em uma determinada taxa de cisalhamento e temperatura. Para tal, utiliza-se um plastômetro de extrusão com capilar padronizado. O valor de MFR será a massa em gramas de polímero que foi extrusado no plastômetro em temperatura e carga de alimentação constantes, durante 10 minutos. Para os polietilenos, PEBD, PEMD e PEAD, a temperatura padrão é de 190°C. A carga mais utilizada é de 2,16 kg, sendo que para PEAD de maior massa molar também se utilizam cargas de 5, 10 e 21,6 kg.<sup>87</sup>

Os polietilenos de alta densidade com massa molar ponderal ( $M_w$ ) entre 40.000 g/mol e 300.000 g/mol apresentam MFR 190/2,16, onde o número 190 refere-se à temperatura em

°C do ensaio e o número 2,16 refere-se à carga em kg, de aproximadamente 100 a 0,02 g/10 minutos, respectivamente.

Em geral, um aumento na massa molar do polímero (diminuição do MFR) causa um aumento da resistência do fundido, da resistência ao impacto, da resistência à tração, da resistência química a temperatura ambiente, mas diminui o brilho e dificulta o processamento ou transformação do PEAD, exigindo pressão e/ou temperaturas mais altas nas extrusoras ou injetoras. Deve-se salientar que somente a massa molar não é um bom parâmetro para prever a processabilidade do PEAD, já que a DMM também afeta a processabilidade.<sup>84-86</sup>

A massa molar do PEAD influencia reduz um pouco a dureza, o ponto de amolecimento e a permeabilidade aos gases e vapores.<sup>84-86</sup>

### *2.10.3 Distribuição de Massas Molares*

A distribuição de massas molares do PEAD depende do catalisador e do processo de polimerização utilizados. O índice de medida mais comum da distribuição de massas molares é a polidispersão que é a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) dividida pela massa molar numérica média ( $M_n$ ). Para os diferentes PEAD este índice varia entre aproximadamente 3 e 30. Um método prático para se comparar a distribuição de massas molares de dois PEAD é através do FRR (Fractional Rate Ratio) que é a razão entre a taxa de fluidez numa determinada condição de carga pelo valor da taxa de fluidez numa segunda condição de menor carga.<sup>87</sup> Por exemplo, FRR 21,6/2,16 equivale a MFR 190/21,6 dividido pelo MFR 190/2,16. Quanto maior for o valor de FRR, maior será a distribuição de massas molares.

Na prática, muitas vezes o PEAD com distribuição de massas molares estreita tem maior dureza, resistência ao impacto um pouco maior e maior viscosidade no estado fundido. Já o PEAD com distribuição de massas molares larga tem melhor processabilidade, necessária para a maioria dos processos de extrusão, e, geralmente, maior inchamento. A distribuição de massas molares do PEAD não influencia significativamente a transparência, o brilho, a resistência à abrasão e à permeabilidade aos gases e vapores.<sup>84-86</sup>

A Tabela 6 apresenta resultados práticos que mostram tendências relativas a influência da densidade, massa molar e DMM em algumas propriedades do PEAD.<sup>84-86</sup> Este resultados não devem ser considerados como definitivos, pois variações ocorrem em função do processo de produção do PEAD empregado.

Tabela 6: Variação das propriedades do PEAD em função da densidade, massa molar e DMM<sup>84-86</sup>

<b>Propriedade</b>	<b>Aumentando a densidade</b>	<b>Diminuindo a massa molar</b>	<b>Estreitando a dist. de massa molar</b>
Rigidez (módulo de elasticidade)	Aumenta	Diminui	Pouco maior
Resistência à tração	Aumenta	Diminui	Pouco maior
Resistência ao impacto	Diminui	Diminui	Pouco maior
Resistência à abrasão	Muito maior	Pouco menor	Não afeta
Dureza	Muito maior	Pouco menor	Aumenta
Ponto de amolecimento	Muito maior	Pouco menor	Pouco maior
Viscosidade no estado fundido	Aumenta	Diminui	Aumenta
Flexibilidade	Diminui	Diminui	Aumenta
Resistência ao tensofissuramento	Diminui	Diminui	Aumenta
Permeabilidade	Diminui	Pouco menor	Não afeta
Resistência química a temp. ambiente	Aumenta	Diminui	Não afeta
Brilho	Aumenta	Aumenta	Não afeta
Transparência	Diminui	Aumenta	Não afeta
Facilidade de processamento	Não afeta	Aumenta	Diminui

A Tabela 7 descreve a aplicação das resinas PEAD em função da sua taxa de fluidez (MFR) e densidade, nos mais diferentes segmentos do mercado.<sup>88</sup>

Tabela 7: Aplicação das resinas de PEAD com diferentes especificações<sup>88</sup>

Segmento	Densidade	MFR			Aplicação
	(g/cm <sup>3</sup> )	190/2,16	190/5,0	190/21,6	
		(g/10 min)			
	ASTM D 792 - 98	ASTM D 1238 - 00			
Injeção	0,956 ± 0,002	19 ± 3	---	---	baldes, bacias, brinquedos, tampas, utilidades domésticas, ...
	0,959 ± 0,003	8,0 ± 1,6	---	---	caixas para uso industrial, capacetes, assentos sanitários, utilidades domésticas, ...
Sopro	0,962 ± 0,003	0,88 ± 0,24	---	---	bisnagas, bocais de creme dental, frascos para sucos e lácteos até 2L litros, tampas, ...
	0,956 ± 0,003	0,34 ± 0,08	---	---	bombonas para produtos químicos, embalagens para detergentes e tensoativos, ...
	0,951 ± 0,003	0,21 ± 0,06	---	---	frascos para agroquímicos e detergente concentrado, termoformagem, elevadíssima resistência ao <i>stress cracking</i>
	0,961 ± 0,003	0,34 ± 0,08	---	---	frascos para óleos lubrificantes, álcool, cosméticos, iogurte, ...
	0,955 ± 0,002		---	8,0 ± 2,0	bombonas e tambores para produtos químicos
	0,960 ± 0,002	---	---	12 ± 2	bombonas e tambores para óleos, extrusão de uso geral, telas, chapas
	0,944 ± 0,003	---	---	4,0 ± 0,6	tanques de combustível
Extrusão	0,952 ± 0,003	---	0,33 ± 0,09	9,3 ± 3,0	sacolas, sacos em geral, bobinas picotadas, reembalagem
	0,952 ± 0,003	---	0,24 ± 0,04	7,5 ± 2,0	sacolas, sacos em geral, bobinas picotadas, reembalagem
Fios e Cabos	0,946 ± 0,002	0,85 ± 0,16	---	---	isolamentos de fios e cabos
Extrusão de Tubos	0,955 ± 0,002	---	0,45 ± 0,11	11 ± 3	mantas geodésicas, tubos para irrigação, mineração e esgoto ...
	0,947 ± 0,002	---	0,45 ± 0,13	11 ± 3	tubos de pressão para distribuição de gás e para combustíveis em postos de serviço

Em suma, existem diferentes aplicações para o PEAD em função da sua densidade e massa molar.

### 3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo preparar catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos a partir de  $MgCl_2$  gerado *in situ*, estudando variáveis do processo de síntese, e caracterizá-los quanto à textura, morfologia, composição química e natureza dos sítios ativos.

Posteriormente, os catalisadores sintetizados foram utilizados na produção de PEAD por processo em suspensão (*slurry*), no sentido de avaliar o efeito de variáveis do processo de polimerização como tipo de cocatalisador, razão hidrogênio/eteno, tempo e temperatura de reação etc, na atividade catalítica e nas propriedades do polímero.

Finalmente, procurou-se correlacionar as propriedades do polímero obtido com a natureza dos sítios ativos do catalisador no sentido de verificar a aplicação de um modelo híbrido, físico e químico, na descrição do comportamento do sistema catalítico.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Os reagentes, solventes e gases utilizados na preparação dos catalisadores e nas polimerizações estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Reagentes e compostos usados na preparação dos catalisadores e polímeros

Composto	Pureza	Fornecedor	Finalidade
Etilato de Mg	Mín. 97,5%	Sivento	Suporte
TiCl <sub>4</sub>	Mín. 99,8% em massa	Akzo Nobel	Catalisador
TEA*	Mín. 94,0% em massa	Akzo Nobel	Cocatalisador
IPRA*	70% a 80% em massa em hexano	Akzo Nobel	
Exxsol D30**	> 99% em massa	Exxon Chemicals	Solvente
Hexano	Mín. 99,4% C <sub>6</sub> em mol	Phillips	
Eteno	Mín. 99,9 % em mol	Copesul	Monômero
1-buteno	Mín. 99,5% em massa	Copesul	Comonômero
Hidrogênio	Mín. 95% em volume	Copesul	Agente de transferência
Argônio	Mín. 99,999% em volume	White-Martins	Gás inerte
Nitrogênio	≥ 99,9995% em mol	Copesul	

\* TEA=triethylaluminum, IPRA = isoprenylaluminum;

\*\* Hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos hidrogenados com faixa de destilação de 130°C-166°C.

Na preparação e manipulação dos catalisadores Ziegler-Natta empregou-se a técnica de Schlenk; sendo que no laboratório utilizou-se inertização com argônio e nos procedimentos no reator (inertização, pressurização, transferências, descargas) e de bancada (câmara de luvas) utilizou-se o nitrogênio seco.

O Exxsol D30, solvente de preparação dos catalisadores, foi seco em peneira molecular 10 Å por 12h antes da utilização, sendo inertizado pela passagem de gás inerte, argônio ou nitrogênio, por pelo menos duas horas.

O hexano, solvente de polimerização, foi seco inicialmente em peneira molecular 10 Å por 12h, seguido de secagem mediante refluxo com sódio metálico com acetofenona como indicador do final do processo e finalmente destilado para um recipiente com a mesma peneira molecular. Borbulhou-se nitrogênio ou argônio por uma hora para manter o hexano sob atmosfera inerte.

Nos dois processos a peneira molecular foi previamente seca a  $\pm 200^{\circ}\text{C}$  por 4h antes da utilização.

Na Tabela 9 descrevem-se os principais reagentes utilizados na caracterização dos catalisadores e polímeros.

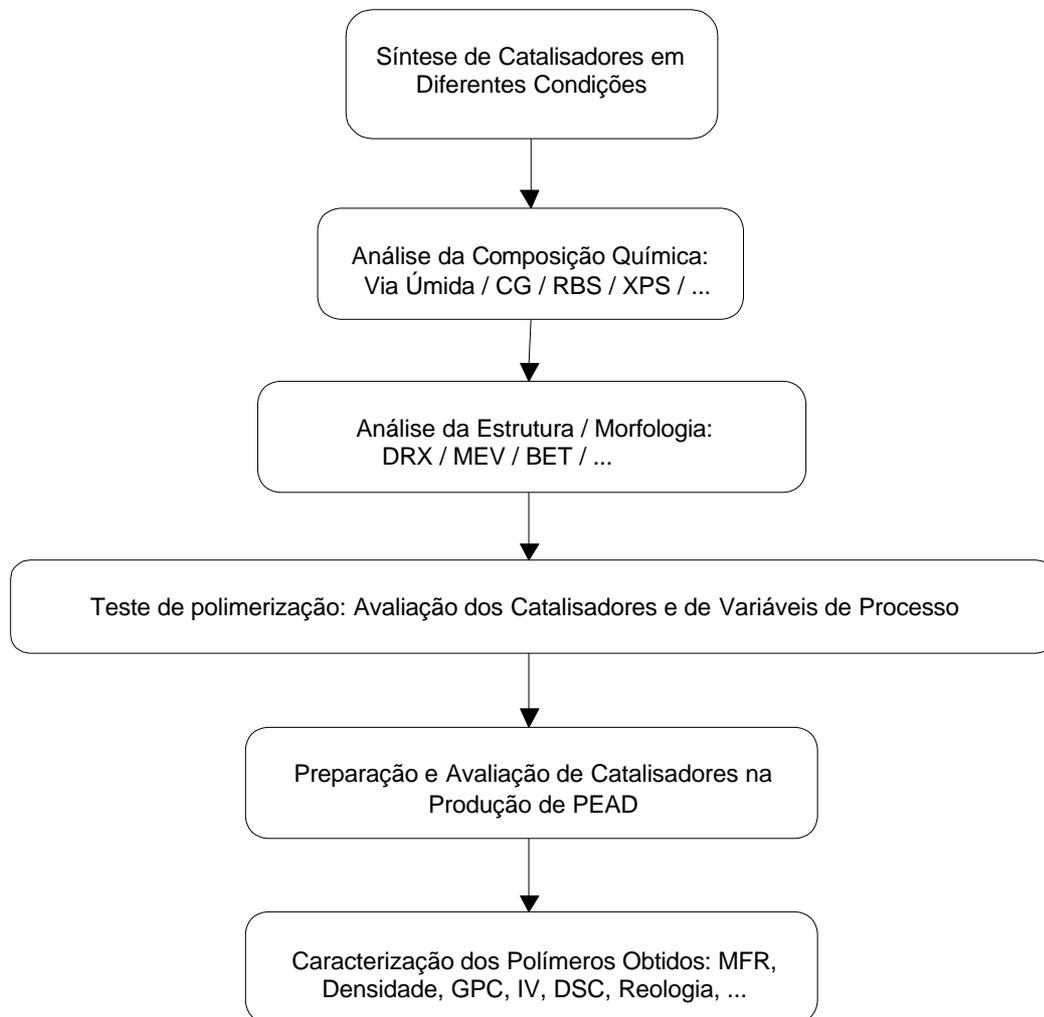
Tabela 9: Reagentes usados na análise de catalisadores e polímeros

Composto	Pureza, descrição	Fornecedor
n-heptano	≥ 99%	Merck
Ácido sulfúrico	95-97%	
Solução de água oxigenada	Mín. 30% de água oxigenada	
Sulfato de Cério	98,6%	
Dióxido de Titânio	≥ 99%	
Nitrato de prata	Mín. 99,8%	
Sal dissódico de EDTA	> 99%	
Acetato de amônio	Mín. 98%	
t-butanol	Mín. 99,5%	
Acetato de n-butila	Mín. 99%	
1,2,4-triclorobenzeno	99,7%	Fischer Scientific
Tyzor TPT*	> 99%	DuPont
Tyzor TBT*	> 99%	
KC Trockenperlen	Peneira molecular 10A°	Engelhard
Dióxido de carbono	> 99% em volume	White-Martins

\* Titanatos comercializados pela DuPont

## 4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho procedeu-se a síntese e caracterização de catalisadores, testes de polimerização e a caracterização dos polímeros obtidos conforme fluxograma detalhado no Esquema 2.



Esquema 2: Sinopse do procedimento experimental

As diversas etapas apresentadas no Esquema 2 estão detalhadas a seguir.

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A Figura 18 ilustra o sistema de preparação dos catalisadores empregado. Basicamente empregou-se balão de 2 L de 4 bocas com manta de aquecimento, sensor e programador de temperatura, um sistema de agitação mecânica, tubulação para alimentação de um baixo fluxo de argônio, funil de adição graduado para dosagem do  $\text{TiCl}_4$  ou do solvente hidrocarboneto Exxsol D30 e condensador através do qual os gases/vapores liberados migravam para 2 vasos seladores. Foram preparados 2 tipos de catalisador: ZNST, catalisador que não sofre têmpera, e ZNT, catalisador temperado. Inicialmente adicionou-se o  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  ao Exxsol D30 seguido da agitação do sistema. Posteriormente o  $\text{TiCl}_4$  foi adicionado em um tempo de duas horas mantendo a temperatura acima de  $60^\circ\text{C}$ . Nesta etapa se forma o  $\text{MgCl}_2$  *in situ* e o catalisador suportado. No caso do ZNT, procedeu-se ainda a têmpera do catalisador variando o tempo e a temperatura para avaliar a influência das condições de têmpera na atividade do catalisador e propriedades do polímero. Antes da polimerização, tanto o ZNST como o ZNT foram pré-ativados com TEA, ou seja, o  $\text{Ti}^{+4}$  é reduzido a  $\text{Ti}^{+3}$ .

Em suma, o catalisador ZNST diverge do ZNT por não sofrer a têmpera. Na Tabela 10 apresentam-se genericamente as diferentes condições empregadas na preparação dos catalisadores.

Tabela 10: Sinopse da preparação dos catalisadores

<b>Etapa</b>	<b>ZNST</b>	<b>ZNT</b>
<u>1º estágio:</u> $\text{TiCl}_4 + \text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	+	+
<u>2º estágio:</u> Têmpera à temperatura elevada	-	+
Redução catalisador com TEA: $\text{Ti}^{+4} \rightarrow \text{Ti}^{+3}$	+	+



Figura 18: Sistema de preparação do catalisador em laboratório.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores envolveu um conjunto de técnicas analíticas complementares descritas a seguir. Nas análises utilizaram-se os catalisadores ZNST e ZNT antes da redução (catalisador branco), sendo que como estes catalisadores no final da preparação são dispersões em solvente, faz-se necessário a secagem prévia dos mesmos antes da análise.

##### *4.4.1 Secagem dos Catalisadores*

Um tubo de Schlenk contendo na base um filtro de vidro sinterizado e bocal macho foi conectado a um balão com saída lateral. Na saída do tubo de Schlenk alinhou-se argônio e na saída lateral do balão vácuo. Com o vácuo mantido fechado e sob atmosfera de argônio, transferiu-se a quantidade desejada da dispersão do catalisador não reduzido, conforme a capacidade do tubo de Schlenk. Após, o tubo de Schlenk foi tampado, o fluxo de argônio foi interrompido e o vácuo aberto. Todo sistema foi vedado com parafilme e o tubo de Schlenk foi coberto com papel alumínio e deixou-se o sistema sob vácuo por no mínimo 12h. Após, transferiu-se o catalisador seco sob atmosfera inerte na câmara de luvas para frascos apropriados com a ajuda de espátula, bastão de vidro e placa de alumínio com capacidade de 100 mL.

#### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),<sup>89</sup> colocou-se inicialmente fita dupla face sobre o *stab*, suporte da amostra, cortando a fita de forma que ela tivesse a mesma circunferência do *stab*. O suporte foi seco a vácuo por duas horas para eliminar os compostos voláteis do adesivo da fita que interagem com o catalisador. Em câmara de luvas, sob argônio, uma pequena quantidade de catalisador foi apenas depositada sobre o adesivo, sem exercer qualquer tipo de pressão para fixar o catalisador. O suporte com catalisador foi colocado em um tubo de Schlenk sob atmosfera inerte e levado para fazer a metalização com ouro por 50 a 60 s com tensão de 40 mA no equipamento Sputtering Balzers Union modelo SCD 040 no menor tempo possível. A análise foi feita no Microscópio Eletrônico Zeiss DSM-940 ou Phillips XL 20, sendo que as ampliações, tensões, distância de trabalho e aumento real são descritas nas micrografias.

#### 4.4.3 Difração de Raio X

Para proceder a difração de raio X (DRX) dos catalisadores,<sup>90</sup> os mesmos foram previamente secos conforme descrito no item 4.4.1. Na análise utilizou-se um porta-amostra, o qual foi recoberto com Mylar para evitar a degradação do catalisador durante a análise. Obteve-se um difratograma somente com o porta-amostra com o filme de Mylar (poliéster), uma vez que o mesmo adiciona picos aos difratogramas. O difratograma ZNT uma hora depois mostrou que o catalisador não foi degradado durante a análise. A montagem da célula foi feita sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub> ou Ar). Para preencher o porta-amostra foi necessário um volume de 5,5 cm<sup>3</sup> de catalisador. Nas análises utilizou-se um Difratômetro de raios X modelo DMAX 2200, marca Rigaku, com as seguintes condições de operação:

- a) tubo de cobre operando a 40kV e 20mA;
- b) varredura contínua, 4 graus/minuto;
- c) monocromador secundário;
- d) detector de cintilação - NaI (TI );
- e) varredura: 2 a 80 graus.

#### *4.4.4 Área Superficial por BET*

Área superficial específica foi determinada aplicando o método Brunauer, Emmet e Teller (BET) a partir de dados de adsorção a  $-196^{\circ}\text{C}$  usando Belsorp 285A (Bell). As amostras foram degaseificadas a  $80^{\circ}\text{C}$  por 24h antes de medir a adsorção de  $\text{N}_2$ . A distribuição dos microporos foi calculada pelo método de Barret, Joyer e Halenda (BJH) a partir da adsorção de  $\text{N}_2$ .<sup>91-97</sup> As análises foram realizadas no Instituto de Macromoléculas da UFRJ e no Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG.

#### *4.4.5 Determinação do Tamanho de Partícula dos Catalisadores*

O tamanho de partícula médio estimado para os catalisadores foi obtido na análise por MEV (item 4.4.2) e pelo princípio de difração do laser, sendo que por MEV obtém-se apenas uma idéia aproximada do tamanho de partícula dos catalisadores.

O princípio básico na difração do laser é que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Basicamente as partículas em suspensão são medidas através da recirculação da amostra na frente do feixe de laser.<sup>98</sup>

As amostras foram analisadas no aparelho Mastersizer Microplus da Malvern da Innova com as seguintes condições:

- a) índice de refração dos catalisadores: 1,5;
- b) índice de refração do hexano: 1,38;
- c) velocidade da bomba de circulação: 3000 rpm;
- d) *laser power* maior que 70% no alinhamento do sistema;
- e) concentração entre 15 e 20% de obscuridade em hexano;
- f) dispersante: hexano.

Os resultados podem ser expressos de diferentes maneiras. O valor D (v,0.N) significa que N% da amostra apresenta diâmetro menor que o indicado, ou seja, 0.1 = 10%, 0.5 = 50% e 0.9 = 90%. D [4,3] é uma espécie de expressão do diâmetro médio em volume.

#### 4.4.6 Análises de Ti por Espectrofotometria Visível e Mg e Cl por Via Úmida

A determinação de Ti, Mg e Cl foi determinada por técnicas de via úmida descritas a seguir, utilizando uma quantidade de amostra que variou de aproximadamente 0,1 g a 1,0 g.<sup>99</sup>

Para determinar o teor de Ti total, a amostra de catalisador foi digerida em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sendo que a solução ácida de Ti (IV) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produz uma cor amarela. As

espécies coloridas formadas têm sido reconhecidas como  $[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2]^{-2}$  ou íon similar, mas também têm sido formuladas como  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{+4}$  ou um complexo análogo.

Como a intensidade da coloração é diretamente proporcional à concentração de Ti na amostra, a quantificação do teor de Ti foi feita por espectrofotometria visível (410 nm) no Espectrofotômetro Lambda 2 da Perkin-Elmer.

A determinação do  $\text{Ti}^{+3}$  é feita por oxirredução. A solução ácida de Ti foi titulada com uma solução de concentração conhecida de sulfato de cério IV. A análise deve ser executada sob atmosfera inerte, uma vez que o  $\text{Ti}^{+3}$  oxida-se facilmente.

Para analisar  $\text{Cl}^-$ , a solução ácida de catalisador foi levada a um pH no qual todo o Ti é precipitado. Na análise de cloretos, com as primeiras gotas de  $\text{AgNO}_3$  o indicador é adsorvido pelo precipitado de  $\text{AgCl}$  e a solução passa de lilás para um azul claro esbranquiçado devido à formação de quantidades cada vez maiores de  $\text{AgCl}$ . Ao atingir-se o ponto de equivalência, o indicador é desorvido do precipitado e a solução readquire sua cor lilás característica.

O Mg também foi determinado a partir da solução ácida do catalisador, após complexação dos íons  $\text{Mg}^{+2}$  pelo sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) na presença de tampão de amônia e indicador (comprimidos tampão). Na presença de Al (catalisadores pré-ativados), deve-se adicionar 5 mL de trietanolamina para que este não interfira na determinação do Mg.

#### 4.4.7 Determinação do Teor de Grupamentos Etóxi (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) e de Compostos Orgânicos Voláteis por Cromatografia Gasosa

Supõe-se que os catalisadores Ziegler-Natta sintetizados contêm sítios à base de grupamentos Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>Cl<sub>4-n</sub>, onde n varia de 0 a 3, os quais são denominados de clorotitanatos. Na ausência do cloro, ou seja, quando n = 4, sítios desta natureza são denominados titanatos.

Para quantificar o teor de grupamentos alcóxi, empregou-se um método baseado na hidrólise do catalisador seguida da análise do teor de álcool liberado por cromatografia gasosa (CG). A reação genérica de hidrólise do tetraetoxitânio com liberação de etanol é mostrada na Equação 11.



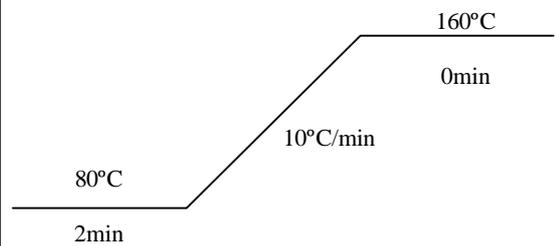
A validade da metodologia foi obtida mediante hidrólise de um composto padrão, Tyzor TPT (tetrapropiltitanato) fornecido pela DuPont, e análise do propanol liberado utilizando terc-butanol como padrão interno (PInt).

Para determinar a concentração do grupamento alcóxi (álcool) no catalisador, pesou-se para um Erlenmeyer de 50 mL, contendo barra de agitação, cerca de 1 g de amostra com precisão de 0,001 g. Adicionou-se 0,05 g a 0,1 g de terc-butanol (PInt) e 5 a 6 mL de água destilada. A mistura foi agitada por 10 minutos, sendo que a coloração da água ficou amarelada e observou-se a formação de um precipitado branco.

A solução aquosa foi injetada diretamente no cromatógrafo e quantificação foi feita pela técnica de padronização interna utilizando uma mistura sintética contendo etanol e terc-butanol na proporção de 1:1.

As análises foram realizadas na ULBRA no cromatógrafo gasoso Varian 3400CX com detector de ionização de chama (FID) conforme condições descritas na Tabela 11.

Tabela 11: Condições de análise de grupamentos etóxi por CG

Pressão na cabeça da coluna = 10 psi	FID (H <sub>2</sub> ): ≈ 30 mL/min
Fluxo de gás de arraste (N <sub>2</sub> ) ≈ 1 mL/min	FID (Ar): ≈ 300 mL/min
Razão do split: 1:600	Make up (N <sub>2</sub> ): ≈ 20 mL/min
	Temperatura Injetor: 220°C
Volume injetado (μL): = 1	Temperatura Detector: 250°C
Detector: FID	Programação de Temperatura: 
Coluna: capilar, fase apolar à base de dimetilsiloxano, comprimento 30m, diâmetro interno 0,32mm e espessura interna do filme de 0,25μm da J & W Scientific	

Algumas análises do hexano e Exxsol D30 foram realizadas na Copesul e na ISATEC. Na Copesul a análise qualitativa de alguns componentes foi feita no cromatógrafo gasoso HP 6890 com um detector de massa MSD5973N (CG-MS), enquanto a análise qualitativa e quantitativa, empregando padrões de n-parafinas de 1 a 14 carbonos com índices de retenção de Kovats e fatores resposta conhecidos, foi realizada no HP 5880A / PONA (Parafínicos Olefínicos Naftênicos Aromáticos). A análise dos compostos oxigenados foi feita no HP6890 / TEAG (*Traces of Ethers and Alcohols in Gasoline*).

Na ISATEC as análises qualitativas foram feitas em um cromatógrafo gasoso acoplado a um detetor de massa da Perkin-Elmer (Turbo Mass GC Mass Spectrometer). A quantificação foi realizada utilizando a técnica PIONA (Parafínicos Isoparafínicos Olefínicos Naftênicos Aromáticos).

#### *4.4.8 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)*

A análise de materiais com feixe de íons consiste em atingir a amostra com íons acelerados a altas velocidades que interagem com os átomos presentes na amostra e geram produtos que são medidos e analisados. Dentre as técnicas pertencentes a esse conjunto de análises, destacam-se RBS e Ion Scattering Spectroscopy (ISS).

A técnica de RBS permite a análise da superfície de materiais e consiste na determinação do número e da energia dos íons de um feixe monoenergético elasticamente retroespalhado pelo campo coulômbico dos núcleos atômicos da amostra. A interpretação dos dados relacionados às partículas retroespalhadas permite a obtenção de informação da composição e da espessura da amostra, além do perfil em profundidade de seus componentes.

Dentre outros fatores, a energia das partículas retroespalhadas depende da energia de incidência, das massas atômicas dos átomos envolvidos (feixe e amostra) e da profundidade na amostra em que ocorre o espalhamento. Considerando-se átomos a uma mesma profundidade na amostra, a energia dos íons retroespalhados é tanto maior quanto maior o número atômico do átomo no alvo. Uma partícula incidente que penetra na amostra perde energia cinética por interação com os elétrons no meio, antes e depois do espalhamento pelos núcleos. A energia perdida depende da composição da amostra e do comprimento da trajetória do íon incidente abaixo da superfície do material. No espectro de RBS, a altura do sinal (número de contagens) relativo ao espalhamento devido a um núcleo é proporcional à densidade do respectivo átomo na amostra. Assim, a razão atômica entre os átomos pode ser determinada a partir da altura dos sinais correspondentes a cada um no espectro de número de contagens *versus* energia das partículas detectadas.<sup>100,101</sup>

Nas análises dos catalisadores ZNST e ZNT utilizou-se o seguinte procedimento:

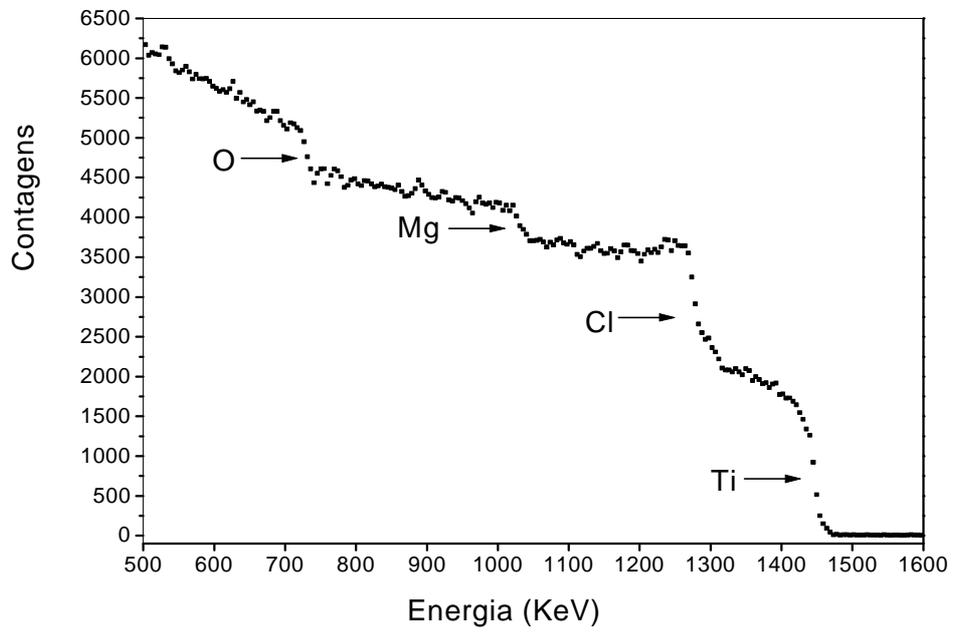
- a) dessecador, zeolita (13X), pastilhador ( $\varnothing = 17$  mm) e espátula permanecem por um período de 3h em estufa a 120°C;
- b) esfria-se o pastilhador em um dessecador e monta-se o mesmo sob fluxo contínuo de argônio. O argônio utilizado tem menos que 2 ppm de H<sub>2</sub>O e passou por peneira molecular;
- c) rapidamente, abre-se o tubo de Schlenk com o respectivo catalisador e retira-se apenas uma pequena quantidade colocando a mesma no orifício do pastilhador. Fecha-se o mesmo, insere-se na prensa e, a uma pressão inferior a 2 atm e um tempo de permanência de 1 a 3 s, pastilha-se o catalisador;

d) retira-se a pastilha e, para evitar danificação da mesma, transfere-se para um suporte metálico sob fluxo de argônio. Logo após ela é mantida numa cápsula pequena, passível de vedação, e armazenada em um dessecador (esfriado sob vácuo) com argônio até a hora da análise.

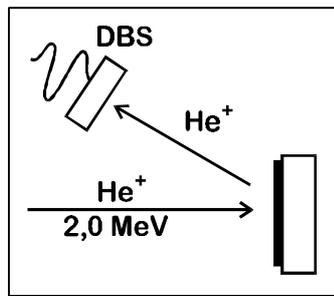
As pastilhas foram analisadas utilizando um acelerador de íons Van der Graaf de 2,5 MeV, feixe de partículas de  $^4\text{He}^+$  de 2,0 MeV e a detecção das partículas retroespalhadas foi feita com um detector de barreira de superfície a  $165^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe. O espectro foi analisado utilizando o software de simulação RUMP. Na Figura 19 ilustra-se o espectro e o caminho do feixe de íons ao longo da análise.

#### *4.4.9 Espectrometria Fotoelétrica de Raios X (XPS)*

Determinações de X-ray photoelectron spectra (XPS) foram realizadas no PHI 5600 Esca System ( $\Phi$  Physical Electronics) usando radiação monocromática  $\text{AlK}\alpha$  (1486.6 eV). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente com baixa resolução (energia 235 eV) e em alta resolução (energia de 23,5 eV) para determinação da energia de ligação.



A)



B)

Figura 19: Espectro (A) e caminho do feixe de íons (B) na análise por RBS.

Amostras foram dispostas em uma fita adesiva de cobre, sendo preparadas em uma câmara de luvas e transferidas sob atmosfera de nitrogênio e submetidas a vácuo até  $10^{-6}$  mbar com uma bomba turbomolecular (pré-câmara). Durante a coleta de dados, a câmara de alto vácuo foi mantida a  $5 \times 10^{-9}$  mbar. As medidas foram realizadas com um ângulo de  $75^\circ$  entre a superfície plana (amostra) e o detector. Usualmente em média 50 varreduras do sinal foram feitas para as janelas de energias de ligação selecionadas e processada pelo software fornecido pelo fabricante. A corrente da pistola eletrônica (neutralizador) foi de 21.5 mA. Foram realizadas três medidas por amostras e a repetibilidade da análise de XPS foi confirmada.

#### *4.4.10 Análise por Espectroscopia de Refletância Difusa no Infravermelho (DRIFTS)*

A técnica de refletância difusa foi desenvolvida para examinar a absorção da superfície de amostras difíceis de obter pastilhas e de pouca transmissão de radiação no infravermelho.

Quando a radiação infravermelha é direcionada para a superfície de uma amostra sólida, dois tipos de reflexões podem ocorrer: a refletância difusa e a especular. A componente especular é a radiação que é refletida diretamente da superfície e que não foi absorvida pela amostra. A refletância difusa é a radiação que penetra na amostra e dela emerge. O acessório de DRIFTS é desenhado de forma a maximizar a componente difusa e minimizar a especular.

Espectros obtidos pela técnica de refletância difusa frequentemente diferem dos espectros comuns de transmitância. Por esta razão o espectro é usualmente transformado para unidades Kubelka-Munk (K-M) que compensa estas diferenças.<sup>102</sup>

Atualmente, a maioria dos fabricantes de instrumentos FTIR oferecem acessórios que se ajustam ao compartimento da célula e permitem medidas de refletância difusa. A Figura 20 ilustra um tipo de acessório. O feixe colimado originário do interferômetro é refletido por dois espelhos planos até a lente parabólica ( $P_1$ ), que focaliza a radiação sobre um pequeno recipiente contendo a amostra ( $S$ ) sob a forma de pó. A radiação difusa é coletada por espelhos elipsoidais ( $E$ ) e focalizada por uma segunda lente parabólica ( $P_2$ ) sobre o detector ( $D$ ).

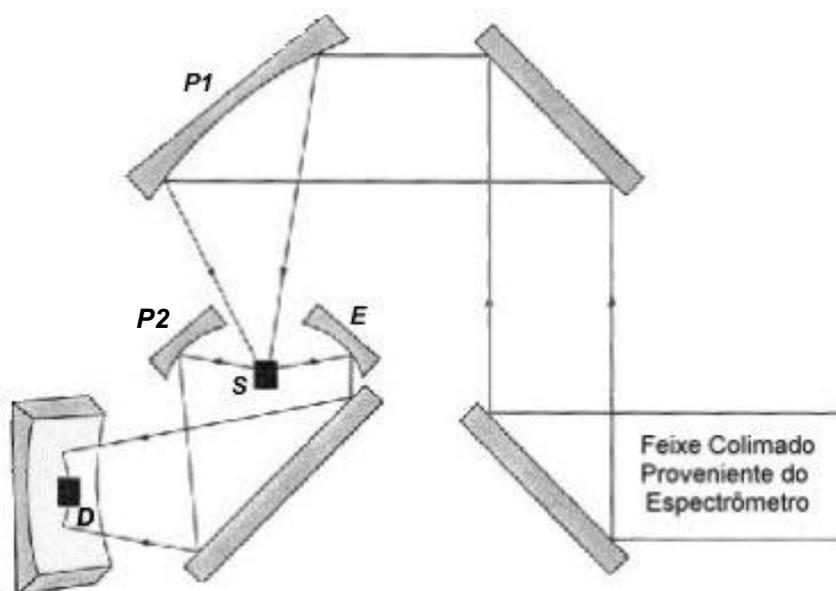


Figura 20: Princípio óptico do acessório de DRIFTS.

Para se obter um espectro utilizando-se espectrômetro de feixe simples, primeiro deve-se armazenar um sinal de referência. Este sinal de referência deve ser feito com amostra de boa refletância, como o cloreto de potássio finamente dividido. Em linhas gerais adotou-se o seguinte procedimento:

- a) o tubo de Schlenk e a espátula permanecem por 3h em estufa a 120°C;

- b) purga-se o aparelho por cerca de 20 minutos com fluxo contínuo de argônio;
- c) esfria-se o tubo de Schlenk sob vácuo, coloca-se argônio e, logo depois, é inserido o suporte com o compartimento para a amostra e o espelho;
- d) a fim de diminuir o tempo de manuseio do catalisador, mesmo que sob fluxo de argônio fora do seu recipiente original, retira-se o suporte e realiza-se o *background* sem a amostra. Depois dessa operação o suporte retorna ao tubo de Schlenk;
- e) próximo ao equipamento: abre-se o tubo de Schlenk que contém o catalisador e o que contém o compartimento (ambos com fluxo contínuo de argônio). Aproximam-se os dois e, com a espátula pequena, transfere-se a quantidade necessária para a análise (inferior a 10 mg);
- f) encaixa-se o suporte no aparelho e realiza-se a análise.

#### 4.4.11 Testes de Polimerização

As reações de polimerização em laboratório foram feitas utilizando um reator de aço inox (tipo autoclave), com capacidade de 1,5 L (Figura 21). Antes de cada polimerização o reator foi limpo e polido com escova de aço. Após sofreu processo de cozimento que consiste em simular uma reação, por uma hora a 80°C, dosando-se  $\pm$  900 mL de hexano e 20 mL de cocatalisador (TEA).

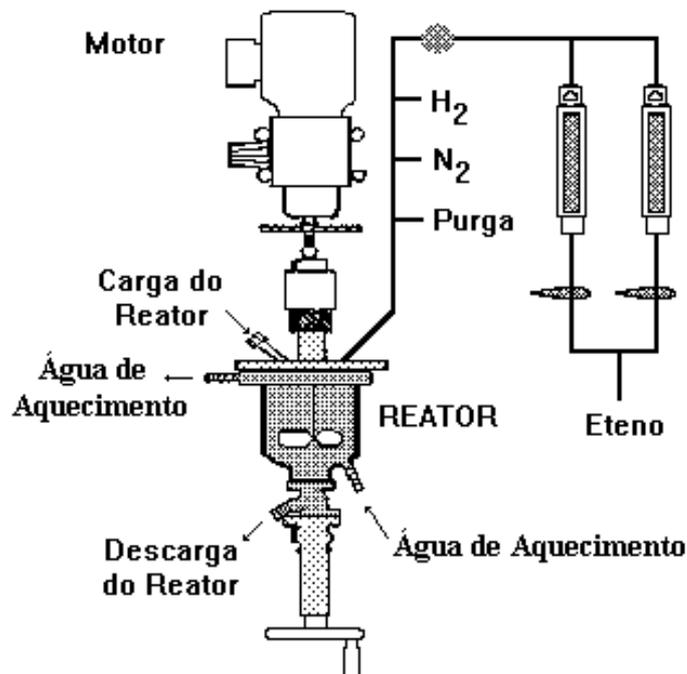


Figura 21: Representação do reator de bancada.

Sucintamente, seguiu-se o seguinte procedimento:

- a) prepara-se  $\pm 250$  mL da solução diluída do catalisador em Exxsol D30;
- b) adiciona-se ao hexano, já inertizado (volume final de 750 mL), cocatalisador em quantidade suficiente para obter-se a razão Al/Ti definida para o experimento, usualmente 50, e esta solução é então transferida para o reator. Para acerto da razão Al/Ti o teor de Ti é quantificado previamente por espectrofotometria visível;
- c) dosam-se, em seguida, 2 mL da diluição do catalisador, e fecha-se o reator, zerando o manômetro. Inicia-se a agitação (750 rpm) e o aquecimento;
- d) alimenta-se  $H_2$  conforme pressão desejada;
- e) a polimerização é mantida por duas horas, a partir da estabilização da temperatura no

- valor ajustado e abertura das válvulas dosadoras de etileno (através de uma válvula controla-se a pressão de etileno a ser mantida);
- f) no final do tempo, descarrega-se o reator, que é lavado com hexano. Resíduos de material são retirados na desmontagem e/ou no polimento do reator. Este procedimento é realizado logo após o teste;
  - g) a massa de polímero obtida é filtrada à pressão reduzida e seca por no mínimo uma hora em estufa a vácuo (80-90°C);
  - h) pesa-se o produto para se obter o rendimento. A amostra está pronta para os demais ensaios de caracterização.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO PEAD

As metodologias empregadas na caracterização do PEAD são detalhadas a seguir, sendo que se aborda de forma mais aprofundada as técnicas de densidade, MFR, GPC e DSC. Lembra-se que como densidade e MFR são empregadas como principais propriedades na classificação dos tipos de PEAD, a discussão dos efeitos da densidade e do MFR nas propriedades do polímero foi feita no item 2, Revisão Bibliográfica.

##### *4.5.1 Densidade*

A determinação da densidade foi baseada no método de deslocamento ASTM D 792,<sup>103</sup> o qual consiste na medida da densidade através da determinação do volume de um líquido de densidade conhecida, deslocado pela imersão total do corpo de prova. Ao imergir o corpo de prova no líquido (acetato de n-butila), desloca-se uma quantidade de líquido exatamente igual ao seu volume, e este recebe, pelo princípio de Archimedes, um empuxo

igual a massa do dito volume. Se a massa é dividida pela densidade do líquido (à temperatura do teste), obtém-se o volume do corpo de prova. A densidade é calculada conforme Equação 12.

$$r = (M_a \cdot r_{liq.}) / (M_a - M_b) \quad \text{Equação 12}$$

onde:

$r$  = densidade do material;

$M_a$  = massa do corpo de prova no ar;

$M_b$  = massa do corpo de prova no líquido;

$r_{liq.}$  = densidade do líquido na temperatura do teste.

#### 4.5.2 Taxa de Fluidez

A taxa de fluidez ou MFR (*melt flow rate*) indica a massa de amostra que é extrudada através de um orifício padrão ( $2,095 \pm 0,005$  mm), sob condições estabelecidas de temperatura ( $190 \pm 2^\circ\text{C}$ , para PEAD) e massa. Pela norma ASTM 1238,<sup>104</sup> temos as seguintes condições:

- a) ( E )  $190^\circ\text{C} / 2,16$  kg, abreviado como MFR (190/2,16);
- b) ( P )  $190^\circ\text{C} / 5,0$  kg, ou simplesmente MFR (190/5,0);
- c) ( F )  $190^\circ\text{C} / 21,6$  kg, abreviado como MFR (190/21,6).

O FRR é dado pela relação entre dois MFR obtidos em diferentes condições.

Na determinação dos MFR dos polímeros foram utilizados plastômetros modelo MP-E da Göttfert.

#### 4.5.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar e a DMM foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC). Há várias formas para se expressar a massa molar média, tais como:

- a) massa molar numérica média ( $M_n$ ): é definida como sendo a massa molar média de todas as cadeias, dividida pelo número total de cadeias, isto é, leva em conta mais o número de cadeias e, portanto, correlaciona propriedades que dependem da fração molar das espécies de baixa massa molar;
- b) massa molar ponderal média ( $M_w$ ): a massa molar das cadeias poliméricas é o mais importante; é definida como a fração ponderal das espécies multiplicadas por suas massas molares; correlaciona propriedades que dependem da fração mássica;
- c) massa molar Z média ( $M_z$ ): quando existe interesse em considerar mais fortemente a massa molar de cada fração utiliza-se  $M_z$ ; correlaciona as propriedades materiais que são dependentes do componente de alta massa molar da amostra;
- d) polidispersão: é a largura da curva de DMM, dada pela razão entre  $M_w$  e  $M_n$ .

Na análise por GPC, o polímero foi dissolvido em 1,2,4-triclorobenzeno e analisado no equipamento GPC modelo Waters 150C à 140°C, com uma série de 4 colunas marca TosoHaas GMHXL-HT e uma pré-coluna TosoHaas GMHXL-H. A curva de calibração foi obtida com 18 padrões de poliestireno monodispersos e 3 padrões de polietilenos monodispersos, sendo avaliada com um padrão de polietileno polidisperso (PE 1475).

A modelagem matemática através de deconvoluções foi realizada a partir dos dados de GPC, sendo que os cálculos foram realizados em planilha do programa Microsoft Excel e a solução numérica das deconvoluções foi feita a partir do aplicativo *Solver*.

#### *4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

A determinação das temperaturas de transição (cristalização, fusão, transição vítrea, etc.), do calor de fusão e cristalização é fundamental para a identificação e caracterização dos polímeros.

No método de análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), cerca de 10 mg do material a ser testado (panela selada) e a referência (panela selada vazia) são aquecidos ou resfriados a uma velocidade constante em atmosfera controlada (10°C/min), determinando-se a diferença de energia aplicada entre a amostra e a referência em função da temperatura. O resultado é a curva de DSC.<sup>105,106</sup>

Nas análises empregou-se o aparelho DSC 2920 da TA Instruments com acessório de refrigeração denominado de RCS ou Refrigerated Cooling System.

#### *4.5.5 Técnicas Complementares de Caracterização dos Polímeros Obtidos*

Na Tabela 12 são resumidas as técnicas complementares empregadas na caracterização de polímeros. A maioria das análises foi feita empregando métodos que estão de acordo com

as normas ASTM ou ISO, as quais são citadas como referências bibliográficas e, caso exista interesse, informações adicionais sobre as metodologias utilizadas podem ser obtidas.

Como pode ser visto, muitas análises empregam corpos-de-prova obtidos por prensagem, os quais também são climatizados por um tempo antes da análise sob determinadas condições de temperatura e umidade relativa do ar.

Tabela 12: Métodos complementares de análise de polímeros

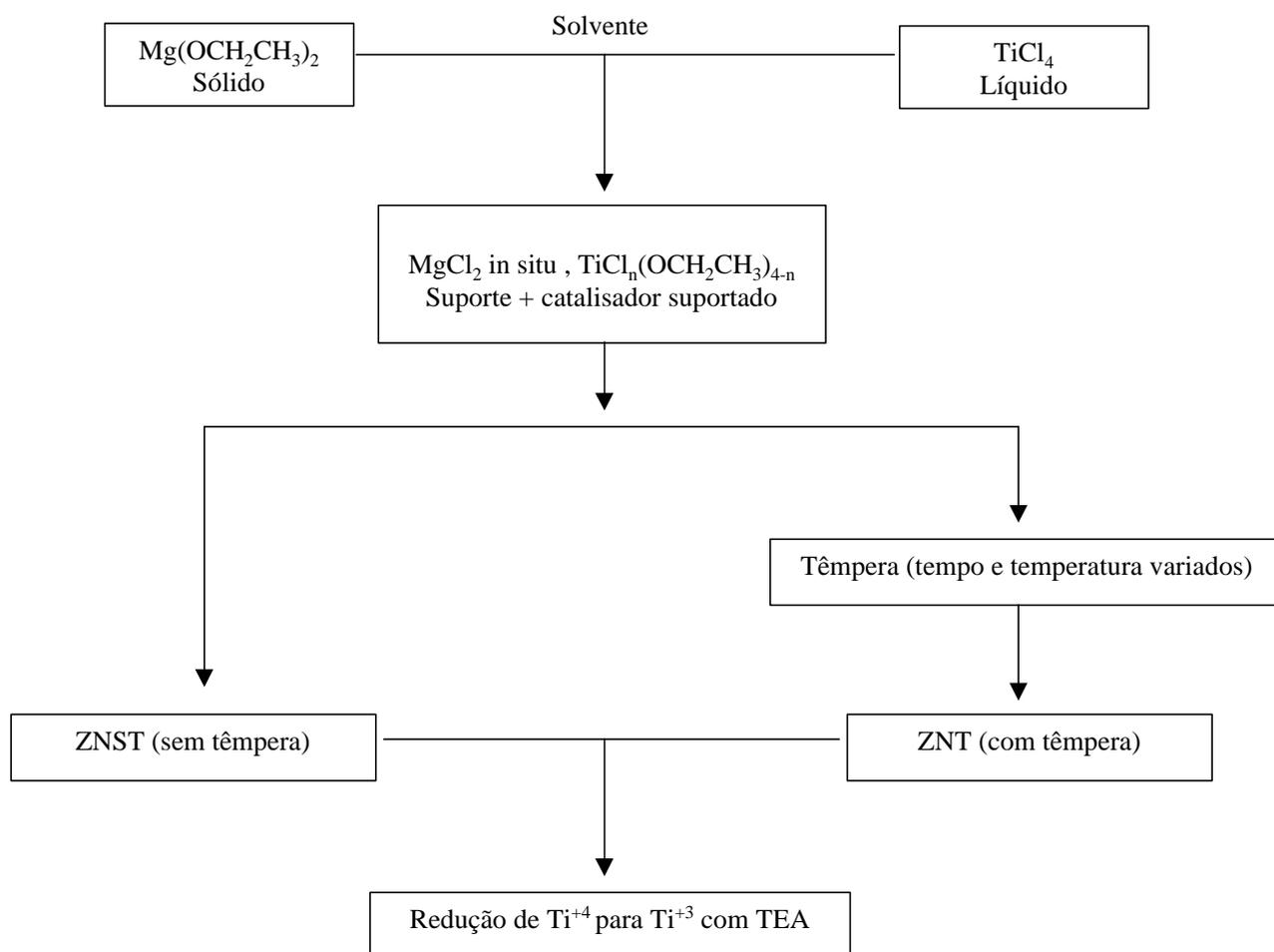
Propriedade Medida	Aparelho	Corpo-de-prova	Tempo de Climatização a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ (h)	Método	Referência
Taxa de inchamento	Reômetro capilar marca Instron, modelo 3210	Pó	0	ASTM D 3835 - 90	107
Tensão e alongamento % no escoamento e na ruptura	Máquina Universal de Ensaios, marca Instron modelo 4204.	Prensado	Mínimo 40	ASTM D 638/02	108
Módulo elasticidade ou módulo Young	Máquina Universal de Ensaios, marca Instron modelo 4204.	Prensado	Mínimo 40	ASTM D 790/02, Procedimento "B"	109
ESCR	Banho com controle de temperatura	Prensado	Mínimo 40 e máximo 96	ASTM D - 1693/00	110
PI, Viscosidade Zero	Dynamic Stress Rheometer SR 5000	Prensado	0	ISO/FDIS 6721-10	111

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nesta Tese foram preparados catalisadores Ziegler-Natta (ZN) heterogêneos, a partir de tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e etilato de magnésio,  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ , estudando variáveis do processo de síntese. A preparação dos catalisadores envolveu as duas etapas descritas no Esquema 3, sendo a primeira relativa a reação do  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ , gerando  $\text{MgCl}_2$  *in situ* e o catalisador suportado, e a segunda relacionada ao tratamento térmico deste. A redução dos catalisadores foi feita antes das reações de polimerização de eteno.

Dos vários catalisadores preparados neste trabalho, foram selecionados dois catalisadores, um não submetido ao processo de têmpera, denominado ZNST (ZN sem têmpera), e outro submetido ao processo de têmpera e denominado ZNT (ZN temperado). A seleção dos catalisadores foi principalmente em relação a atividade catalítica.



Esquema 3: Etapas da preparação dos catalisadores ZNT e ZNST.

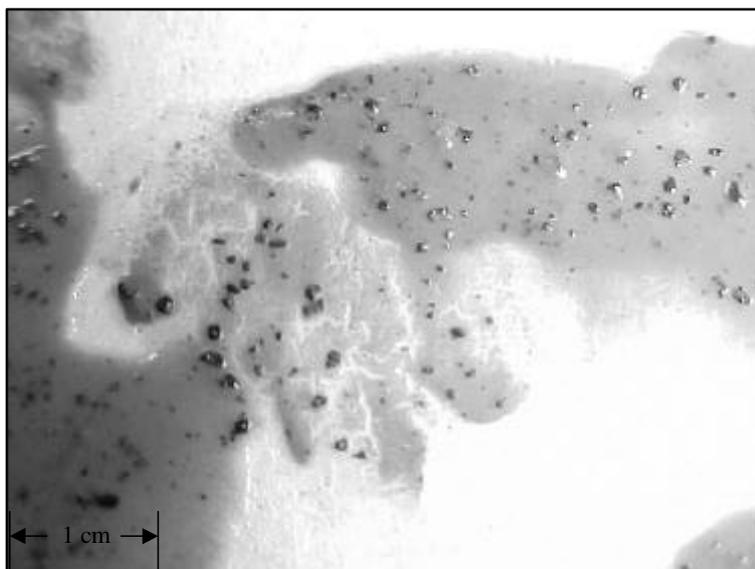
Em linhas gerais, os resultados e discussão destes foram estruturados de acordo com a seguinte seqüência:

- a) síntese de catalisadores;
- b) análise da composição química e natureza dos sítios catalíticos;
- c) morfologia e propriedades físicas dos catalisadores;
- d) avaliação do desempenho dos catalisadores em polimerizações de eteno;
- e) deconvolução de curvas de GPC e tipos de sítios ativos;
- f) avaliação do modelo núcleo-superfície e comportamento cinético dos catalisadores;
- g) propriedades do PEAD versus o tipo de catalisador.

## 5.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Na preparação dos catalisadores a partir de  $\text{TiCl}_4$  (líquido) e  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  (sólido) foi necessário ajustar as condições de reação entre estes no sentido de se controlar a formação das partículas. Verificou-se que a adição rápida do  $\text{TiCl}_4$  no meio contendo o alcóxido de magnésio, ou seja, em um tempo inferior a 30 minutos, levava à formação de partículas com morfologia não desejável devido a reação altamente exotérmica e de difícil controle da remoção do calor. Por outro lado, uma adição mais controlada e lenta do  $\text{TiCl}_4$ , em cerca de duas horas, propiciou a formação de partículas de maneira mais uniforme ou com morfologia mais adequada. A Figura 22 mostra fotografias obtidas com uma câmara digital das partículas de catalisador ZNT obtidas em condições inadequadas ou favoráveis.

A



B

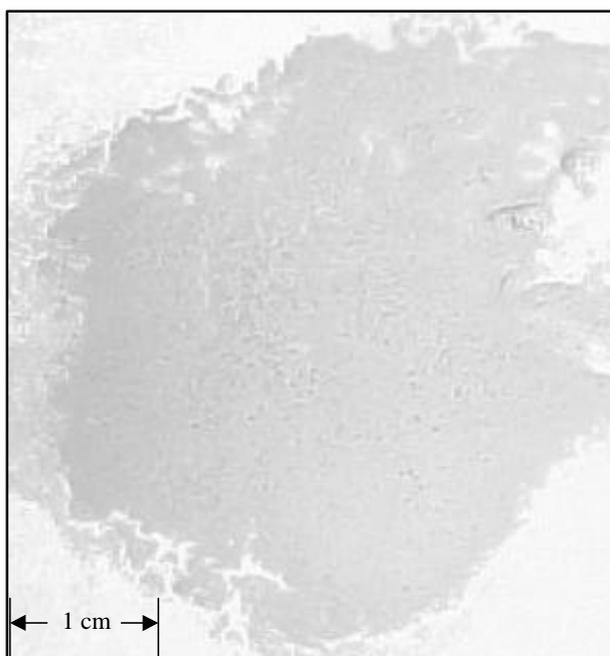


Figura 22: Fotografias do catalisador ZNT obtido em condições inadequadas (A) ou ótimas de reação (B).

A formação da partícula do catalisador ocorre devido a formação de  $MgCl_2$  *in situ*, através da cloração do magnésio pelo  $TiCl_4$ , com subsequente precipitação e aglomeração de sub-partículas deste cloreto de magnésio. Durante a formação das partículas do catalisador ocorre a fixação neste de moléculas de compostos de titânio gerados na reação. Após, efetua-se o tratamento térmico, denominado têmpera.

Neste trabalho foram preparados diferentes catalisadores variando o tempo e a temperatura da têmpera para avaliar o efeito destas variáveis. Optou-se por avaliar temperaturas acima de  $100^\circ C$  e tempos elevados de têmpera (40h ou 60h), por serem condições extremas de têmpera. Assim, foi possível obter e comparar catalisadores temperados, denominados ZNT, com um catalisador que não foi submetido ao processo de têmpera e denominado ZNST.

A atividade catalítica dos catalisadores em polimerizações de eteno em reator de bancada, em função do tempo e da temperatura de têmpera, é mostrada na Tabela 13.

Tabela 13: Atividade catalítica dos catalisadores em função do tempo e da temperatura de têmpera

Condição*	Nº avaliações	Temperatura da têmpera ( °C )	Tempo da têmpera (h)	Atividade catalítica (g/mmol Ti.h)**	CV dos resultados da atividade catalítica (%)***
1	2	0	0	$565 \pm 10$	2
2	2	110	60	$344 \pm 139$	40
3	3	120	40	$298 \pm 134$	45
4	2	130	40	$257 \pm 130$	51
5	3	120	60	$182 \pm 67$	37

\* Temperatura  $85^\circ C$ , TEA, Al/Ti = 50, pressão do  $C_2$  de 6,2 bar, pressão  $H_2$  de 1,26 bar, tempo de 2h;

\*\* Média  $\pm$  desvio padrão da medida;

\*\*\* CV = coeficiente de variação.

Apesar do alto coeficiente de variação (CV) da atividade catalítica, verificou-se que houve uma nítida tendência de que a têmpera reduz a atividade catalítica. O catalisador não temperado apresentou a maior atividade catalítica na polimeriza o do eteno.

Em fun o dos resultados da atividade catalítica, optou-se por avaliar nesta Tese os catalisadores que apresentaram maior e menor atividade, ou seja, o catalisador não temperado denominado ZNST (condi o 1) e o catalisador com têmpera a 120 C por 60h denominado ZNT (condi o 5). Considerando que a atividade de um catalisador   uma consequência da concentra o e tipos de sítios ativos presentes nestes, a sele o de ambos com maior e menor atividade foi feita com o objetivo de se garantir uma diferença entre estes e possibilitar uma melhor avalia o e verifica o dos tipos de sítios ativos formados.

### 5.3 ANÁLISE DA COMPOSI O QUÍMICA E NATUREZA DOS SÍTIOS CATALÍTICOS

A Tabela 14 apresenta os valores de Ti, Mg e Cl dos catalisadores ZNT e ZNST obtidos por via úmida e o teor de grupos etóxi, obtido por CG. Para melhor visualizar e discutir os resultados, os mesmos foram expressos na forma de razão molar Mg:Ti:Cl, fixando o Mg como 1.

Tabela 14: Composição química dos catalisadores ZNST e ZNT

<b>Catalisador</b>	<b>Mg*</b>	<b>Cl*</b>	<b>Ti*</b>	<b>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**</b>
<b>ZNST</b>	1,0	2,3	0,3	0,5
<b>ZNT</b>	1,0	3,4	1,3	≈0

\* CV máximo de 10%;

\*\* CV máximo de 2%.

Pelos teores de titânio e cloro verifica-se que a têmpera ou tratamento térmico do catalisador leva a uma maior fixação de Ti e Cl neste, ao mesmo tempo que reduz o teor de grupamentos etóxi. Supondo que os catalisadores ZN sintetizados contenham sítios à base de grupamentos clorotitanatos,  $Ti(OCH_2CH_3)_nCl_{4-n}$ , onde n varia de 0 a 4, conclui-se que a têmpera modifica de forma significativa a natureza dos sítios ativos presente nestes.

No sentido de corroborar os resultados da análise dos catalisadores por métodos convencionais, estes tiveram a sua composição química determinada pelas técnicas de RBS e XPS. Cabe ressaltar que os valores de RBS referem-se a análise elementar total da amostra, enquanto a técnica XPS fornece a composição elementar da superfície dos catalisadores. Os valores de Ti, Cl e O de análises em duplicata por RBS e da análise por XPS estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Composição química de ZNST e ZNT por RBS e XPS\*

Catalisador	Técnica	Mg	Cl	Ti	O
ZNST	RBS	1,0	1,5 ± 0,4	2,9 ± 0,9	0,3 ± 0,1
	XPS	1,0	1,5	0,1	1,0
ZNT	RBS	1,0	1,6 ± 0,5	1,3 ± 0,6	3,2 ± 1,1
	XPS	1,0	1,7	1,7	4,8

\* Razão molar.

Desconsiderando o resultado de Ti obtido por RBS do catalisador ZNST, extremamente diferente dos valores obtidos por espectrofotometria visível e XPS, os valores de Ti obtidos por RBS e XPS indicam que o catalisador ZNT possui maior concentração de Ti que o catalisador ZNST. Comparando-se os valores obtidos pelas duas técnicas, verifica-se que os catalisadores ZNST e ZNT apresentam teor semelhante de Cl, no entanto, o catalisador ZNT tem um teor muito maior de oxigênio que o catalisador ZNST. Assim, verifica-se que a temperatura do catalisador possibilita ou favorece a fixação de compostos de Ti oxigenados, diferentes daqueles depositados na cloração do  $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$  com  $\text{TiCl}_4$ .

A Tabela 16 apresenta os valores da energia de ligação ou *binding energy* (BE) e da largura à meia altura do pico de intensidade máxima ou *full width at half maximum intensity* (FWHM) obtidos por XPS.

Tabela 16: Energia de ligação e FWHM do Ti nos catalisadores ZNST e ZNT

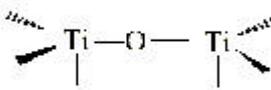
Catalisador	BE (eV)	FWHM
ZNT	458,50 ± 0,01	1,4
ZNST	458,40 ± 0,01	2,3

Os resultados de BE, próximos a 458,0 eV, indicam que o estado de oxidação dos átomos de Ti no catalisador é  $Ti^{+4}$ .<sup>35, 112-115</sup> Este estado de oxidação está coerente com o tipo de Ti fixado nos catalisadores, já que estes não foram ainda ativados com cocatalisador, para obtenção da forma ativa de  $Ti^{+3}$ . Verifica-se que no catalisador ZNST o Ti apresenta menor BE que no catalisador ZNT, o que poderia, por efeito eletrônico, indicar que o catalisador ZNST seria mais ativo, o que corrobora os resultados obtidos anteriormente (Tabela 13). O valor de FWHM está relacionado a quantidade de sítios de Ti e o maior valor para catalisador ZNST sugere que o catalisador ZNST tem um maior heterogeneidade na natureza de sítios dispostos na superfície do ZNST, conforme já observado para outros catalisadores.<sup>112-115</sup> Portanto, ao se fazer a têmpera do catalisador se restringe o número ou tipos de sítios de Ti possíveis de ocorrer ou se formar.

Combinando-se os resultados das análises química e instrumental dos catalisadores e, considerando-se em especial a concentração dos grupamentos etóxi obtido por CG, verifica-se que deve existir uma quantidade significativa de sítios de Ti na superfície do catalisador ZNT contendo oxigênio. Esses seriam distintos dos sítios de Ti do catalisador ZNST, o qual deve conter sítios de Ti com grupamentos  $-OCH_2CH_3$  detectados por CG, o que não foi observado para o catalisador que sofreu têmpera (ZNT). No entanto, pelas análises de RBS e XPS detectou-se uma maior concentração de oxigênio no catalisador ZNT, indicando que sítios de Ti contendo oxigênio, em outra forma que não o grupamento  $OCH_2CH_3$ , estão presentes no catalisador.

A partir das considerações acima, verifica-se que os catalisadores ZNST e ZNT devem possuir sítios de Ti conforme aqueles propostos na Tabela 17.

Tabela 17: Principais tipos de sítios de Ti nos catalisadores com e sem têmpera

Catalisador	Etapa	Principais sítios suportados
ZNST	Antes da têmpera	$\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{4-n}\text{Cl}_n$ (n = 0, 1 ou 2) + outros sítios
ZNT	Após a têmpera	 + outros sítios, incluindo clorotitanatos

Em outras palavras, na formação dos sítios de Ti, propõe-se que na reação de têmpera é eliminado cloreto de etila, transformando os sítios do tipo  $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (titanato), e/ou  $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  e/ou  $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  em sítios titanoxano ( $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ ). A Figura 23 mostra esquematicamente, a reação de formação de sítios titanoxano, proposto a partir dos sítios de etóxido de Ti.

Para corroborar o modelo de sítios de Ti proposto de formação de titanoxano durante a reação de têmpera, ou seja, a transformação de sítios do tipo  $-\text{TiCl}_n(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{4-n}$  (com n = 0, 1 ou 2), em titanoxano, com a eliminação de cloreto de etila, analisou-se por CG-MS o solvente utilizado na preparação de ambos catalisadores ZNT e ZNST. Verificou-se que no sobrenadante do catalisador ZNT, após a têmpera, o teor de cloreto de etila era de  $200 \pm 100$  ppm, enquanto no sobrenadante do catalisador ZNST este foi praticamente nulo.

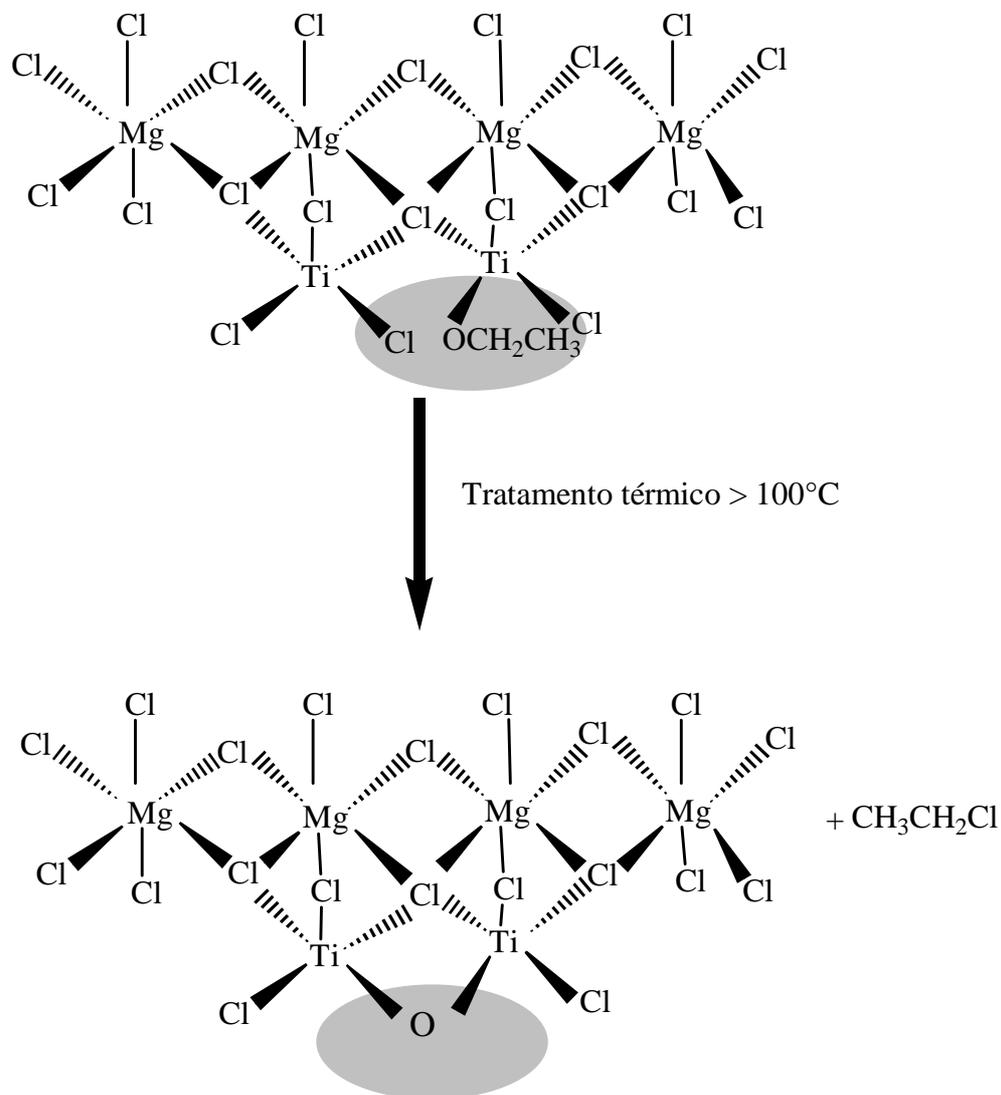


Figura 23: Formação de sítios titanoxano durante a têmpera do catalisador.

Os catalisadores ZNST e ZNT também foram analisados por DRIFTS, seguindo uma metodologia empregada na análise de diferentes suportes e catalisadores.<sup>117</sup> As regiões do espectro de interesse, cuja área foi integrada a partir da linha de base, são apresentadas nas Figuras 24 e 25, respectivamente, relativos as regiões P1 e P2. A região P1 é relativa aos estiramentos -C-H dos grupamentos alquila do grupo titanato  $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_n$ , sendo que integrou-se a área de  $2834\text{ cm}^{-1}$  a  $2886\text{ cm}^{-1}$  (AP1). A região P2 é relativa aos estiramentos do grupo titanoxano (Ti-O-Ti) e a área foi integrada de  $510\text{ cm}^{-1}$  a  $855\text{ cm}^{-1}$  (AP2).

No decorrer das medidas por DRIFTS foi constatado que a espessura da amostra influenciava de modo a aumentar ou diminuir as bandas espectrais (áreas do espectro de DRIFTS ou AP1 e AP2). Mesmo com as devidas precauções era impossível, manualmente, manter sempre o mesmo nível do pó compactado no porta-amostra. A prensagem no pastilhador foi evitada pela instabilidade das amostras e natureza corrosiva dessas. Assim, considerando que a espessura não é uniforme, existe uma imprecisão nas medidas, mas é possível verificar a tendência com relação a formação de um ou outro tipo de composto de Ti pela razão AP2/AP1.

Na Tabela 18 são apresentados os valores relativos a integração das áreas AP1 e AP2 e razão AP2/AP1 dos espectros de DRIFTS dos catalisadores ZNT e ZNST, os quais foram submetidos à diferentes temperaturas,  $25^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$  em atmosfera de argônio antes da análise.

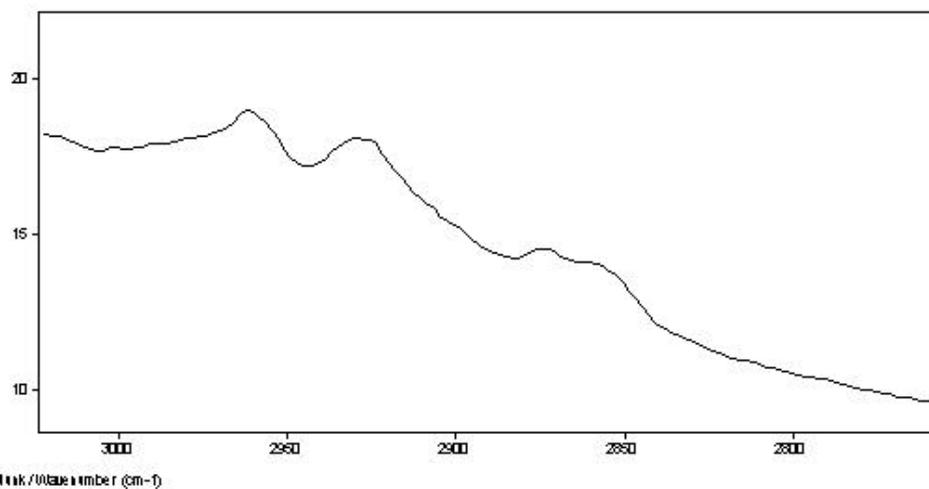


Figura 24: Região P1 do espectro de DRIFTS do estiramento -C-H do grupo titanato ( $\text{TiO-CH}_2\text{CH}_3$ ).

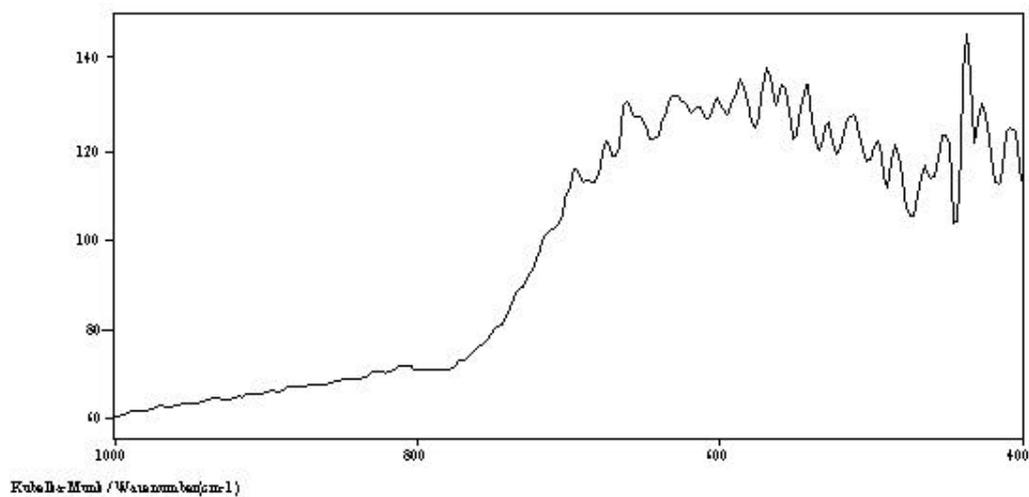


Figura 25: Região P2 do espectro de DRIFTS dos estiramentos do grupo titanoxano ( $\text{Ti-O-Ti}$ ).

Tabela 18: Efeito do tratamento térmico nas áreas P1 e P2 do espectro de DRIFTS dos catalisadores

Catalisador Temperatura (°C)	ZNT			ZNST		
	AP1	AP2	AP2/AP1	AP1	AP2	AP2/AP1
25	46 ± 13	10.748 ± 1.505	234 ± 29	93 ± 20	7.867 ± 1.433	85 ± 5
60	102 ± 6	27.592 ± 1.551	269 ± 3	27 ± 6	8.214 ± 549	316 ± 79
120	42 ± 6	21.886 ± 4.185	523 ± 25	24 ± 6	31.886 ± 7.300	1.358 ± 76

Observa-se uma tendência de aumento da razão AP2/AP1 em função do aumento da temperatura de 25°C para 120°C, sendo muito mais pronunciada para o catalisador ZNST, o que é mais uma evidência da formação de grupamento titanoxano, relacionado a área AP2, a partir da reação dos grupos titanatos, relacionados a área AP1.

Como o grupamento titanoxano reage com CO<sub>2</sub>, a presença do mesmo levaria a formação de carbonato na superfície do catalisador.<sup>117</sup> Assim, procedeu-se a análise dos catalisadores ZNST e ZNT em diferentes atmosferas, argônio ou CO<sub>2</sub>, a 25°C. Os valores obtidos na integração das áreas AP1 e AP2 e da razão AP2/AP1 relativos às análises dos catalisadores nas diferentes atmosferas são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Efeito da atmosfera nas áreas P1 e P2 do espectro de DRIFTS dos catalisadores

Catalisador Atmosfera	ZNT			ZNST		
	AP1	AP2	AP2/AP1	AP1	AP2	AP2/AP1
Argônio	46 ± 13	10.749 ± 1.505	234 ± 29	93 ± 20	7.867 ± 1.433	85 ± 5
CO <sub>2</sub>	43 ± 3	57.869 ± 3.593	1.358 ± 39	47 ± 0	21.041 ± 408	447 ± 7

Pelos valores da integração das áreas AP1 e AP2, observa-se nitidamente o acréscimo da área AP2 dos catalisadores quando estes são colocados em uma atmosfera de CO<sub>2</sub> ao invés da atmosfera de argônio, ou seja, com a mudança de atmosfera de argônio para CO<sub>2</sub> ocorre o aumento da razão AP2/AP1, muito mais pronunciado na análise do catalisador ZNT.

Ressalta-se também que nos espectros de DRIFTS das amostras comprovou-se a presença de uma banda na região compreendida entre 1745 e 1525 cm<sup>-1</sup>, devido ao estiramento relativo ao grupamento –CO ou como pode ser visto na Figura 26. Este estiramento comprova a formação de alguma estrutura carbonato com o Ti devido a inserção do CO<sub>2</sub> no catalisador.<sup>117</sup>

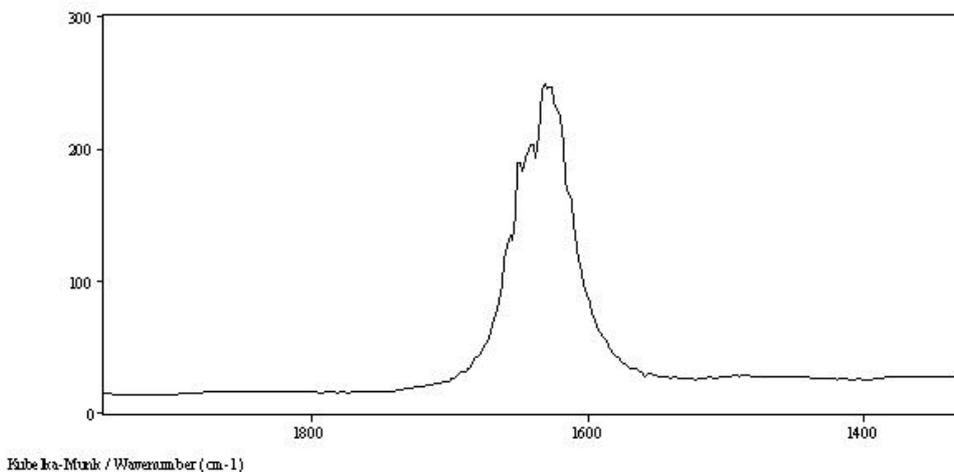


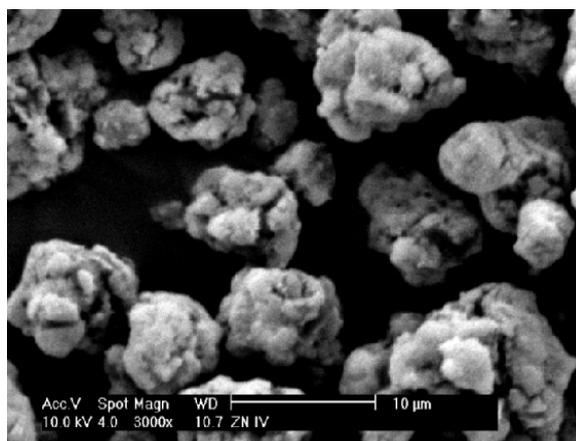
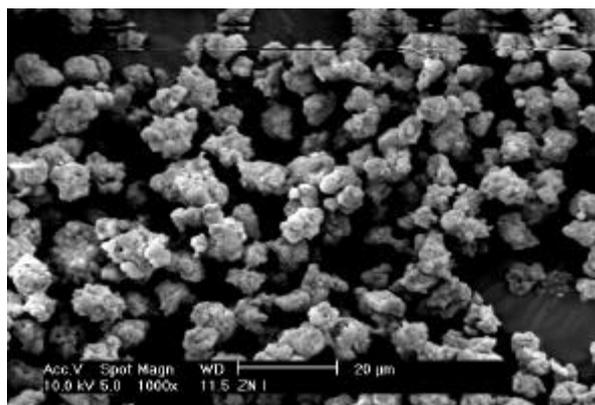
Figura 26: Região do espectro de DRIFTS do catalisador ZNT relativo ao estiramento –CO.

Em suma, os resultados das análises dos catalisadores por CG-MS e DRIFTS ratificam a proposta de que a reação de têmpera na preparação dos catalisadores transforma sítios do tipo  $\text{-Ti(OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (titanato), e/ou  $\text{-Ti(OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  e/ou  $\text{-Ti(OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  em titanoxano pela eliminação de cloreto de etila possivelmente entre dois sítios de Ti adjacentes (Figura 23), ratificando os resultados da análise da composição química por métodos convencionais, XPS e RBS.

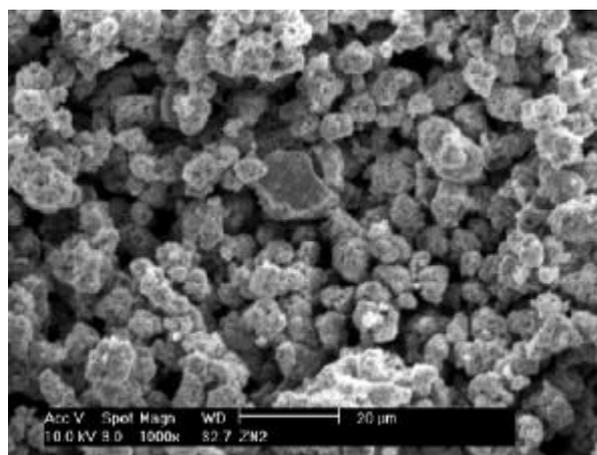
#### 5.4 MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS CATALISADORES

A Figura 27 apresenta as micrografias de MEV dos catalisadores ZNST e ZNT. Observa-se que as partículas de ambos catalisadores não apresentam forma definida, sendo disformes, e com tamanho de partícula semelhante. Portanto, a têmpera não muda a morfologia da partícula do catalisador e sim a sua composição química como já discutido.

Para uma melhor avaliação do tamanho médio de partícula, os catalisadores foram analisados em suspensão em hexano através de difração de laser e os resultados do diâmetro médio das partículas, incluindo os valores estimados por MEV, estão apresentados na Tabela 20.



**A)**



**B)**

Figura 27: Micrografias de MEV dos catalisadores ZNT 1000X e 3000X (A) e ZNST 1000X (B).

Tabela 20: Diâmetro médio de partícula estimado para os catalisadores ZNST e ZNT

Catalisador	Diâmetro Médio da Partícula	
	Laser (mm)	MEV (mm)
ZNT	≈10	< 15
ZNST	≈10	< 15

Verifica-se que o diâmetro médio dos catalisadores com ou sem têmpera é semelhante, sendo aproximadamente igual a 10 µm quando analisado em suspensão em hexano, e menor que 15 µm quando determinados por MEV. O valor de MEV é um valor estimado, uma vez que não foi feita uma análise estatística aprofundada porque não havia um software de análise de imagens acoplado ao equipamento.

Os valores da área superficial dos catalisadores, pelo método BET e do diâmetro médio e do volume de poros, pelo método BJH, estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21: Área superficial, volume e diâmetro de poro dos catalisadores ZNST e ZNT

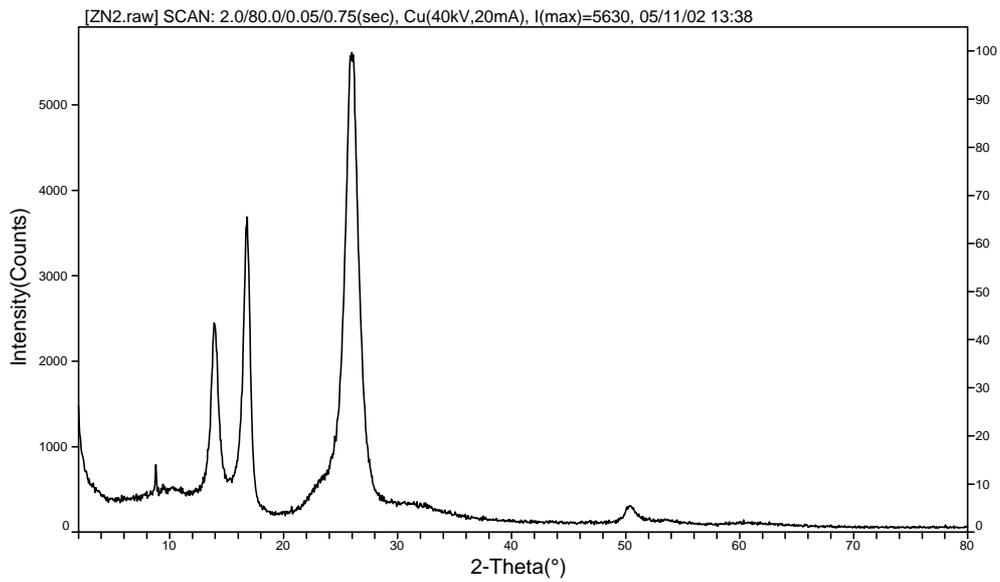
Catalisador	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio dos Poros (nm)
ZNST	126	0,50	11,0
ZNT	121 ± 5	0,32 ± 0,1	11,5 ± 3,0

Não foram verificadas diferenças significativas entre as características físicas dos catalisadores, sendo os valores da área superficial, volume e diâmetro médio dos poros semelhantes. Deve-se considerar que foi feita somente uma determinação do catalisador ZNST e não se tem a incerteza das medições.

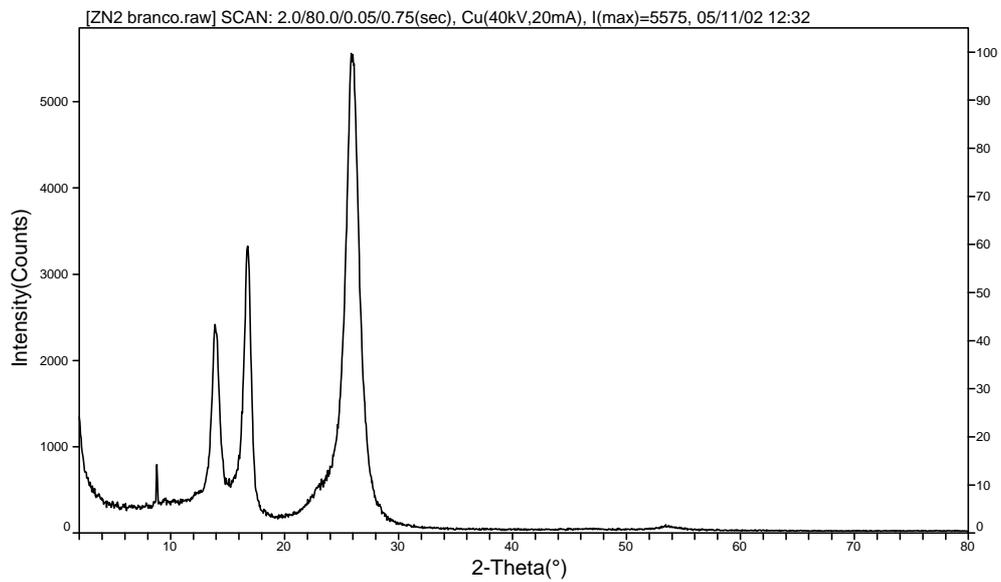
A área superficial do catalisador maior que  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  se justifica pela redução do tamanho de partícula do sólido formado, uma vez que o etilato de magnésio, com tamanho médio de partícula superior a  $350 \text{ }\mu\text{m}$  e área superficial próxima a  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , reage com  $\text{TiCl}_4$  líquido com formação de novas partículas, ou seja, as partículas do catalisador com tamanho médio inferior a  $15 \text{ }\mu\text{m}$ .

As Figuras 28 e 29 apresentam os difratogramas obtidos na análise por DRX do catalisador ZNST e do filme de Mylar (poliéster) utilizado na preparação da amostra. Praticamente só se observa a difração do Mylar que ocorre na região de  $0$  a  $30^\circ$ . A difração de raio X do catalisador indica que este pode ser considerado amorfo, uma vez que só se observam picos alargados e um forte espalhamento difuso, o que indica que a cristalinidade é muito pequena.<sup>48</sup>

Em suma, os catalisadores ZNST e ZNT, preparados como descritos nesta Tese, são sólidos amorfos, com tamanho médio da partícula em torno de  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , área superficial próxima a  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume de poros de aproximadamente  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$  e diâmetro de poro de cerca de  $11 \text{ nm}$ . Assim, a têmpera do catalisador causa uma mudança na sua composição química, sem alterar as propriedades físicas.



**A)**



**B)**

Figura 28: Difratoogramas do catalisador ZNST (A) e do Mylar (B).

## 5.5 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES ZNST E ZNT EM POLIMERIZAÇÕES DE ETENO

Em função da verificação da existência de sítios de Ti diferentes em ambos catalisadores, tipo titanato e titanoxano, optou-se por avaliar o comportamento destes em polimerizações de eteno com a relação a dois cocatalisadores de alquilalumínio: o trietilalumínio (TEA) e o isoprenilalumínio (IPRA). O IPRA tem estrutura mais complexa, representado por  $(C_5H_{10})_x(i-C_4H_9)_yAl_z$ , sendo a quantidade de substituintes  $C_5H_{10}$  cerca de quatro vezes maior que os substituintes  $i-C_4H_9$ . Por outro lado, o TEA tem um maior poder de redução que o IPRA, no qual os grupamentos etila tem menor efeito estérico. Assim, optou-se por avaliar o efeito dos cocatalisadores TEA e IPRA, fixando o catalisador ZNT, e foi feita a comparação dos catalisadores ZNST versus ZNT empregando o mesmo cocatalisador TEA.

Destaca-se que para fins de comparação, em todo o trabalho foram considerados somente dados das polimerizações realizadas sequencialmente e no mesmo período de tempo com o intuito de evitar variações devido às condições do sistema ou do teste de polimerização. A maioria das polimerizações foram realizadas à  $85^\circ C$ , com razão molar Al/Ti igual a 50, empregando pressões de  $H_2$  e  $C_2$  iguais a 1,26 bar e 6,2 bar, respectivamente.

A Figura 29 apresenta a curva da cinética de polimerizações do eteno em reator de bancada para ambos catalisadores ZNST e ZNT.

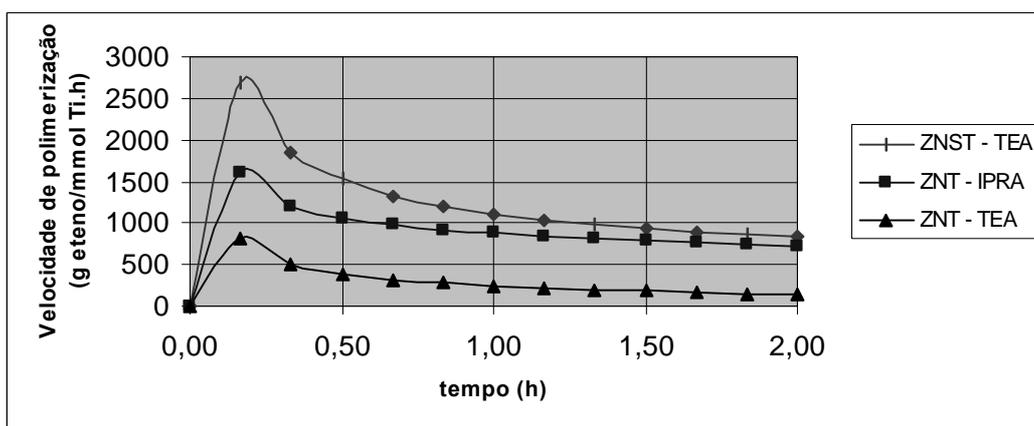


Figura 29: Curva cinética da polimerização de eteno com os diferentes sistemas catalíticos.

Verifica-se que os três sistemas catalíticos, independente do tipo de catalisador ou cocatalisador, apresentam uma atividade máxima no início da polimerização, em torno de 10 minutos, além do mesmo perfil cinético. O sistema catalítico ZNST-TEA apresentou maior atividade catalítica até a primeira hora de reação, no entanto, após este período não apresenta diferença significativa quando comparado com o ZNT-IPRA. Como o ZNST tem uma composição química distinta do ZNT, os diferentes tipos de sítios, conforme descrito anteriormente, devem influenciar o melhor desempenho do ZNST em termos da atividade catalítica. O ZNT-TEA foi o sistema catalítico que apresentou a menor atividade catalítica ao longo do tempo de polimerização. Em suma, a reação de têmpera na preparação do catalisador modifica a atividade do catalisador, mas não o perfil da curva cinética da reação de polimerização do eteno.

No caso do catalisador ZNT, observa-se que a utilização do IPRA em vez do TEA, como cocatalisador, modifica a atividade catalítica, mas mantém o perfil da curva cinética. Observa-se para este catalisador que a sua atividade catalítica com IPRA é maior que a do com TEA, o que deve estar relacionado a uma ativação diferenciada dos sítios de Ti do ZNT.

Para avaliar melhor a ativação diferenciada dos sítios do catalisador ZNT, pelo alquilalumínio, procedeu-se também uma avaliação do efeito da temperatura na atividade catalítica dos sistemas ZNT-TEA versus ZNT-IPRA. As condições de polimerização foram as mesmas citadas anteriormente, excetuando a temperatura que foi de 80°C, 85°C e 90°C.

Os resultados de atividade catalítica e taxa de fluidez dos polímeros obtidos nas três diferentes temperaturas estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Influência da temperatura de polimerização no desempenho do catalisador ZNT\*

Sistema catalítico	ZNT-IPRA			ZNT-TEA		
	80	85	90	80	85	90
Temperatura (°C)	80	85	90	80	85	90
Atividade catalítica (g PE/mmol Ti.h)	570 ± 48	721 ± 0	923 ± 12	294 ± 0	221 ± 14	112 ± 25
MFR (190/5,0) (g/10 min)	1 ± 0	1 ± 0	15 ± 1	12 ± 3	10 ± 1	12 ± 5
Temperatura de fusão (°C)	134	135	134	135	134	135

\* Al/Ti = 50, pressão do C<sub>2</sub> de 6,2 bar, pressão do H<sub>2</sub> de 1,26 bar, tempo de 2h.

Verifica-se que o aumento da temperatura de polimerização aumenta a atividade do sistema catalítico ZNT-IPRA e diminui aquela do sistema ZNT-TEA, o que pode ser resultado de uma redução excessiva dos sítios de Ti, de Ti<sup>+3</sup> para Ti<sup>+2</sup>, por exemplo, ou desfavorecimento da formação de complexos catalíticos estáveis. Para o sistema ZNT-IPRA, a maior atividade em maiores temperaturas, pode ser consequência da ativação de novos sítios e/ou do aumento do poder de redução do IPRA, favorecendo uma maior concentração de Ti ativos, ou a formação de complexos catalíticos mais estáveis, devido ao grupo isoprenila. No caso do sistema ZNT-TEA, pelo fato do alquilalumínio ter um bom poder de redução, em temperatura mais alta o Ti pode sofrer uma redução excessiva ou o complexo catalítico não ter estabilidade suficiente e tornar-se inativo.

Considerando-se que os polímeros obtidos são todos PE lineares, pela taxa de fluidez destes verifica-se que os obtidos entre 80 e 85°C com o sistema catalítico ZNT-IPRA tem maior massa molar do que aqueles obtidos com o sistema ZNT-TEA. No entanto, a 90°C o primeiro produz um polímero de menor massa molar, o que reflete a natureza diferenciada dos sítios de Ti. Para o sistema ZNT-TEA não se observou uma variação significativa da taxa de fluidez dos polímeros em função do aumento da temperatura de polimerização.

Como as polimerizações foram feitas com igual concentração de hidrogênio, principal agente de transferência de cadeia, o fato do catalisador ZNT produzir polímeros com diferentes taxa de fluidez em função do cocatalisador, mostra o efeito deste também como agente de transferência de cadeia. O TEA foi de uma maneira geral mais efetivo, independente do aumento de temperatura. No entanto, a 90°C o IPRA teve o mesmo efeito que o TEA. Pela temperatura de fusão, concluiu-se que os polímeros obtidos são PEAD.

Em suma, verifica-se que ambos cocatalisadores constituem com ZNT sistemas catalíticos com características diferenciadas, apresentando comportamento distintos em função da temperatura, o que afeta a atividade catalítica e as propriedades do PEAD obtido.

Na seqüência do trabalho procedeu-se uma avaliação dos sistemas catalíticos em função de outra variável, a concentração de hidrogênio no reator. Neste sentido, realizou-se polimerizações com diferentes razões  $H_2/C_2$ , fixando-se a pressão parcial de eteno em 6,2 bar e variando-se a pressão parcial de hidrogênio. A razão molar Al/Ti foi igual a 50 e a temperatura de 85°C. Os valores de atividade catalítica e das propriedades do PEAD, incluindo taxa de fluidez e valores da massa molar, estão apresentados na Tabela 23. A

variação da atividade catalítica em função da concentração de hidrogênio pode ser vista na Figura 30.

Tabela 23: Influência da pressão de H<sub>2</sub> na atividade catalítica e nas propriedades do PEAD\*

Catalisador	Cocat.	PC <sub>2</sub> (bar)	PH <sub>2</sub> (bar)	Razão H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>	Atividade catal. (g PE/mmol Ti.h)	MFR (190/5,0) (g/10 min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mw/Mn
ZNST	TEA	6,20	0,63	0,1	1144	6	20000	101000	299000	5
			1,26	0,2	854	26	17300	73000	212000	4
			1,89	0,3	612	72	12400	51000	127000	4
ZNT	TEA	6,20	0,63	0,1	456	1,6	30800	136000	395000	4
			1,26	0,2	295	4,0	22400	106000	304000	5
			1,89	0,3	172	11	16400	85000	288000	5
ZNT	IPRA	6,20	0,63	0,1	954	0,27	32100	187000	572000	6
			1,26	0,2	585	1,2	18400	147000	543000	8
			1,89	0,3	395	3,6	12800	118000	501000	9

\* Temperatura 85°C, Al/Ti = 50, pressão do C<sub>2</sub> de 6,2 bar, pressão H<sub>2</sub> variável, tempo de 2h.

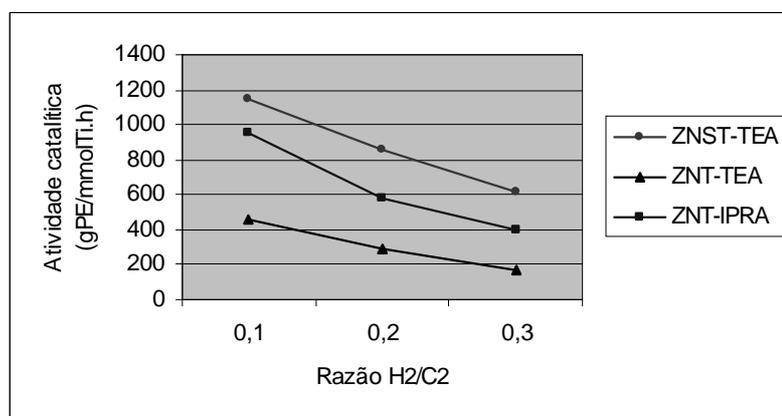


Figura 30: Influência do aumento da razão H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub> na atividade catalítica dos sistemas catalíticos.

A variação da polidispersão, do Mw e da taxa de fluidez em função da concentração de hidrogênio estão mostradas nas Figuras 31 a 33, respectivamente.

Verifica-se que independentemente do catalisador, ZNT ou ZNST, com o aumento da razão  $H_2/C_2$  ocorre uma diminuição da atividade catalítica, o que é conseqüência do aumento da concentração do agente de transferência de cadeia com conseqüente redução da concentração do eteno no reator, ou seja, a diluição do eteno justifica a redução da atividade. Além disso, o hidrogênio pode reduzir os sítios ativos a estados de baixa oxidação.<sup>51</sup>

Em todas razões de  $H_2/C_2$  avaliadas, observa-se que com ZNST-TEA se obteve a maior atividade catalítica e com ZNT-TEA a menor atividade catalítica. Trata-se da mesma ordem observada no estudo cinético para uma única razão  $H_2/C_2$  (Figura 29). Observa-se que com ZNT, em todas razões de  $H_2/C_2$ , obtém-se uma maior atividade catalítica com IPRA do que com TEA, o que evidencia uma ativação diferenciada com este cocatalisador.

A Figura 31 mostra a variação da polidispersão do PEAD em função da variação da razão  $H_2/C_2$  no reator de polimerização. Verifica-se que com o sistema catalítico ZNT-IPRA se obtém a maior polidispersão e que esta aumenta com o aumento da razão  $H_2/C_2$ . A polidispersão do PEAD obtido com ZNST-TEA é semelhante a obtida com ZNT-TEA e não varia significativamente com o aumento da razão  $H_2/C_2$ . A maior polidispersão do PEAD obtido com ZNT-IPRA pode ser justificada pela ativação diferenciada do sítio titanoxano com o IPRA e não com TEA, considerando ainda que o catalisador ZNST não tem uma concentração significativa deste tipo de sítio de Ti.

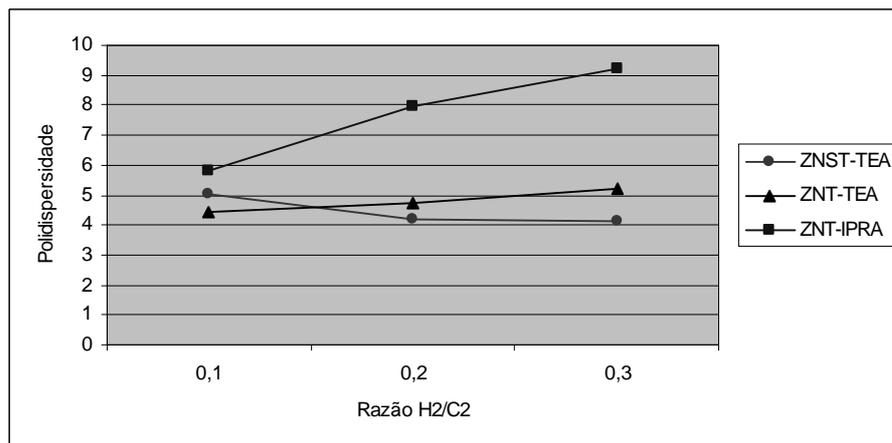


Figura 31: Influência do aumento da razão  $H_2/C_2$  na polidispersão dos PEAD obtidos.

A Figura 32 mostra a variação da massa molar  $M_w$  dos PEAD obtidos em função da razão  $H_2/C_2$  empregada.

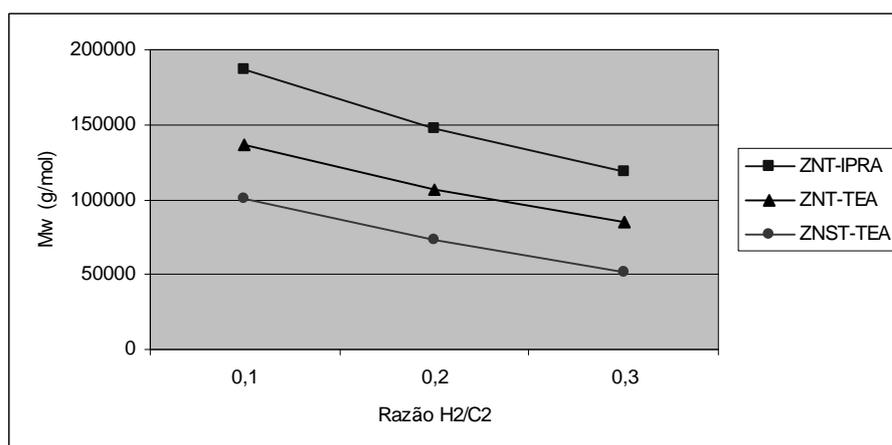


Figura 32: Influência do aumento da razão  $H_2/C_2$  no  $M_w$  dos PEAD obtidos.

Em linhas gerais, considerando todos resultados obtidos para as razões de  $H_2/C_2$  variando de 0,1 a 0,3, observou-se uma variação da massa molar  $M_w$  e  $M_z$  dos polímeros obtidos em função dos sistemas catalíticos segundo a seguinte ordem:

$$\text{Massa molar PEAD}_{\text{ZNST-TEA}} < \text{Massa molar PEAD}_{\text{ZNT-TEA}} < \text{Massa molar PEAD}_{\text{ZNT-IPRA}}$$

Os resultados da taxa de fluidez, Figura 33, confirmam o resultado das massas molares  $M_n$ ,  $M_w$  e  $M_z$ . Independentemente do sistema catalítico, quanto maior a razão  $H_2/C_2$ , menor é a massa molar ou maior é a taxa de fluidez (MFR), o que é consequência do aumento da concentração do agente de transferência no meio de polimerização.

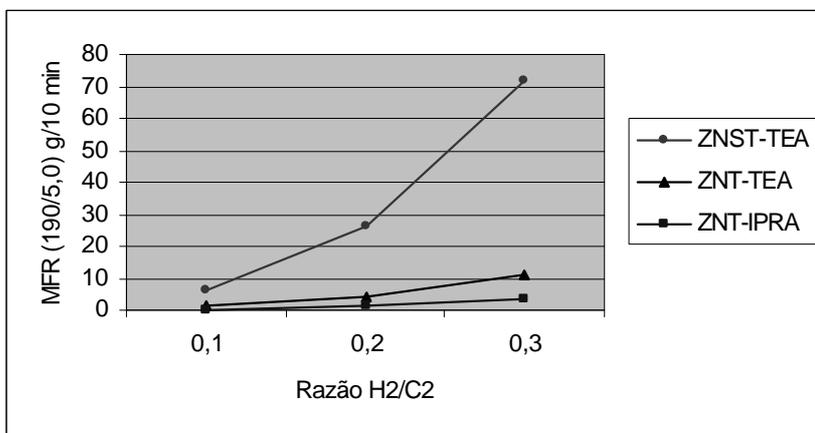


Figura 33: Influência do aumento da razão  $H_2/C_2$  no MFR (190/5,0) dos PEAD obtidos.

Os resultados da variação da massa molar dos polímeros em função da razão  $H_2/C_2$  indicam que os sítios do catalisador ZNST favorecem a formação de PEAD de menor massa molar e de menor polidispersão, enquanto que os sítios do ZNT favorecem a obtenção de PEAD de maior massa molar e maior polidispersão, ou seja, a reação de têmpera, a qual modifica a natureza dos sítios ativos do catalisador, influencia significativamente as propriedades do PEAD obtido. Pode-se dizer que os sítios titanoxano são sítios mais estáveis e quando ativados, principalmente com IPRA, formam frações de elevada massa molar (elevados valores de  $M_w$ ,  $M_z$ ), o que aumenta a polidispersão do PEAD.

## 5.6 DECONVOLUÇÃO DE CURVAS DE GPC E TIPOS DE SÍTIOS ATIVOS

Para uma estimativa dos possíveis tipos de sítios de Ti ativos, foi feita a deconvolução das curvas de GPC dos PEAD obtidos com cada sistema catalítico para todas razões de  $H_2/C_2$  avaliadas.

Poliolefinas obtidas com catalisadores Z-N heterogêneos apresentam DMM larga a qual é atribuída aos vários tipos de sítios de Ti nestes catalisadores, que se diferenciam pela estabilidade, capacidade em produzir cadeias com diferentes massas molares e de copolimerizar. É geralmente aceito que cada sítio de Ti produz uma população de cadeias de polímero com diferentes massa molar média, as quais seguem a distribuição mais provável de Flory. Esta hipótese foi confirmada em uma série de trabalhos realizados em polimerização de olefinas.<sup>74</sup>

Assim, a DMM de PEAD obtido com catalisadores Z-N com diferentes tipos de sítios de Ti pode ser modelada como a massa molar média de várias distribuições de Flory, uma para cada sítio, conforme a Equação 13:

$$W(r) = \sum_{i=1}^n m_i w_i(r) \quad \text{Equação 13}$$

O termo  $W(r)$  é a DMM do polímero e representada pela curva de GPC,  $r$  é o comprimento da cadeia,  $m_i$  é a fração em massa do polímero feito no sítio do tipo  $i$  e  $w_i(r)$  é a distribuição mais provável para o sítio do tipo  $i$  definida por:

$$w(r) = t^2 \cdot r \exp(-t \cdot r) \quad \text{Equação 14}$$

O parâmetro  $\tau$  é a razão entre as taxas de transferência de cadeia e a taxa de propagação de cadeia, sendo que o valor de  $M_n$  e  $M_w$  de cada componente da distribuição de Flory é, respectivamente, igual a  $1/\tau$  e  $2/\tau$ . Assim, com a utilização deste tipo de abordagem, o número de sítios ativos pode ser estimado através da deconvolução da curva de GPC do polímero.<sup>74</sup>

Deve-se ressaltar que a deconvolução das curvas de GPC é uma ferramenta matemática que permite propor o número de sítios ativos que estão influenciando a DMM e que existem vários fatores que influenciam a DMM, como a restrição à difusão do eteno, considerando o modelo híbrido físico-químico de formação da partícula polimérica.<sup>33</sup> Assim, ao se utilizar a deconvolução da curva de GPC para determinar os possíveis tipos de sítios ativos no catalisador, outros fatores que possam estar influenciando a DMM são desconsiderados ou não são levados em consideração, atribuindo-se aos mesmos efeito insignificante.

As Tabelas 24 a 26 mostram os valores da massa molar numérica média ( $M_n$ ) da DMM do PEAD relacionado a cada sítio ativo de Ti proposto e o percentual de cada fração na curva total de GPC do PEAD para os três sistemas catalíticos avaliados, ZNST-TEA, ZNT-TEA e ZNT-IPRA.

A Figura 34 mostra a curva de GPC dos PEAD obtidos com os sistemas catalíticos ZNST-TEA, ZNT-TEA e ZNT-IPRA em 3 diferentes razões de  $H_2/C_2$ , as quais foram variadas fixando a pressão de eteno em 6,2 bar e variando a pressão de hidrogênio de 0,63 bar a 1,89 bar, e as respectivas curvas de deconvolução considerando a existência de cinco tipos de sítios ativos representados pelas curvas I a V. Em cada gráfico tem-se a curva original

obtida por GPC, as curvas da deconvolução relacionadas a cada sítio ativo (5 curvas) e a curva ajustada que corresponde a soma das áreas das curvas da deconvolução.

Tabela 24: Mn e % das frações de PEAD obtidos com os sistemas catalíticos (razão  $H_2/C_2$  de 0,1)\*

Sistema Catalítico	ZNST-TEA		ZNT-TEA		ZNT-IPRA	
	pico/sítio	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)
I	2,2	4	2,2	3	2,3	2
II	11	12	11	15	12	13
III	31	48	30	44	33	38
IV	69	28	70	28	82	27
V	195	8	212	10	255	20

\* Temperatura 85°C, Al/Ti = 50, pressão do  $C_2$  de 6,2 bar, tempo de 2h.

Tabela 25: Mn e % das frações de PEAD obtidos com os sistemas catalíticos (razão  $H_2/C_2$  de 0,2)\*

Sistema Catalítico	ZNST-TEA		ZNT-TEA		ZNT-IPRA	
	Pico/sítio	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)
I	2,6	6	2,3	2	1,7	3
II	10	19	10	10	7,9	13
III	28	52	32	43	26	39
IV	64	19	78	33	70	28
V	202	4	217	12	264	17

\* Temperatura 85°C, Al/Ti = 50, pressão do  $C_2$  de 6,2 bar, tempo de 2h.

Tabela 26: Mn e % das frações de PEAD obtidos com os sistemas catalíticos (razão  $H_2/C_2$  de 0,3)\*

Sistema Catalítico	ZNST-TEA		ZNT-TEA		ZNT-IPRA	
	Pico/sítio	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)
I	1,3	4	2,4	6	1,7	5
II	4,5	12	8,7	17	7,4	18
III	15	37	26	49	23	39
IV	32	41	67	22	55	24
V	99	6	191	6	252	14

\* Temperatura 85°C, Al/Ti = 50, pressão do  $C_2$  de 6,2 bar, tempo de 2h.

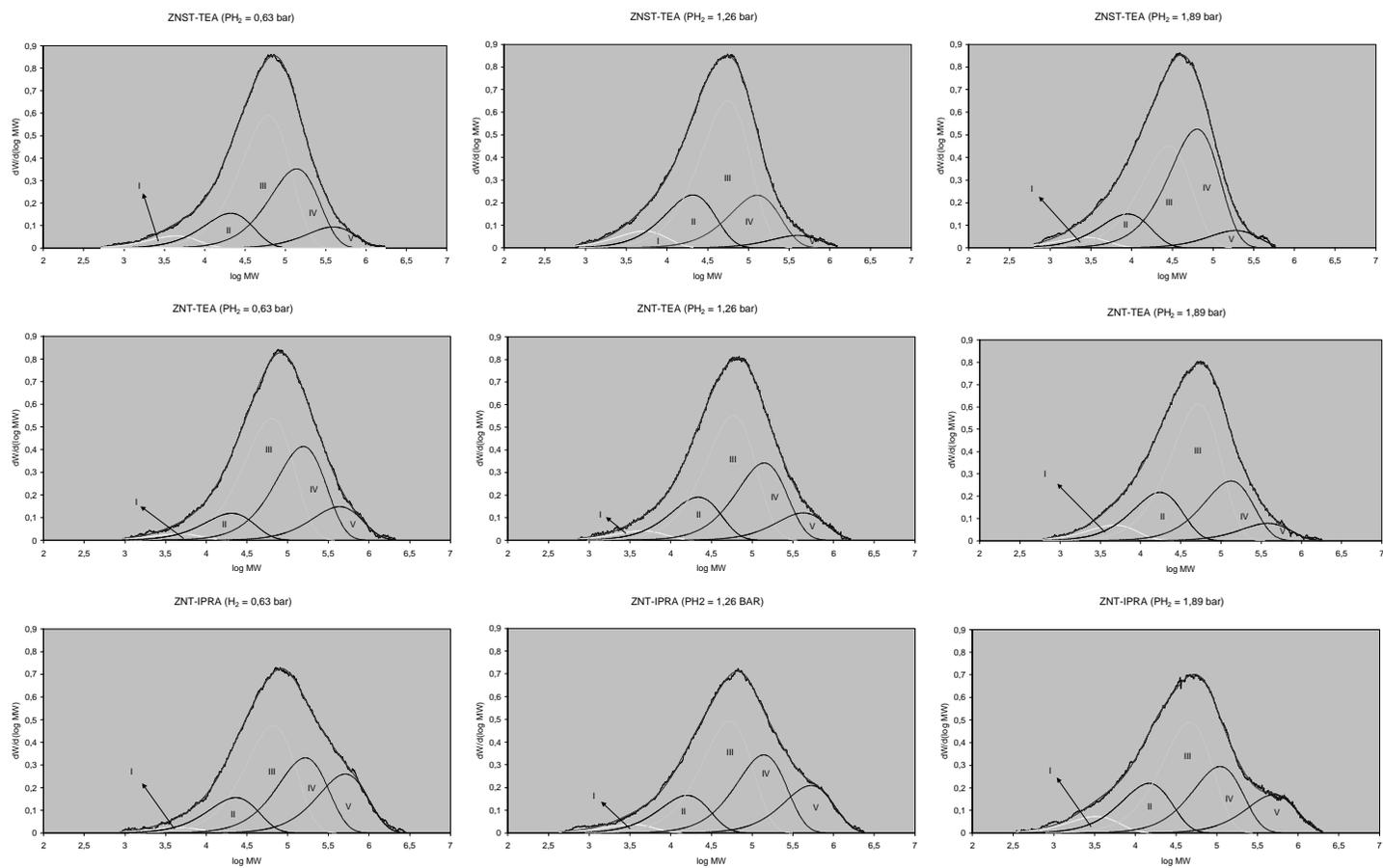


Figura 34: Curvas de GPC e de deconvolução dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos em diferentes razões  $H_2/C_2$ .

Para todos os PEAD obtidos com os três sistemas catalíticos, independente da razão  $H_2/C_2$  avaliada, obteve-se uma boa deconvolução matemática das curvas de GPC com cinco curvas de DMM, considerando-se então a existência de cinco sítios ativos responsáveis pela produção do PEAD.

Os resultados mostram que o PEAD obtido com o sistema catalítico ZNT-IPRA apresenta uma maior quantidade de polímero com maior massa molar gerada pelo sítio V em comparação com aqueles PEAD obtidos com os outros dois sistemas catalíticos.

Com relação ao sistema ZNST-TEA, ou seja, com o catalisador sem têmpera, verifica-se uma tendência de menor quantidade do polímero produzido pelo sítio V. Além disso, para este sistema verifica-se que a grande maioria dos Mn dos sítios III a V são menores ao Mn dos respectivos sítios dos sistemas ZNT-TEA e ZNT-IPRA, ou seja, verifica-se uma tendência de que as frações de polímero com menor massa molar são mais significativas. Como o catalisador ZNST contém predominantemente os sítios  $-Ti(OCH_2CH_3)_4$  (titanato), e/ou  $-Ti(OCH_2CH_3)_3Cl$  e/ou  $-Ti(OCH_2CH_3)_2Cl_2$ , entre outros, propõe-se que estes sítios são os responsáveis pelas frações de menor massa molar.

Os PEAD obtidos com o mesmo catalisador ZNT, variando o cocatalisador, ou seja, ZNT-TEA e ZNT-IPRA, se diferenciam na fração de elevada massa molar obtida com o sítio V, estatisticamente maior no caso do PEAD obtido com ZNT-IPRA. Esta diferença sugere que o sítio do tipo titanoxano não é eficientemente ativado pelo TEA como é pelo IPRA. A ativação diferenciada do sítio V com estes sistemas catalíticos, mais pronunciada com ZNT-

IPRA, justifica a maior polidispersão do PEAD comparativamente ao ZNST-TEA, corroborando os resultados obtidos anteriormente (Tabela 23, Figura 31).

Para uma avaliação complementar dos tipos de sítios ativos do catalisador foram realizadas polimerizações de eteno com ZNT-TEA em meio reacional ou de polimerização sem e com diferentes contaminantes, como éter etílico ou MTBE, em concentração de 1000 ppm. No sentido de reduzir o número de preparações e análises, o mesmo estudo não foi estendido aos sistemas ZNST-TEA e ZNT-IPRA. A Tabela 27 mostra os valores de atividade catalítica e da taxa de fluidez dos PEAD obtidos.

Tabela 27: Atividade do ZNT-TEA e propriedades do PEAD em polimerizações com e sem contaminantes\*

<b>Contaminante</b>	<b>Nenhum</b>	<b>Éter etílico</b>	<b>MTBE</b>
Concentração (ppm)**	0	1000	1000
Atividade (g PE/mmol Ti)	311 ± 118	178	59
MFR (190/5,0) (g/10 min)	5,2 ± 1,0	2,9	0,69

\* Temperatura 85°C, TEA, Al/Ti = 50, pressão do H<sub>2</sub> 1,26 bar, pressão de C<sub>2</sub> de 6,2 bar, tempo de 2 h;

\*\* Teor no hexano final usado na polimerização.

Verifica-se uma queda da atividade catalítica, sendo esta mais acentuada na presença de MTBE, ou seja, o MTBE trata-se de um veneno catalítico mais eficiente. A redução do valor da taxa de fluidez denota um aumento da massa molar média do PEAD. Tal fato é uma consequência da desativação seletiva dos sítios ativos do catalisador.

Para uma melhor avaliação do efeito dos contaminantes nos diferentes tipos de sítios ativos, procedeu-se a deconvolução das curvas de GPC dos PEAD obtidos com o sistema catalítico ZNT-TEA com e sem o MTBE como contaminante do meio reacional.

Na Figura 35 apresenta-se as curvas originais obtidas por GPC, as curvas da deconvolução relacionadas a cada sítio ativo (5 curvas) e a curva ajustada que corresponde a soma das áreas das curvas da deconvolução. A Tabela 28 mostra os valores da massa molar numérica média ( $M_n$ ) e o percentual das frações de polímero relativas aos cinco sítios ativos propostos obtidos a partir da deconvolução das curvas de GPC.

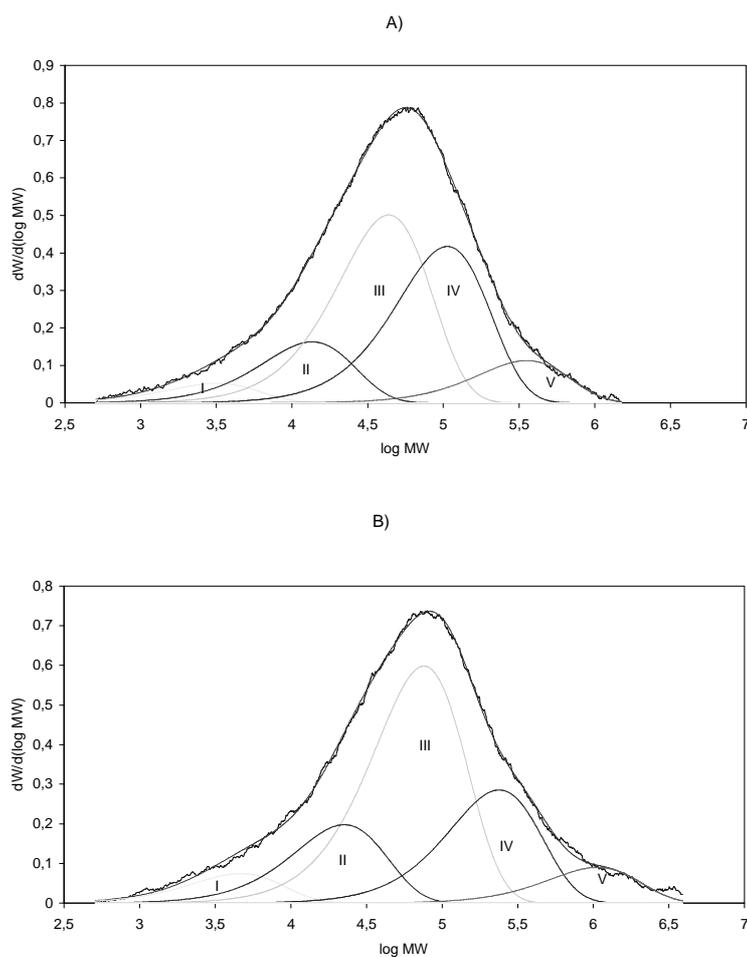


Figura 35: Curvas de GPC e de deconvolução dos PEAD obtidos sem (A) e com MTBE (B).

Tabela 28: Mn e % das frações de PEAD obtidos por deconvolução das curvas de GPC dos PEAD obtidos\*

Contaminante	Nenhum		MTBE	
	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)	(%)
Pico				
1	1,6	4	2,3	6
2	6,8	13	11	16
3	22	40	38	48
4	53	33	119	23
5	177	9	534	7

\*Temperatura 85°C, TEA, Al/Ti = 50, pressão de C<sub>2</sub> de 6,2 bar, pressão de H<sub>2</sub> de 1,26 bar e tempo de 2h.

Avaliando-se as curvas de GPC e o percentual das frações relativas aos cinco tipos de sítios ativos, para ambos PEAD obtidos na presença ou ausência de contaminantes, verifica-se que o PEAD obtido na presença de MTBE teve um aumento significativo da massa molar de todas as frações do polímero, sendo mais acentuada para os sítios que geram frações de maior massa molar (sítios IV, V). No caso do sítio V, a Mn do PEAD chega a ser três vezes maior na polimerização na presença do MTBE do que na ausência deste, enquanto que a Mn relacionada aos sítios I, II, III não chega a duplicar em função do efeito do MTBE. Tal efeito demonstra que existindo contaminantes no meio reacional estes desativam preferencialmente sítios ativos que produzem PEAD de baixa massa molar em cada uma das frações. Essa desativação seletiva ocorre uma vez que os sítios I,II,III são mais suscetíveis a transferência de cadeia e, portanto, a reação com outros compostos que não o eteno. Trata-se de mais uma evidência de que os sítios ativos que geram as frações poliméricas de menor massa molar têm maior atividade catalítica, sendo mais afetados pelos contaminantes.

## 5.7 PROPOSIÇÃO DO MODELO NÚCLEO-SUPERFÍCIE PARA EXPLICAR O DESEMPENHO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS ZNT-TEA E ZNT-IPRA NA OBTENÇÃO DE PEAD

No presente trabalho, propõe-se um modelo para explicar o comportamento diferenciado dos sistemas catalíticos na obtenção do PEAD. Trata-se de um modelo que considera o comportamento dos diferentes sítios ativos do catalisador incluindo o efeito dos cocatalisadores (modelo químico), com o modelo físico de múltiplos grãos (*multigrain model*),<sup>33</sup> segundo o qual a partícula polimérica, denominada partícula secundária ou macropartícula, é formada por um aglomerado de micropartículas ou partículas primárias. Assim, neste trabalho utilizou-se um modelo físico-químico para explicar o comportamento dos diferentes sistemas catalíticos na obtenção do PEAD, denominado núcleo-superfície.

Para avaliar o crescimento das partículas de PEAD em função do tempo utilizou-se o catalisador ZNT com TEA (ZNT-TEA) ou IPRA (ZNT-IPRA). As polimerizações foram realizadas nos tempos de 30, 60 e 120 minutos. Os PEAD obtidos foram analisados por MEV, sendo também determinada a taxa de fluidez destes e a atividade catalítica.

A Figura 36 ilustra comparativamente a formação das partículas de PEAD para ambos sistemas catalíticos ZNT-TEA e ZNT-IPRA, através de micrografias de MEV destes e relacionadas ao esquema figurativo proposto por Böhm et al<sup>9</sup> na parte central da figura. Neste esquema se demonstra a influência do tipo de ativação do catalisador na morfologia do polímero. A Tabela 29 apresenta os valores de atividade catalítica e do MFR (190/5,0) dos PEAD obtidos em função do tempo com os dois sistemas catalíticos.

Tabela 29: Tempo de polimerização, MFR dos PEAD e atividade dos sistemas ZNT-TEA e ZNT-IPRA\*

Sistema catalítico	ZNT-IPRA			ZNT-TEA		
	0,5	1	2	0,5	1	2
Tempo (h)	0,5	1	2	0,5	1	2
Atividade catalítica (g PE/mmol Ti.h)	966	1012	720	544	471	222
MFR (190/5,0) (g/10 min)	2,9	4,5	5,0	32	30	30

\* Temperatura 85°C, TEA ou IPRA, Al/Ti = 50, pressão de C<sub>2</sub> 6,2 bar e pressão de H<sub>2</sub> 1,26 bar.

Embora exista uma incerteza nas medições, estimada em 10% para a atividade catalítica e 20% para a taxa de fluidez (MFR), os resultados da Tabela 29 demonstram que a atividade catalítica varia com o tempo em função para os dois sistemas catalíticos, ZNT-TEA e ZNT-IPRA, sendo observada uma nítida tendência de redução da massa molar em função do tempo para o caso do sistema ZNT-IPRA.

Com ZNT-TEA se verifica uma maior atividade catalítica desde o início, atingindo o valor máximo em 0,5h que cai em função do tempo, praticamente mantendo a massa molar. Já com ZNT-IPRA se verifica uma atividade máxima entre 0,5h e uma hora que cai após uma hora. O PEAD obtido apresenta elevada massa molar no início da polimerização, a qual se reduz com o tempo.

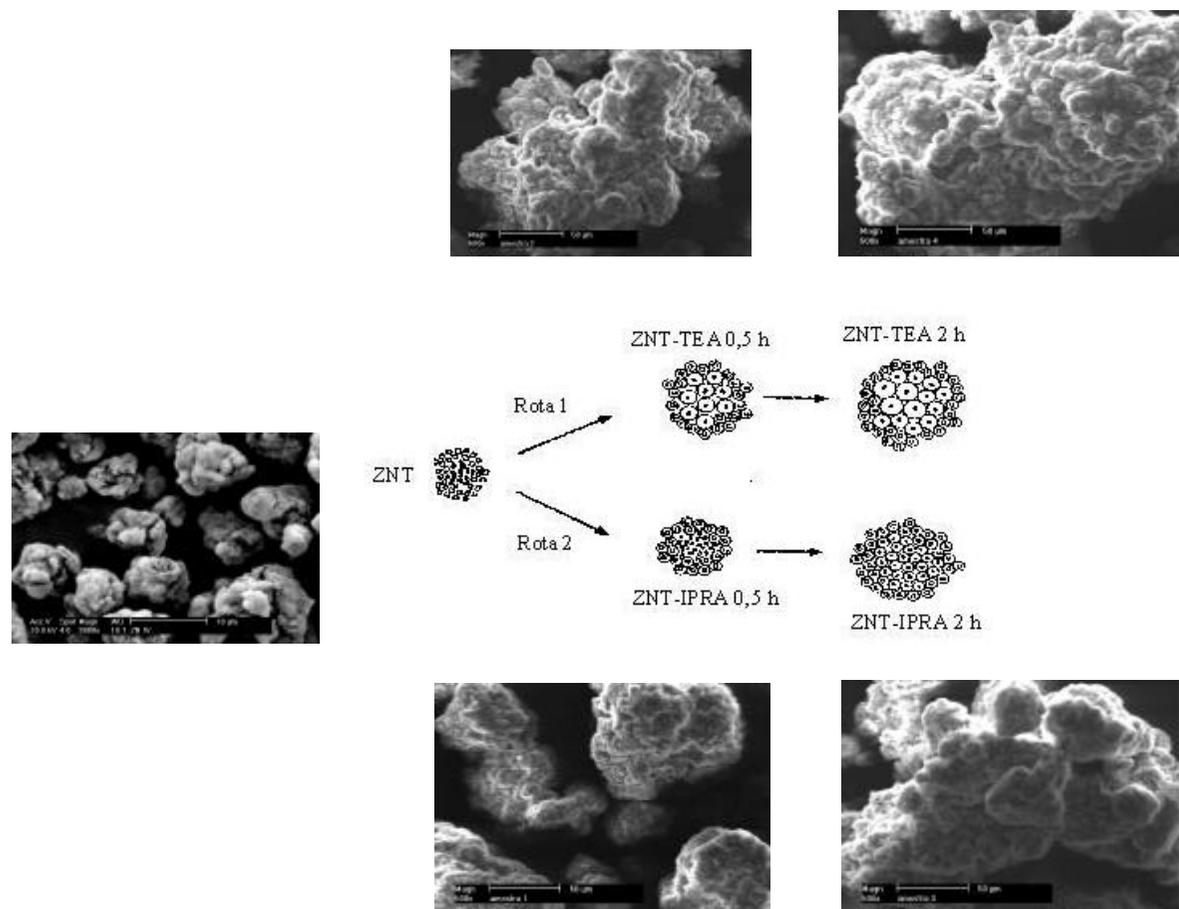


Figura 36: Formação de partículas de PEAD pelo modelo núcleo-superfície proposto com os sistemas catalíticos ZNT-TEA (Rota 1) e ZNT-IPRA (Rota 2).

Verifica-se que existe uma dependência da massa molar em relação ao tempo de polimerização no caso do ZNT-IPRA, o que, conseqüentemente, deve alterar também a DMM. No início da polimerização forma-se uma fração de elevada massa molar e com o tempo esta se reduz, favorecendo o crescimento das frações de baixa massa molar. No caso do ZNT-TEA não se verifica uma grande variação de massa molar em função do tempo.

Em suma, os resultados demonstram que empregando o catalisador ZNT e variando o cocatalisador, TEA ou IPRA, é possível variar a massa molar e, em função disto, a DMM. Esta evidência está de acordo com a proposição de que existem diferentes sítios ativos atuando simultaneamente no catalisador e que é a base do modelo núcleo-superfície proposto.

Na ilustração central da Figura 36, apresenta-se a partícula do catalisador constituída de dois tipos de partículas primárias, uma representada por pontos pretos e localizada no centro (núcleo) do catalisador e outra representada por pontos brancos localizada mais na camada externa (superfície). Estes dois tipos de partículas primárias constituem o modelo núcleo-superfície.

Antes de se estender a discussão, torna-se importante salientar que pela caracterização do catalisador ZNST comprovou-se que este contém predominantemente os sítios  $-Ti(OCH_2CH_3)_4$  (titanato), e/ou  $-Ti(OCH_2CH_3)_3Cl$  e/ou  $-Ti(OCH_2CH_3)_2Cl_2$ , entre outros, enquanto que o catalisador temperado, ZNT, contém sítios titanoxano. A partir destas evidências, propõe-se no modelo núcleo-superfície que o núcleo é constituído de partículas primárias contendo predominantemente sítios do tipo  $-Ti(OCH_2CH_3)_4$  (titanato), e/ou -

Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl e/ou -Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, entre outros, enquanto na superfície as partículas primárias contém majoritariamente os sítios titanoxano (-Ti-O-Ti-).

Além da réplica morfológica das partículas catalisador-polímero, as micrografias da Figura 36 ilustram esta ativação diferenciada dos sistemas ZNT-TEA (Rota 1) versus ZNT-IPRA (Rota 2). Com 0,5h observa-se uma maior aumento (expansão) da partícula polimérica obtida com o sistema ZNT-TEA, ratificando a maior atividade deste sistema. Em 0,5h a partícula polimérica obtida com ZNT-IPRA ainda não se expandiu plenamente. Após duas horas as partículas de PEAD obtidas pelos dois sistemas catalíticos têm aproximadamente o mesmo tamanho de partícula.

Pela ilustração na Figura 36, na ativação do ZNT pelo TEA (ZNT-TEA, Rota 1), propõe-se que devido ao menor efeito estérico deste cocatalisador, todos os sítios ativos são ativados simultaneamente, mas como as partículas primárias do núcleo tem-se a formação de um PEAD de menor massa molar. Propõe-se que os sítios titanoxano têm menor velocidade de polimerização e não chegam a contribuir na formação de PEAD no sentido de formar uma considerável fração de elevada massa molar, o que justifica a menor polidispersão do polímero. A menor atividade catalítica do sistema ZNT-TEA pode ser explicada pela não participação dos sítios titanoxano e/ou redução excessiva dos sítios com o tempo de polimerização.

Com relação ao sistema ZNT-IPRA (Figura 36, Rota 2), propõe-se que devido ao IPRA ter maior efeito estérico, este ativa preferencialmente as partículas primárias mais externas (superfície), as quais contém majoritariamente sítios titanoxano. Assim, forma-se uma fração de elevada massa molar, a qual reduz a difusão do cocatalisador até as partículas

primárias do centro da partícula do catalisador (núcleo) e, conseqüentemente, a velocidade de polimerização é reduzida. Com a expansão da partícula polimérica, ocorre a exposição dos sítios de elevada atividade, de maior velocidade de polimerização e maior resposta ao hidrogênio, os quais formam as frações de baixa massa molar do polímero. Justifica-se assim a maior polidispersão obtida com ZNT-IPRA. Ocorre uma queda na atividade catalítica no final da polimerização que pode ser justificada por uma redução excessiva dos sítios mais ativos.

O modelo pode ser também aplicado para explicar o comportamento do catalisador ZNST, o qual não apresenta considerável concentração dos sítios titanoxano (sítios da superfície), e forma um PEAD de menor massa molar e menor polidispersão.

## 5.8 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO PEAD EM FUNÇÃO DO TIPO DE CATALISADOR ZNST E ZNT E DOS COCATALISADORES TEA E IPRA

Antes de avaliar as propriedades do PEAD de uma maneira geral faz-se necessário destacar que os resultados apresentados anteriormente (GPC, MFR, entre outros), permitiram verificar que as condições de síntese do catalisador, sem ou com têmpera, e do cocatalisador empregado, TEA ou IPRA, facultam a obtenção de polímeros com diferentes características. A Tabela 30 contém valores de algumas propriedades dos PEAD obtidos com os sistemas catalíticos ZNST-TEA, ZNT-TEA e ZNT-IPRA com o objetivo de permitir uma avaliação comparativa do efeito do sistemas catalíticos nas características do polímero.

Tabela 30: Propriedades dos PEAD obtidos com os catalisadores ZNST e ZNT

Propriedades*/ Sistema catalítico**		ZNST-TEA	ZNT-TEA	ZNT-IPRA	
MFR (190/5,0)	(g/10 min)	26	4,0	1,2	
Mn	(g/mol)	17300	22400	18400	
Mw	(g/mol)	73000	106000	147000	
Mz	(g/mol)	212000	304000	543000	
Mw/Mn		4	5	8	
Temperatura de fusão (Tf)	(°C)	135	134	135	
Temperatura de cristalização (Tc)	(°C)	117	119	119	
Calor de fusão	J/g	224	226	226	
Cristalinidade	(%)	77	78	78	
Módulo secante 2% (tração)	MPa	1360	1400	1590	
Tensão no escoamento	MPa	31	32	33	
Alongamento no escoamento	(%)	6,2	7,0	6,9	
Tensão na ruptura	MPa	19 ± 17	7,5 ± 6,3	5,2 ± 6,6	
Alongamento na ruptura	(%)	98 ± 161	150 ± 145	658 ± 378	
Razão inchamento***	358 s <sup>-1</sup>	(%)	0,95	1,13	1,26
	627 s <sup>-1</sup>	(%)	1,18	1,37	1,50
	896 s <sup>-1</sup>	(%)	1,29	1,46	1,57
PI		NA	1,2	1,8	
Viscosidade zero	(Pa.s)	1046	16495	25080	
ESCR	(f-50, h)	1	7	5	

\* Polimerização a 85°C, TEA, Al/Ti = 50, pressão de C<sub>2</sub> de 6,2 bar, pressão de H<sub>2</sub> de 1,26 bar, tempo de 2h;

\*\* Atividade catalítica (gPE/mmol Ti.h): 854, 295 e 585, respectivamente;

\*\*\* Determinada a 190°C com diferentes taxas de cisalhamento;

NA = Não apresenta.

Verifica-se que a  $T_f$ ,  $T_c$ , calor de fusão e cristalinidade dos PEAD obtidos com os diferentes sistemas catalíticos foram semelhantes.

Pelos resultados do MFR, das massas molares por GPC e da viscosidade zero, conclui-se que independentemente do cocatalisador, TEA ou IPRA, com o catalisador ZNT se obtém maior massa molar que o PEAD produzido com o sistema catalítico ZNST-TEA. O PEAD obtido com o sistema catalítico tem ZNT-IPRA tem a maior polidispersão, considerando os resultados de GPC e reologia capilar (PI). Esta maior polidispersão do PEAD pode justificar, em parte, o maior inchamento observado nas avaliações por reologia capilar.

O PEAD obtido com o sistema catalítico ZNT-TEA apresentou a melhor resistência ao tensofissuramento, avaliada pelo método de Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR), ressaltando-se que foi feita apenas uma avaliação. Sabe-se que a resistência ao tensofissuramento está intimamente relacionada com a fração amorfa do polímero, a qual varia com a incorporação de comonômero na cadeia polimérica, no entanto, no contexto deste trabalho foram produzidos somente homopolímeros, ou seja, foram avaliados polímeros com a mesma cristalinidade. Assim, a resistência ao tensofissuramento dos PEAD obtidos com os diferentes sistemas catalíticos é uma consequência da performance dos catalisadores na polimerização do eteno.

Considerando as incertezas das medições, verifica-se que o módulo de flexão, tensões e alongamentos no escoamento e na ruptura dos PEAD obtidos com os três sistemas catalíticos são semelhantes.

A variação dos valores de atividade catalítica indicam que o PEAD obtido com o sistema catalítico ZNST-TEA, por ser mais ativo, terá um menor teor de resíduos catalíticos, o que melhora o desempenho do PEAD quanto a cor e corrosividade. Destaca-se, no entanto, que com o sistema catalítico ZNST-TEA se obtém um PEAD com menor massa molar e menor polidispersão.

Apesar do fato de que neste trabalho as polimerizações foram realizadas em batelada e, em escala industrial o uso de reatores em série pode permitir a produção de PEAD com propriedades distintas, ainda assim é possível utilizar os resultados deste trabalho na projeção das propriedades do PEAD em função do sistema catalítico empregado.

Em suma, os sistemas catalíticos avaliados nesta Tese tem diferentes atividades, mas permitem a obtenção de PEAD com propriedades diferenciadas, e podem ser avaliados em aplicações distintas.

## 6 CONCLUSÕES

Nesta Tese foi desenvolvida uma metodologia que permitiu a síntese de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos a partir de  $\text{MgCl}_2$  gerado *in situ*. Após otimização do processo de síntese, no sentido de se obter catalisadores com partículas uniformes, verificou-se que o tempo e a temperatura de têmpera dos catalisadores influenciam significativamente a atividade destes. Quanto maior o tempo e a temperatura de têmpera, menos ativo foi o catalisador, ou seja, o catalisador não temperado teve a maior atividade catalítica.

A têmpera ou tratamento térmico do catalisador altera a sua composição química, favorecendo uma maior fixação de Ti e de compostos de Ti oxigenados, diferentes daqueles verificados na cloração do  $\text{MgCl}_2$  com  $\text{TiCl}_4$ .

Foi proposto neste trabalho que a reação de têmpera, realizada na preparação do catalisador temperado (ZNT), transforma sítios do tipo  $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  (titanato), e/ou  $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  e/ou  $-\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  em sítios titanoxano ( $-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$ ) pela eliminação de cloreto de etila, possivelmente entre dois sítios de Ti adjacentes.

O catalisador não temperado (ZNST) tem uma maior heterogeneidade na natureza de sítios dispostos na superfície, contendo principalmente sítios de Ti do tipo clorotitanato.

A reação de têmpera modifica a composição química dos catalisadores, mas não altera as propriedades físicas destes. Os catalisadores são sólidos amorfos, com área superficial e dimensão de partícula semelhantes.

Independente do tipo de catalisador ou cocatalisador, estes apresentam uma atividade máxima no início da polimerização e o mesmo perfil cinético, e produziram PEAD com diferentes massa molar e polidispersão.

A atividade catalítica, a massa molar e a polidispersão dos PEAD obtidos, variou segundo a seguinte ordem:

- a) atividade  $ZNST-TEA > atividade_{ZNT-IPRA} > atividade_{ZNT-TEA}$ ;
- b) massa molar  $ZNST-TEA < massa molar_{ZNT-TEA} < massa molar_{ZNT-IPRA}$ ;
- c) polidispersão  $ZNT-IPRA > polidispersão_{ZNT-TEA} > polidispersão_{ZNST-TEA}$ .

A proposição de cinco sítios ativos foi satisfatória na deconvolução matemática das curvas de GPC dos PEAD obtidos com os três sistemas catalíticos ZNST-TEA, ZNT-TEA e ZNT-IPRA.

O sistema catalítico ZNT-IPRA produz maior quantidade da fração de maior massa molar em comparação com os PEAD obtidos com os outros dois sistemas catalíticos. O sistema catalítico ZNST-TEA, ao contrário dos sistemas ZNT-TEA e ZNT-IPRA, produz maior quantidade das frações de PEAD de menor massa molar.

Os PEAD obtidos com o mesmo catalisador ZNT, variando o cocatalisador, ou seja, ZNT-TEA e ZNT-IPRA, divergem na fração de elevada massa molar obtida, significativamente maior com ZNT-IPRA.

O modelo físico-químico denominado núcleo-superfície, proposto nesta Tese, permitiu verificar o comportamento diferenciado dos sistemas catalíticos na obtenção de PEAD. Segundo este modelo, o núcleo do catalisador ZNT é constituído de partículas primárias, contendo predominantemente sítios do tipo titanato e/ou clorotitanato, entre outros, enquanto na superfície as partículas primárias contém majoritariamente os sítios titanoxano. O ZNST é constituído somente de partículas primárias do tipo do núcleo deste modelo.

Os sistemas catalíticos avaliados nesta Tese permitem a obtenção de PEAD com propriedades diferenciadas e podem ser avaliados em aplicações distintas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta Tese possibilitou o desenvolvimento de um sistema de preparação e secagem de catalisadores em nível de bancada, além da aplicação de diversas técnicas analíticas instrumental, tais como FRX, RBS, XPS, DRX, MEV, DRIFTS, BET, BJH, técnicas de determinação do tamanho de partícula, entre outras, as quais hoje são disponíveis para a realização de outros trabalhos. Assim, as mesmas podem ser aplicadas na seqüência do trabalho visando o aumento da atividade dos sistemas catalíticos estudados, considerada baixa para fins de aplicação industrial. Seria importante o desenvolvimento de um método para quantificar o percentual de sítios efetivamente ativos<sup>37</sup> e como estes estão distribuídos no catalisador, o que poderia ser feito por MEV, evitando o chamado *overcrowded*. Também se sugere a aplicação da modelagem molecular, modelo semi-empírico, na avaliação dos efeitos estérico e eletrônico que estão atuando nos diferentes sítios de Ti, os quais influenciam as propriedades do PEAD, no sentido de criar um modelo preditivo.

No Apêndice A são descritos os trabalhos apresentados em Congressos e artigos publicados relacionados a esta Tese.

## REFERÊNCIAS

1 RHODEN, D. CMAI Completes 2000 World Polyolefins Analysis. CMAI News, Houston, June, 2000.

2 MONTENEGRO, R.S.P.; RIBEIRO, M.C.M., ZAPORSKI, J. Área de Operações Industriais 1. Gerência Setorial do Complexo Químico. Relato Setorial - Polietileno de Alta Densidade (PEAD). Brasília: BNDES, p. 1-13, 1997.

3 ANUÁRIO PETROQUÍMICO LATINOAMERICANO. Buenos Aires: APLA, 2002-2003.

4 ANUÁRIO DA INDÚSTRIA BRASILEIRA DE QUÍMICA. São Paulo: ABIQUIM, 2001.

5 SCHEIDL, K. Global PE Business Report. In: CONGRESSO MUNDIAL POLYETHYLENE 2003 GLOBAL TECHNOLOGY & BUSINESS UPDATE FORUM, 8., fev. 2003, Zurique. **Anais...** Zurique: MBS, 2003.

6 WOLF, C.R. et al., HDPE blow moulding market in South America and new product development. In: CONGRESSO MUNDIAL POLYETHYLENE 2003 GLOBAL TECHNOLOGY & BUSINESS UPDATE FORUM, 8., fev. 2003, Zurique. **Anais...** Zurique: MBS, 2003.

7 HOECHST. **Plastics Hostalen**. Frankfurt: Hoechst, 1981.

8 PEACOCK, A.J. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.

9 BÖHM L.L. et al. The Microreactor as a Model for the Description of the Ethylene Polymerization with Heterogeneous Catalysts. **Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization**. Berlin: Springer-Verlag, 1988. p. 391-403.

10 BÖHM, L.L. et al. The Microreactor Model-Guideline for PE-HD Process and Product Development. **Ziegler Catalysts**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. p. 387-400.

- 11 BÖHM L.L. et al. Ziegler Polymerization of Ethylene: Catalyst Design and Molecular Mass Distribution. **Studies in Surface Science and Catalysis 25, Catalytic Polymerization of Olefins**. Amsterdam: Elsevier, 1986. p. 29-42.
- 12 BÖHM L.L. Homo and Copolymerization with Highly Active Ziegler–Natta Catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 29, p. 279-289, 1984.
- 13 BÖHM, L.L. **Makromolekulare Chemie**, [S.l.], v. 182, p. 3291-3310, 1981.
- 14 BALLARD, D.H. **History of polyolefins**. Dordrecht: R. B. Seymour and T. Chang, Reidel, 1986.
- 15 ZIEGLER, K. et al. **High molecular weight of linear polyethylenes**. Patente alemã n. 1.016.022. Chem. Abs. v. 53, n. 20912 c, 1959.
- 16 NATTA, G. **J. Polym. Sci.**, New York, v. 16, n. 143, 1955.
- 17 NATTA, G. **Angew. Chem.**, Berlin, v. 68, n. 393, 1956.
- 18 CHIEN, J.C.W. **Coordenation Polymerization**. New York: Academic Press, 1975.
- 19 RAFF, R.A.; LYLE, V.E. Crystalline Olefin Polymers. **Polymerization: historical developments**. New York: R. A. V. Raff, K.W. Doak, Wiley (Interscience), 1965. p. 8, parte 1.
- 20 KAROL, J.J. The polyethylene revolution. **Chemtech**, Washington, n. 222, abr. 1983.
- 21 SPITZ, R. Les Procèdes Industriels de Polymerisation des Olefines. **Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires**. Villeurbanne: Roger Spitz, 1996. p. 415-437, v. 11, cap. 14.
- 22 TAIT, P.J.T.; KELLS, A.M. Trends in Ziegler Natta polymerization. **New trends in polyolefin science and technology**. Japan: [s.n.], 1996.

23 GALLI, P.; VECELLIO, G. The new revolutionary development of catalysis as the driving force for ... . In: BLOM, R. et al. (Org.). **Organometallic catalysts and olefin polymerization: catalysts for a new millenium**. Berlin: Springer, 2001. p. 169-195.

24 COUTINHO, F.M.B. et al. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: ciência e tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

25 HERRMANN, H.F.; BÖHM, L.L. Particle forming process in slurry polymerization ... . **Polymer Communications**, Oxford, v. 32, 1991.

26 HAMIELEC, A.E.; SOARES, J.B.P. Polymerization Reaction Engineering: metallocene catalysts. **Prog. Polym. Sci.**, Grã-Bretanha, v. 21, p. 651-706, 1996.

27 MAIER, R.D. Metaloceno: por que ele torna as resinas especiais. **Revista Plástico Industrial**, São Paulo, p. 28-51, jan. 2000.

28 HUANG, J.; REMPEL, G.L. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: mechanistic insights from metallocene systems. **Prog. Polym. Sci.**, Grã-Bretanha, v. 20, p. 459-526, 1995.

29 BÖHM, L.; FLEIßNER, M. Quando é vantajoso usar as poliolefinas metalocênicas. **Kunststoffe**, Frankfurt, v. 88, out. 1998.

30 ALBIZZATI, E.; GALIMBERTI, M. Catalysts for olefins polymerization. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, p. 159-168, 1998.

31 KISSIN, Y.V. et al. Kinetics and mechanism of ethylene polymerization and copolymerization reactions with heterogeneous titanium-based Ziegler-Natta catalysts. **Topics in Catalysis**, [S.l.], v. 7, p. 69-88, 1999.

32 SILVA, A.A.F.; SOARES, J.B.P.; GALLAND, G.B. Measurement and mathematical modeling of molecular weight and chemical composition distributions of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers synthesized with a heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. **Macromol. Chem. Phys**, Basel, v. 201, p. 1226-1234, 2000.

33 McKENNA, T.F.; SOARES, J.B.P. Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: a review and proposals for future developments. **Chemical Engineering Science**, Holanda, v. 56, p. 3931-3949, 2001.

- 34 JENNY, C.; MADDOX, P. Supported polyolefin catalysts. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, [S.l.], v. 3, p. 94-103, 1998.
- 35 SOGA, K.; SHIONO, T. Ziegler- Natta. **Prog. Polym. Sci.**, Grã-Bretanha, v. 22, p. 1503-1546, 1997.
- 36 MERCIER, J.R.; MARÉCHAL, E. Chimie des polymères. **Polymérisation par complexes de métaux de transition**. França: [s.n.], p. 240-284, 1996, v. 13, cap. 7.
- 37 KISSIN, Y.V. A new method for measuring the number of active centers in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. **Journal of catalysis**, New York, n. 200, p. 232-240, 2001.
- 38 TAIT, P.J.T. **Catalytic polymerization of olefins**. Amsterdam: Elsevier, p. 305, 1986.
- 39 BAULIN, A.A. et al. **Eur. Polym. Journal**, New York, v. 16, n. 973, 1980.
- 40 TAIT, P.J.T. **Catalytic Olefin Polymerization**. Tokyo: Kodansha-Elsevier, 1990. p. 11.
- 41 BOOR, J. **Ziegler- Natta catalysts and polymerization**. New York: Academic, 1979.
- 42 SIMONAZZI, T.; CECCHIN, G.; MAZAULLO, S. An outlook on progress in polypropylene-based polymer technology. **Prog. Polym. Sci.**, Grã-Bretanha, v. 16, p. 303-329, 1991.
- 43 NORISTI, L. et al. Investigation on the Particle Growth Mechanism in Propylene Polymerization with MgCl<sub>2</sub>. Supported Ziegler-Natta Catalysts. **Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry**, New York, v. 32, p. 3047-3059, 1994.
- 44 SOARES, J.B.P. Effect of hydrogen and of catalyst prepolymerization ... . **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 37, n. 20, p. 4599-4605, 1996.
- 45 MACKENNA, T.F. et al. Modelling of heat and mass transfer during the polymerization of olefins on heterogeneous Ziegler catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 48, p. 101-108, 1999.

46 WEICKERT, G. et al. The particle as microreactor: catalytic propylene polymerizations with supported metallocenes and Ziegler-Natta catalysts. **Chemical Engineering Science**, Holanda, v. 54, p. 3291-3296, 1999.

47 BÖHM, L.L. Reaction model for Ziegler-Natta polymerization process. **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 19, p. 545-552, may. 1978.

48 BÖHM, L.L. Ethylene polymerization process with a highly active Ziegler-Natta catalyst: 1. Kinetics. **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 19, p. 553-561, may. 1978.

49 BÖHM, L.L. Ethylene polymerization with a highly active Ziegler-Natta catalyst: 2. Molecular weight regulation. **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 19, p. 562-566, may. 1978.

50 BOOR JR., J. **Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization**. New York: Academic Press, 1979.

51 ODIAN G. **Principles of Polymerization.**, 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1981.

52 RAY, W.H. Modelling of polymerization phenomena. **Berlin Bunsengesellschaft Fuer Physical Chemistry**, Berlin, n. 90, p. 947-955, 1986.

53 RAY, W.H. Practical benefits from modelling olefin polymerization reactors. **Transition metal catalysed polymerization**. New York: Cambridge University Press, 1986. p. 563-590.

54 DUBÉ, M.A. et al. Mathematical modelling of multicomponent chain-growth polymerizations in batch, and continuous reactors: a review. **Industrial and engineering chemistry**, [S.l.], n. 36, p. 966-1015, 1997.

55 SOARES, J.B.P.; HAMIELEC, A. E. General dynamic mathematical modelling of heterogeneous Ziegler-Natta ... . **Polymer reaction engineering**, [S.l.], n. 3, p. 261-264, 1995.

56 SOARES, J.B.P.; HAMIELEC, A. E. Deconvolution of chain length distributions of linear polyolefins made by multiple site type catalysts. **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 36, p. 2257-2263, 1995.

57 BADER, B.D. et al. Novas tendências na polimerização de etileno a baixa pressão. **Revista de Chemie**, [S.l.], v. 29, n. 6, p. 509, 1978. Traduzido do romeno por Sergiu Savin.

58 BÖHM L.L. et al. High yield catalysts for tailor-made polyethylene production in the slurry process. In: TRANSITION MET. CATAL. POLYM., [Proc. Int. Symp.], 2. ed., 1986, [S.l.]. **Proceedings...** Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1988. p. 428-437.

59 BÖHM L.L. Niederdruck-Polyethylen: Einfachere Verfahren durch hochaktive Katalysator-Systeme. **Chem.-Ing.-Tech.**, Weinheim, v. 56, n. 9, p. 674-684, 1984.

60 DIEDERICH, B.; KEIL, K. **Process for the manufacture of polyolefins.** US n. 3773735, 1973.

61 DIEDRICH, B.; KEIL, K.D. **a-olefin polymerization process.** US n. 3644318-A, 1972.

62 DELBOUILLE, A.; DERROITTE, J.L. **Process and catalyst components for the polymerization and the copolymerization of olefins.** US n. 4250284, 1981.

63 HOECHST AG. **Process for the preparation of polyolefins.** GB n. 1357474, 1974.

64 BERGER, E.; DERROITTE, J.L. **Polymerization of olefins.** US n. 3901863, 1975.

65 MITSUI PETROCHEMICAL. **Preparation of olefin polymers.** GB n. 1554340, 1979.

66 BERTHOLD, J. et al. **Process for the preparation of a polyolefin, and a catalyst for this process.** US n. 4447587, 1984.

67 DIEDRICH B. et al. **Processo para polimerização de um 1-olefina, processo para a produção de um catalisador de polimerização e aplicação do catalisador.** BR n. 8203591-A, 1982.

68 FRANKE, R. **Process for the preparation of a polyolefin with a wide molecular mass distribution.** US n. 4859749, 1989.

69 THUM, G. **Process for the preparation of polyolefin.** US n. 5349033, 1994.

70 BOHM, L. **Process for the preparation of a poly-1-olefin.** US n. 5648309, 1997.

71 BREUERS, W.; LECHT, R.; BOHM, L.L. **Process for preparing a poly-1-olefin**. US n. 5798309, 1998.

72 KONO, H. et al. Basic approaches for the design of active sites on the traditional Ziegler catalysts. **JAIST**, Japão, p. 197-205, [2001?].

73 VICKROY, V.V.; SCHNEIDER, H.; ABBOT, R.F. The separation of SEC curves of HDPE into Flory distributions. **J. Appl. Polym. Sci.**, New York, v. 50, p. 551-554, 1993.

74 SOARES, J.B.P. A second look at modeling the multiplicity of active site types of Ziegler-Natta catalysts with Flory's and Stockmayer's distributions. **Polymer Reaction Engineering**, [S.l.], 6 (3&4), p. 225-241, 1998.

75 BAKER, J. Getting the balance right. **Química Latinoamericana**, Rio de Janeiro, p. 28-29, Dez. 2000.

76 BÖHM, L.L. **The cascade slurry polymerization process: an excellent tool to tailor polyethylene**. Frankfurt: Elenac, [1998?]. p. 256-263.

77 RACKY, W.; BÖHM, L.L.; KAPS, R. **Advanced hostalen slurry technology for HDPE production**. Frankfurt: Hostalen, [1998?]. p. 13-17.

78 BÖHM, L.L.; ENDERLE, H.F.; FLEISSNER, M. The industrial synthesis of bimodal polyethylene grades with improved properties. In: CATALYST DESIGN FOR TAILOR-MADE POLYOLEFINS, mar. 1994, [S.l.]. **Proceedings...** [S.l: s.n.], mar. 1994. p. 351-363.

79 SOARES, J.B.P.; HAMIELEC, A E. Effect of reactor residence time distribution on the size... . **Macromol. Theory Simul.**, Basel, n. 4, p. 1085-1104, 1995.

80 BÖHM, L.L.; GOEBEL, P.; SCHÖNEBORN, P.R. Detailed Reaction Engineering as a Basis of Modern Slurry Technology for PE-HD Production. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, Basel, v. 174, n. 2943, p. 189-203, 1990.

81 WARD, I.M. **Mechanical Properties of Solid Polymers**. Londres: Wiley, 1971.

82 BÖHM, L.L. et al. High-density polyethylene pipe resins. **Adv. Materials**, Weinheim, v. 4, n. 3, p. 234-238, 1992.

83 COWIE, J.M.G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Grã-Bretanha: International Textbook Co., 1973.

84 IPIRANGA PETROQUÍMICA. **Moldagem por Injeção PEAD**. Triunfo: Ipiranga Petroquímica, jan. 1998.

85 IPIRANGA PETROQUÍMICA. **Moldagem por Sopro PEAD**. Triunfo: Ipiranga Petroquímica, jan. 1998.

86 IPIRANGA PETROQUÍMICA. **Moldagem por Filme PEAD**. Triunfo: Ipiranga Petroquímica, jan. 1998.

87 SHAH, V. **Handbook of plastics testing technology**. New York: John Wiley, 1984.

88 IPIRANGA PETROQUÍMICA. **Catálogo de Produtos**. Triunfo, Ipiranga Petroquímica, 2004.

89 CARDOSO, D.; JORDÃO, M.H.; MACHADO, F. In: CURSO IBERO-AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES, 2., 2001, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCar/CNPq, fev. 2001.

90 MURATA, M.; ISHIHARA, T. Characterization studies of highly active heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. **New trends in polyolefin science and technology**. Japan: [s.n.], 1996.

91 BOND, G.C. **Catalysis by Metal**. Londres: Academic Press, 1962.

92 GREGG, S.J.; SING, K.W. **Adsorption, Surface and Porosity**. 2. ed. Londres: Acad. Press, 1982.

93 SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. **Cerâmica**, Brasil, v. 39, n. 259, jan./fev. 1993.

94 BRUAUNER, S. et al. **J. Am. Chem. Soc.**, USA, v. 62, n. 1723, 1940.

95 STORCK, S.; BRETINGER, H. E.; MAIER, W.F. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, n. 174, p. 137-146, 1998.

96 LOWELL, S. **Introduction to Powder Surface Area and Porosity**. 2. ed. Londres: Champion and Haal, 1982.

97 RODELLA, C.B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Suportados em TiO<sub>2</sub>**. 2001. Tese (Doutorado), UFSCar, São Carlos, 2001.

98 RAWLE, A. **Princípios Básicos del Análisis del Tamaño de Partículas**. Inglaterra: Malvern Instruments, 1997. p. 1– 9.

99 CHIRINOS, J. et al. Comparación de técnicas analíticas para la determinación de titanio en catalizadores Ziegler-Natta. **Ciência**, Venezuela, v. 6, n. 3, p. 182-190, set.-out. 1998.

100 SANTOS, J.H.Z. et al. The effect of silica dehydroxylation temperature on the activity of SiO<sub>2</sub>-supported zirconocene catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: chemical**, Amsterdam, n. 139, p. 199-207, 1999.

101 STEDILE, F.C.; SANTOS, J.H.Z. Analysis of real catalysts and polymers using ion, electron and photon beams. **Recent Res. Devel Vacuum Sci. e Tech.**, India, n. 2, p. 267-288, 2000.

102 NOTO, V. et al. Determination of Ethyl Acetate, Acetone or Ethanol in Magnesium Chloride used as a Ziegler-Natta Catalyst Support by Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflectance Spectrometry. **Analyst**, London, v. 115, p. 1041-1048, Aug. 1990.

103 **ASTM D 792-98**: Standard test methods for density and specific gravity (relative density) of plastic by displacement. USA: ASTM, 1998.

104 **ASTM D 1238-00**: Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. USA: ASTM, 2000.

105 **ASTM D 3417-99**: Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry (DSC). USA: ASTM, 1999.

106 **ASTM D 3418-99**: Standard test method for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. USA: ASTM, 1999.

107 **ASTM D 3835-90**: Standard test method for determination of properties of polymeric materials by means of a capillary rheometer. USA: ASTM, 1990.

108 **ASTM D 638-02a**: Standard test method for tensile properties of plastics. USA: ASTM, 2002.

109 **ASTM D 790-02**: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. USA: ASTM, 2002.

110 **ASTM D 1693-01**: Standard test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics. USA: ASTM, 2001.

111 **ISO/FDIS 6721-10**: Determination of dynamic mechanical properties - part 10: complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer. Suiça: ISO, 1999.

112 LEOFANTI, G. et al. Catalyst characterization: characterization techniques. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 34, p. 307–327, 1997.

113 MOULIJN, J.A.; LEEUWEN, P.W.N.M.V.; SANTEN, R.A.V. Catalysis. **Studies in surface science and catalysis**. New York: Elsevier, 1993. p. 363-399, 79, cap. 10.

114 MORI, H.; HASEBE, K.; TERANO, M. Supported Ziegler catalyst and its correlation with kinetic behavior for propylene polymerization. **Polymer**, Grã-Bretanha, v. 40, p. 1389-1394, 1999.

115 HASEBE, K.; MORI, H.; TERANO, M. X-ray photoelectron spectroscopy analysis for oxidation states of titanium chloride on the surface of Ziegler-Natta catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, n. 124, p. L1-L3, 1997.

116 ZIMNOCH, J.H..S. **Greffage de composes de l'etain (IV) sur oxydes extension aux composes du titane et du zirconium reactivite en carboxylation du mathanol**. 1993. Tese (Doutorado), Universite Paul Sabatier, Toulouse, 1993.

117 BUSCA, G.; LORENZELLI, V. **Mater. Chem.**, [S.l.], 37A, 93, 1981.

## APÊNDICES

### **Apêndice A: Trabalhos apresentados em congressos, ou publicados, e que estão relacionados com esta Tese**

1 WOLF, C.R.; FORTE, M.M.C.; SANTOS, J.H.Z.; PIRES, G.P. Avaliação Comparativa de Catalisadores Ziegler-Natta Aplicados à Produção de Polietileno de Alta Densidade por Processo Slurry por Diferentes Técnicas Analíticas. In: CURSO IBERO-AMERICANO SOBRE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES E ADSORVENTES, 2. ed., 2001, São Carlos. **Proceedings...** São Carlos: UFSCar/CNPq, fev. 2001

2 BICHINHO, K.M.; WOLF, C.R.; SANTOS, J.H.Z.; PIRES, G.P. Determinação de magnésio e titânio em catalisadores Ziegler-Natta por espectrometria de fluorescência de raios X. In: SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ANÁLISES POR TÉCNICAS DE RAIOS X, 8., 2002, Nova Friburgo. **Livro de resumos...** Nova Friburgo: UERJ, 2002. p. 133.

3 BICHINHO, K.M.; WOLF, C.R.; SANTOS, J.H.Z.; PIRES, G.P. Determinação de cloro em catalisadores Ziegler-Natta por espectrometria de fluorescência de raios X. In: SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ANÁLISES POR TÉCNICAS DE RAIOS X, 8º, 2002 **Livro de resumos...** Nova Friburgo: UERJ, 2002. p. 132.

4 BICHINHO, K.M.; WOLF, C.R.; SANTOS, J.H.Z.; PIRES, G.P. Desenvolvimento de método analítico para determinação de Mg, Ti e Cl em catalisadores Ziegler-Natta por WDXRF. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 12., 2003. **Livro de resumos...** São Luis: UFMA, out. 2003. p. EA037.

5 WOLF, C.R.; FORTE, M.M.C.; SANTOS, J.H.Z.; PIRES, G.P. Caracterização de catalisadores Ziegler-Natta por WDXRF. In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATALÍISIS, 19., 2004, México. **Proceedings...** Yucatán: ACAT/comitê organizador do SICAT, 2004. p. 761-768.

6 WOLF, C.R.; FORTE, M.M.C.; SANTOS, J.H.Z.; PIRES, G.P. Caracterização da natureza de espécies químicas de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos utilizados na produção de PEAD In: SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 19., 2004, México. **Proceedings...** Yucatán: ACAT/comitê organizador do SICAT, 2004. p. 695-702.

7 BICHINHO, K.M.; WOLF, C.R.; SANTOS, J.H.Z.; FORTE, M.M.C.; PIRES, G.P. Determination of Mg, Ti and Cl in Ziegler-Natta catalysts by WDXFR. **Analytica Chimica Acta**, [S.l.], n. 512, p. 359-367, 2004.

8 WOLF, C.R.; SANTOS, J.H.Z.; FORTE, M.M.C.; Characterization of the nature of chemical species of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts used in the production of HDPE. **Catalyst Today**. No prelo.