

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
PPGE3M

Efeito das Variáveis na Preparação de Adutos de Cloreto de Magnésio usados como
Suporte em Catalisadores Ziegler-Natta de Morfologia Controlada

Leandro dos Santos Silveira

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre
2003

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
PPGE3M

Efeito das Variáveis na Preparação de Adutos de Cloreto de Magnésio usados como Suporte em Catalisadores Ziegler-Natta de Morfologia Controlada

Leandro dos Santos Silveira
Bacharel em Química

Trabalho realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS e na Braskem S.A, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2003

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação

Orientador: Prof^a Dr^a Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Dellyo Ricardo dos Santos Alvares (CENPES/Petrobrás/Rio de Janeiro)

Prof. Dr João Henrique Zimnoch dos Santos (IQ/UFRGS/Porto Alegre)

Prof^a Dr^a Márcia Silva Lacerda Miranda (Braskem/Triunfo)

Prof. Dr Carlos Arthur Ferreira
Coordenador do PPGE3M

TRABALHOS PUBLICADOS OU APRESENTADOS EM CONGRESSOS E AFINS

SILVEIRA, L. S., ZACCA, J. J., AMORIM, R. F., M. M. C. FORTE. Estudo do efeito de variáveis nas várias etapas da preparação de um catalisador Ziegler-Natta suportado em $MgCl_2$. Anais do 10° Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1 Histórico dos catalisadores Ziegler-Natta	2
2.2 Gerações dos catalisadores Z-N	5
2.3 Formas cristalinas do MgCl ₂ e semelhanças com TiCl ₃	10
2.4 Processos de ativação do MgCl ₂	12
2.4.1 Ativação física	12
2.4.2 Ativação química	15
2.5 Controle da forma e a réplica morfológica.....	17
2.6 Preparação do suporte com morfologia controlada.....	21
2.7 Catalisadores Ziegler-Natta para Polimerização de Propileno	24
2.8 Mecanismos de Polimerização.....	26
3 OBJETIVOS	28
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Materiais.....	29
4.2 Equipamentos	29
4.3 Preparação dos suportes	30
4.4 Caracterização dos suportes.....	31
4.4.1 Análises por via úmida	32
4.4.2 Difractometria por espalhamento de luz a baixo ângulo – LALLS.....	32

4.4.3	Densidade aparente compactada – DAC	33
4.4.4	Avaliação morfológica	34
4.5	Preparação dos Catalisadores	35
4.6	Caracterização dos catalisadores	36
4.7	Polimerizações	36
4.8	Caracterização dos polímeros	37
4.8.1	Morfologia do Polímero	37
4.8.2	Determinação do Índice de Fluidez	37
4.8.3	Determinação do Teor de Insolúveis em Xileno	38
4.9	Projeto de Experimentos	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Planejamento de experimentos	40
5.2	Preparação do Suporte	42
5.2.1	Teor de etanol no suporte	44
5.2.2	Diâmetro médio do suporte	46
5.2.3	Distribuição dos Tamanhos de Partículas do Suporte – PSD	51
5.2.4	Densidade aparente compactada do suporte	56
5.2.5	Morfologia do suporte	58
5.3	Avaliação do catalisador	63
5.3.1	Teor de Titânio no Catalisador	63
5.3.2	Desempenho dos Catalisadores na Polimerização de Propileno	64
5.3.3	Morfologia do polímero	65
5.4	Considerações Finais	66
6	CONCLUSÕES	67
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Formas cristalinas do TiCl_3 e suas interconversões [4].....	4
Figura 2: Estruturas cristalinas de $\gamma\text{-TiCl}_3$ e $\alpha\text{-MgCl}_2$ [59].....	8
Figura 3: Estruturas cristalinas do MgCl_2 antes (a) e após a fixação do TiCl_4 (b)	9
Figura 4: Estruturas cristalinas do TiCl_3 : violetas α , γ , e δ ; marrom β [25].....	11
Figura 5: Dimensões do cristalito de MgCl_2 (a) comercial e (b) moído [74].....	13
Figura 6: Faces insaturadas do MgCl_2 ativado [5].....	14
Figura 7: Fixação do TiCl_4 nas faces (110) e (101) ou (100) do MgCl_2 [65]	14
Figura 8: Compostos de TiCl_4 nas faces (100) e (110), antes (A e B) e (C) e após redução com alquilalumínio (A' e B') e (C') [5]	15
Figura 9: Estrutura polimérica do aduto $[\text{MgCl}_2 \cdot (\text{EtOH})_2]_n$ [87]	17
Figura 10: Modelos propostos para o crescimento da partícula de polímero [31]	19
Figura 11: Efeitos de pré-polimerização na morfologia de polímero: (a) sem etapa de pré-polimerização e (b) com etapa de pré-polimerização	21
Figura 12: Diagrama de <i>spray-drying</i> para controle morfológico do suporte	23
Figura 13: Modelo bimetalico de Patat & Sinn de inserção do monômero e crescimento da cadeia polimérica [117]	26
Figura 14: Modelo monometálico de Cossee & Arlman e Rodriguez & Van Looy de inserção do monômero e crescimento da cadeia polimérica [120,121].....	27
Figura 15: Preparação dos suportes: (a) reator de fusão e (b) vaso de <i>quenching</i> ...31	
Figura 16: Micrografias de MO de padrões morfológicos de partículas do suporte: (a) morfologia (1); (b) morfologia (2); (c) morfologia (3).....	34
Figura 17: Desenho esquemático do reator de vidro de preparação de catalisador .35	
Figura 18: Sistema para polimerização de propileno	36
Figura 19: Teores de etanol no suporte em função da concentração de MgCl_2 nas condições de pressão de transferência e velocidade de agitação no reator de fusão	45
Figura 20: Valores de D_{50} em função da pressão de transferência	48
Figura 21: Superfícies de resposta para D_{50} em função de (a) pressão de transferência e velocidade de agitação, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) velocidade de agitação e concentração de reagentes	49
Figura 22: Valores de D_{50} em função da concentração de MgCl_2	50

Figura 23: Superfícies de resposta para PSD em função de (a) velocidade de agitação e concentração de reagentes, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) pressão de transferência e velocidade de agitação	54
Figura 24: Relação entre D_{50} e PSD	55
Figura 25: Variação da PSD com pressão de transferência (a) $[MgCl_2]$ (b)	56
Figura 26: Relação entre D_{50} e PSD <i>versus</i> DAC	58
Figura 27: Efeito do aumento da pressão de transferência sobre a morfologia	60
Figura 28: Efeito do aumento da velocidade de agitação sobre a morfologia	60
Figura 29: Relação entre D_{50} e Morfologia	61
Figura 30: Superfícies de resposta para morfologia em função de (a) pressão de transferência e velocidade de agitação, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) velocidade de agitação e concentração de reagentes	62
Figura 31: Relação entre teor de etanol no suporte e teor de titânio no catalisador deste suporte.....	63
Figura 32: Teor de etanol no suporte e rendimento do catalisador.	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre α -MgCl ₂ / γ -TiCl ₃ e β -MgCl ₂ / α -TiCl ₃	11
Tabela 2: Parâmetros cristalinos das formas ativadas de δ -MgCl ₂ e δ -TiCl ₃	13
Tabela 3: Projeto de experimento fatorial 2 ³ e níveis dos fatores escalonados	38
Tabela 4: Tabela ANOVA com estatística F	41
Tabela 5: Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2 ³	42
Tabela 6: Variáveis dependentes ou respostas da preparação do suporte MgCl ₂ .nEtOH	43
Tabela 7: ANOVA das variáveis independentes no teor de álcool do suporte	45
Tabela 8: Estimativa de parâmetros das variáveis independentes e interações sobre o teor de álcool no suporte	46
Tabela 9: ANOVA das variáveis independentes e suas interações no diâmetro médio do suporte	47
Tabela 10: Estimativa de Parâmetros das variáveis independentes e suas interações sobre o diâmetro médio do suporte	47
Tabela 11: ANOVA dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a distribuição dos tamanhos de partículas do suporte – PSD	52
Tabela 12: Valores estimados dos parâmetros dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a distribuição dos tamanhos de partículas do suporte – PSD	52
Tabela 13: Análise de Variância (ANOVA) dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a densidade aparente compactada – DAC	57
Tabela 14: Estimativa de Parâmetros dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a DAC	57
Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a morfologia do suporte	59
Tabela 16: Estimativa de Parâmetros dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a morfologia do suporte	59
Tabela 17: Efeito das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes estudadas	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

-(O-AlMe) _n -	- Metilaluminoxano
Å	- Ângstrons
AA-TiCl ₃	- Tricloreto de titânio obtido por redução com Alquilalumínio
AlEt ₂ Cl	- Cloreto de dietilalumínio
AlEt ₃	- Trietilalumínio
ANOVA	- Análise de Variância
BHT	- Butil-hidróxi-tolueno
B-W	- Coeficiente de regressão não padronizado
CONC	- Concentração de reagentes
CTEM	- <i>Controlled Turbulence Emulsion Method</i>
D ₅₀	- Diâmetro médio de partícula
DAC	- Densidade aparente compactada
DE	- Doador de elétrons externo
DEAC	- Cloreto de dietilalumínio
DI	- Doador de elétrons interno
DP	- Desvio padrão
DP-β	- Desvio padrão do coeficiente de regressão padronizado
DP-B	- Desvio padrão do coeficiente de regressão não padronizado
EMCA	- Empresa Carioca de Produtos Químicos
EtOH	- Álcool etílico
F	- Teste F
GDL	- Graus de liberdade
II	- Índice de isotaticidade
LALLS	- Espalhamento de luz a baixo ângulo (<i>Low-angle laser light scattering</i>)
MgCl ₂	- Dicloreto de magnésio
MQ	- Média quadrada
MT	- Metal de transição
p/v	- peso/volume
PE	- Polietileno
PELBD	- Polietileno linear de baixa densidade

PI	- Indicador de pressão
PP	- Polipropileno
PSD	- Distribuição dos tamanhos de partículas (<i>Particle Size Distribution</i>)
PT	- Pressão de transferência
$R_2Si(OMe)_2$	- Alcoxissilano
RGT	- <i>Reactor Granule Technology</i>
R-X	- Difractometria de Raios-X
SQ	- Soma dos quadrados
TE	- Termoelemento
TEA	- Trietilalumínio
THF	- Tetrahidrofurano
TIBA	- Trisobutilalumínio
$TiCl_3$	- Tricloreto de titânio
$TiCl_4$	- Tetracloreto de titânio
TMA	- Trimetilalumínio
UP	- Ultra puro
VA	- Velocidade de agitação
α	- Alfa – arranjo cristalino
β	- Beta – arranjo cristalino ou Coeficiente de regressão padronizado
γ	- Gama – arranjo cristalino
δ	- Delta – arranjo cristalino

RESUMO

Catalisadores Ziegler-Natta (Z-N) de 4^a geração são preparados com suporte de dicloreto de magnésio com morfologia controlada, obtidos a partir de adutos etanólicos de dicloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$). O objetivo deste trabalho foi otimizar o balanço entre as variáveis independentes concentração de reagentes, velocidade de agitação da emulsão e pressão de transferência, na preparação do aduto com controle morfológico. Os adutos etanólicos com controle da morfologia esférica foram preparados pela transferência controlada do aduto fundido a 125 °C e precipitação por resfriamento brusco (*quenching*) em não-solvente a – 50 °C, utilizando o método *Controlled Turbulence Emulsion Method* (CTEM). A ativação do $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ foi feita pela rota química para remoção do etanol e consequente aumento da área superficial do suporte. Os adutos foram preparados com razão molar $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ de 3,5 ou 63% (p/p) de etanol. Os experimentos foram realizados segundo planejamento fatorial 2^3 a dois níveis e ponto central replicado. As variáveis dependentes foram o diâmetro médio e distribuição de tamanho das partículas do suporte, densidade aparente compactada, morfologia e teor de álcool incorporado no aduto. Os catalisadores Z-N's foram obtidos a partir dos suportes tratados com TiCl_4 e um doador de elétrons interno, e testados em polimerização padrão de propileno. Foi observado que o controle do tamanho (diâmetro médio) da partícula do suporte é altamente dependente da velocidade de transferência, controlada pela pressão no reator de fusão. A concentração do reagente ($[\text{MgCl}_2]$) teve efeito significativo nas quatro variáveis dependentes. A velocidade de agitação no reator de fusão ou da emulsão do aduto fundido teve efeito significativo somente na morfologia do suporte, sendo este efeito menor que o observado para a pressão de transferência. A velocidade de agitação não teve significância no processo de transferência CTEM, sendo este mais suscetível a variação da pressão no reator.

Palavras-chave: Aduto etanólico. Morfologia controlada. Catalisador Ziegler-Natta. Polimerização.

ABSTRACT

4th Generation Ziegler-Natta catalysts (Z-N catalysts) are prepared with magnesium dichloride support with controlled morphology, obtained from ethanolic adducts of magnesium dichloride ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$). The objective of this work was to optimize the balance between the independent variables reagent concentration, emulsion agitation speed and transfer pressure, in the preparation of the adduct with morphological control. The ethanolic adducts with spherical morphology control were prepared by controlled transfer of the molten adduct at 125 °C and quenching in non-solvent at - 50 °C using the Controlled Turbulence Emulsion Method (CTEM). The activation of $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ was done by chemical route to remove the ethanol and consequently increase the surface area of the support. The adducts were prepared with $\text{EtOH}/\text{MgCl}_2$ molar ratio of 3.5 or 63% (w/w) ethanol. The experiments were performed according to factorial design 2^3 at two levels and replicated central point. The dependent variables were the mean diameter and particle size distribution of the carrier, compacted bulk density, morphology and alcohol content incorporated in the adduct. The Z-N's catalysts were obtained from TiCl_4 -treated media and an internal electron donor, and tested in standard polypropylene polymerization. It has been observed that size control (median diameter) of the carrier particle is highly dependent on the transfer rate, controlled by the pressure in the fusion reactor. The concentration of the reagent ($[\text{MgCl}_2]$) had a significant effect on the four dependent variables. The stirring rate in the melt reactor or the cast adduct emulsion had significant effect only on the morphology of the support, this effect being smaller than that observed for the transfer pressure. The stirring speed was not significant in the CTEM transfer process, which is more susceptible to pressure variation in the reactor.

Keywords: Ethanol adduct. Controlled morphology. Ziegler-Natta catalyst. Polymerization.

1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de homo e copolímeros de propileno e etileno atingiu aproximadamente 90 Mton no biênio 1999/2000. Deste total, os catalisadores Ziegler-Natta suportados foram utilizados por cerca de 34 Mton de polipropilenos e 15 Mton de polietilenos [1,2]. Para o período de 2000 a 2005 foi projetado um crescimento médio de 29% destas resinas [3]. Estes números são resultados das atividades de pesquisa com estes catalisadores, representados por grande número de patentes e trabalhos científicos. Inovações tecnológicas, decorrentes destas pesquisas, inúmeras vezes não foram acompanhadas da completa compreensão dos fenômenos envolvidos.

A descoberta do catalisador Ziegler-Natta foi um marco científico e tecnológico. Etapas importantes como o controle da isotaticidade do polímero [4], o aumento da atividade catalítica [5] e o controle morfológico das partículas de polímero, através do fenômeno da réplica morfológica [6-9] das partículas do catalisador, possibilitaram desenvolver e otimizar processos industriais. A forma, tamanho e distribuição de tamanhos de partículas do catalisador, bem como o controle da sua estabilidade estrutural e robustez mecânica, são condições necessárias à operacionabilidade dos processos de polimerização. Entretanto, os parâmetros que controlam estas variáveis não estão discutidos em literatura aberta.

Os catalisadores Ziegler-Natta de 4ª geração, ou com morfologia controlada, são catalisadores a base de $TiCl_4$ suportados em adutos de dicloreto de magnésio. A morfologia desses catalisadores é determinada pelo suporte catalítico e replicada pelo polímero, desde que ocorram condições adequadas no contato dos componentes catalíticos e uma pré-polimerização em condições controladas.

Nesta dissertação foram preparados suportes a base de $MgCl_2$ com morfologia controlada e foram avaliadas as variáveis independentes pressão de transferência, velocidade de agitação e concentração de reagentes no processo de obtenção destes suportes. Os suportes foram caracterizados e utilizados na preparação de catalisadores Ziegler-Natta de 4ª geração para homopolimerização de propileno.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Os catalisadores Ziegler-Natta (Z-N) são o resultado de pesquisas originadas, em sua grande maioria, das necessidades da indústria. Invariavelmente os trabalhos de pesquisas foram direcionados pela viabilidade econômica dos processos, pela qualidade do produto e pelo rendimento da reação. Estes catalisadores são amplamente utilizados na polimerização e copolimerização de olefinas [1-3]. A importância da descoberta do $MgCl_2$ como suporte catalítico para os catalisadores Ziegler-Natta é proporcional à descoberta destes catalisadores para a polimerização de olefinas. Esta revisão da literatura apresenta um breve histórico dos catalisadores Z-N, as gerações destes, e focaliza a etapa de controle morfológico da partícula do catalisador e as inovações operacionais decorrentes. O controle da morfologia levou ao desenvolvimento dos catalisadores a base de $TiCl_4$ suportados e à descoberta do $MgCl_2$ como suporte.

2.1 Histórico dos catalisadores Ziegler-Natta

A produção industrial de polietileno se limitava, na década de 50, ao polietileno de baixa densidade, com alto teor de ramificação, obtido por processo em autoclave da ICI (USA) e em reator tubular da BASF, sob pressão entre 1000 e 3000 bar e temperatura entre 80°C a 300°C [4]. Em 1953, Karl Ziegler e colaboradores, em Mülheim/Alemanha, anunciaram a descoberta de catalisadores a base de metais de transição (tetracloreto de titânio/trietilaluminio) para a polimerização de etileno, em condições amenas de pressão e temperatura. Em 1956, três anos após a descoberta de Ziegler, a Hoechst iniciava a produção de polietileno de alta densidade de na Alemanha. Em 1954, Natta e colaboradores, em Milão/Itália, anunciavam a descoberta de catalisador (tricloreto de alumínio/cloreto de dietilaluminio), também a base de metal de transição para polimerização de polipropileno. Em função da estereoregularidade do catalisador, Natta identificou a formação de polipropileno com três configurações diferentes, e as denominou de isotática, sindiotática e atática, como forma de distinguir as configurações que uma poli (alfa-olefina) pode assumir. Em 1957, o Grupo Montecatini iniciava a produção

de polipropileno isotático na Itália. O impacto que as descobertas de Ziegler e Natta causaram e a implantação imediata das tecnologias desenvolvidas demonstrou o grande potencial dos catalisadores em nível industrial. O catalisador desenvolvido por Ziegler (1953) e Natta (1954) passou a ser definido como sendo um complexo catalítico formado por um sal de metal de transição dos grupos 4, 5 ou 6 da tabela periódica e por um composto alquilalumínio que atua como cocatalisador. Em 1963, Ziegler e Natta foram condecorados com o Prêmio Nobel de Química por suas descobertas, e os catalisadores para polimerização de olefinas passaram a se chamar Catalisadores Ziegler-Natta [3-5].

A rápida industrialização, com breve período de tempo entre a descoberta e a sua aplicação comercial, tornou notória a constatação de que havia muito a ser desenvolvido para que os catalisadores Z-N atingissem toda a sua potencialidade. Tal fato se refletiu em grande quantidade de patentes [10-19] e trabalhos científicos [4;20-33] que buscavam compreender melhor o comportamento destes catalisadores. Os primeiros catalisadores, a base de tricloreto de titânio (TiCl_3) e cloreto de dietilalumínio (DEAC), apresentavam atividade da ordem de 3 Kg de polipropileno por grama de catalisador. Necessitavam remoção dos resíduos catalíticos do produto final e remoção do polipropileno atático, de baixo valor comercial, solubilizado no meio reacional [4,34]. Portanto, tais catalisadores não atendiam ao que se entendia como razoável em termos de produção industrial. As características para um catalisador heterogêneo, utilizado em polimerização de olefinas, compreendiam alto rendimento na reação, controle do peso molecular e densidade da partícula de polímero obtida, alta área específica e porosidade, resistência mecânica e centros ativos distribuídos uniformemente na superfície da partícula. Para a polimerização de propileno, também a alta estereoregularidade.

No final da década 60, nos laboratórios do *Centro Ricerche Giulio Natta*, em Ferrara, na Itália, foram desenvolvidos catalisadores suportados de tetracloreto de titânio (TiCl_4) em dicloreto de magnésio (MgCl_2) ativado, que passou a ser utilizado como suporte catalítico, o que levou a descoberta de novas gerações de catalisadores a base de $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ [35,36]. Além das características catalíticas, como alta atividade e estereoespecificidade, o suporte de MgCl_2 possibilitou o controle da morfologia da partícula de catalisador. Na década de 80, foi criado o conceito de RGT, *Reactor Granule Technology*, que segundo P. Galli [37] se traduz

na possibilidade de controlar e reproduzir a polimerização de monômeros olefínicos com um catalisador suportado em $MgCl_2$ ativo que produz uma partícula esférica. Esta partícula cresce e gera um leito poroso para desenvolvimento da reação. Monômeros podem ser introduzidos e polimerizados dentro destas partículas para formar uma blenda poliolefínica. A partícula de catalisador se transforma em um microreator. Controlada em sua forma e estrutura, esta partícula de catalisador é vista como o reator onde se processa a reação de polimerização.

As pesquisas iniciadas por Ziegler revelavam que polietileno de alta densidade era facilmente produzido a baixas pressões com misturas binárias de alquis metálicos e sais de metais de transição, como $AlEt_3 + TiCl_4$ [38,39]. As pesquisas desenvolvidas por Natta, que trabalhava em parceria com Ziegler, demonstraram a habilidade que os mesmos catalisadores a base de cloreto de metais de transição a baixa valência, como $TiCl_3$, apresentavam para polimerização de propileno [40]. As investigações iniciais sobre a polimerização de propileno pelo grupo de Natta foram realizadas com o mesmo catalisador de Ziegler, conhecido como *Catalisador de Mülheim*, $AlEt_3 + TiCl_4$. Na tentativa de se obter um catalisador mais ativo foram descobertas as formas sólidas cristalinas do tricloreto de titânio, α -, γ - e δ - $TiCl_3$, que podem ser obtidas por processo mecânico [41-43] ou químico [44]. As formas mais ativas e estereoespecíficas que aquela descoberta por Natta (β - $TiCl_3$), podem ser obtidas conforme mostra o esquema da Figura 1 sobre a interconversão das formas cristalinas do $TiCl_3$.

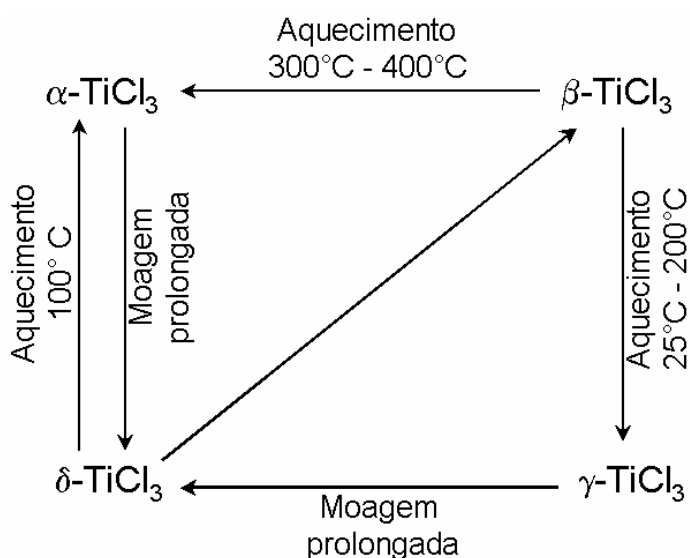


Figura 1: Formas cristalinas do $TiCl_3$ e suas interconversões [4]

A forma α -TiCl₃ também era sintetizada pela redução de TiCl₄ com hidrogênio a elevadas temperaturas, entre 500°C e 800°C [4], e produzia polímeros isotáticos a partir de α -olefinas.

A evolução industrial do catalisador Ziegler-Natta (ZN) para polipropileno é tratada em termos de gerações. As gerações do catalisador ZN não são rigidamente definidas no tempo e se referem a um dado momento de sua evolução, sendo reavaliadas conforme os novos desenvolvimentos. Tait [45], Goodall [46] e Whiteley *et al.* [47] dividiram os catalisadores em três gerações, Galli [48] dividiu em cinco, e Schlüter [49] e Albizzati [5] em seis gerações, sendo que as datas referentes ao início de cada geração são imprecisas, e existe sobreposição dos períodos que podem ser diferentes.

2.2 Gerações dos catalisadores Z-N

O sistema catalítico utilizado inicialmente, TiCl₄/AlEt₃, não permitiu o desenvolvimento de um processo industrial para polipropileno pois os percentuais isotáticos eram da ordem de 40%, resultantes de baixa estereoespecificidade. Os esforços do grupo de Natta se direcionaram para um sistema mais estereoespecífico. Em um breve período de tempo se identificou o sistema TiCl₃ com um alquilalumínio clorado como a resposta para esta etapa. Os estudos buscaram compreender as modificações estruturais do TiCl₃, α , β , γ e δ com respeito às suas atividades catalíticas e estereoregularidades.

As formas α e γ (violetas) apresentaram menor atividade que a forma δ (violeta). A forma β (marrom) produziu um polímero essencialmente amorfo. Estas pesquisas foram aperfeiçoadas e aplicadas em processo. A 1ª geração de catalisadores para propileno inicia em 1957 com a produção industrial de polipropileno na planta de Ferrara, do Grupo Montedison. É utilizado o sistema δ -TiCl₃-AlEt₂Cl (AA-TiCl₃, TiCl₃ obtido pela redução com alquilalumínio contendo AlCl₃ co-cristalizado) e o processo consiste de polimerização em suspensão com solvente (*slurry*).

Rendimentos baixos, de 3 a 5 Kg de polímero/g de Ti e índice de isotaticidade (fração de polímero isotático) da ordem de 90%, tornam necessários purificar o polímero, removendo resíduos de catalisador. O rendimento baixo destes sistemas catalíticos era motivo de pesquisa e foco de desenvolvimento dos grupos de pesquisa. O sucesso era limitado, as abordagens geralmente envolviam engenharia convencional que buscavam soluções inovadoras e mais econômicas para remoção de resíduos catalíticos e polímeros atáticos da fase líquida.

Algumas soluções, basicamente de engenharia, foram desenvolvidas no início dos anos 70 [47,50], mas de baixo impacto na redução da complexidade das plantas industriais, suas construções ou custos fixos. Os trabalhos de Natta já haviam indicado que somente os átomos de superfície eram adequadamente disponíveis ou acessíveis ao co-catalisador de forma a tornarem-se ativas para polimerização [34,51]. O trabalho de Arlam e Cossee [52] demonstrou que os átomos de Ti nos vértices, arestas e imperfeições (deslocamentos) nos cristais de $TiCl_3$, com surgimento de vacâncias de cloretos, eram os locais cataliticamente ativos nos sítios. Como consequência deste estudo foram consideradas duas linhas de trabalho que buscavam aumentar a quantidade de Ti acessível à reação, reduzindo a quantidade de metal que se tornava inativo nos catalisadores pela (i) redução do tamanho das subpartículas de $TiCl_3$, aumentando a fração na superfície ou (ii) dispersão do $TiCl_3$ sobre um suporte de alta área superficial.

O diferencial apresentado pelos catalisadores de 2ª geração foi resultado da redução de tamanho das subpartículas de $TiCl_3$ [53-54], indicado pela primeira geração como possibilidade de aumento do acesso aos átomos de titânio. Os esforços de pesquisa da Solvay, no início dos anos 70, conduziram ao catalisador de $TiCl_3$ com uma área superficial muito maior que a usual do AA- $TiCl_3$, da ordem de 30 m^2/g a 40 m^2/g para valores superiores a 150 m^2/g , uma produtividade cinco vezes maior e Índice de Isotaticidade (II) da ordem de 95%, eliminando a etapa de remoção de polipropileno atático. Este catalisador se tornou sinônimo de segunda geração.

O processo consistia da conversão, catalisada por excesso de $TiCl_4$, do β - $TiCl_3$ para as formas γ ou δ a temperaturas abaixo de 100°C, substituindo os 300°C-400°C anteriormente aplicados. A formação de cristalitos menores era favorecida em temperaturas mais baixas. Combinando esta técnica com uma lavagem de éter

diisoamílico para remover o AlEtCl_2 formado, veneno de polimerização, o catalisador Solvay originou a “esponjosfera”. Como resultado desta lavagem era produzida uma matriz porosa e fraca, que se quebrava durante a polimerização mas que, eventualmente, gerava não somente pó irregular, mas pequenos *flakes*, com diâmetros $\leq 0,5$ mm, o que permitia uma limitada liberdade de escolha da forma final do polímero. A morfologia das partículas do catalisador Ziegler-Natta é um tópico de interesse industrial e as propriedades morfológicas do polímero dependem daquelas apresentadas pelo catalisador. Se trata de um fenômeno de réplica morfológica, onde partículas de catalisador geram partículas muito maiores de polímeros [55]. A outra rota para aumentar a disponibilidade de átomos de titânio, ou otimizar o uso dos átomos disponíveis, era a de dispersar o TiCl_3 sobre um suporte de alta área superficial. Será a origem dos catalisadores de 3ª geração. Esta linha de pesquisa já apresenta resultados no início da década de 60, com utilização de suportes convencionais de alta área superficial que apresentavam grupos funcionais, principalmente OH, capazes de ancorar quimicamente o composto do metal de transição. Eram utilizados os suportes a base de sílica e alumina. Os resultados mais significativos foram obtidos com hidroxicloretos de magnésio [56], óxidos ou sulfato de magnésio [57,58]. Alguns destes suportes produziram catalisadores altamente ativos para polietileno, mas que não se mostraram promissores para polipropileno pela baixa atividade.

Somente ao final de década de 60 [36], em trabalhos realizados no centro de Pesquisas Giulio Natta, em Ferrara, que catalisadores suportados em MgCl_2 ativado, com sua estrutura cristalina desfeita, foram altamente ativos, tanto para PE quanto para PP. A estrutura cristalina da forma mais comum do MgCl_2 , a forma α , é muito semelhante àquela do $\gamma\text{-TiCl}_3$, como pode ser visto na Figura 2, de empacotamento cúbico com camadas duplas de átomos de cloro, onde o Mg ocupa todas as posições octaédricas. Estes catalisadores apresentavam uma baixa estereoespecificidade ($II < 50\%$) [60] e seu uso inicial se limitou ao polietileno.

No início da década de 70 foi obtido um aumento da estereoespecificidade destes catalisadores pela utilização de uma base de Lewis apropriada, denominada doador de elétrons interno, adicionada durante a co-moagem de MgCl_2 e TiCl_4 [61]. Esta base geralmente se constituía de um éster de ácido monocarboxílico aromático (como benzoato de etila). Contudo, o alquilalumínio (AlR_3) utilizado como co-

catalisador, e que se constitui um ácido de Lewis forte, se liga ao grupo carbonil do éster pela ligação Al-C (ataque nucleofílico).

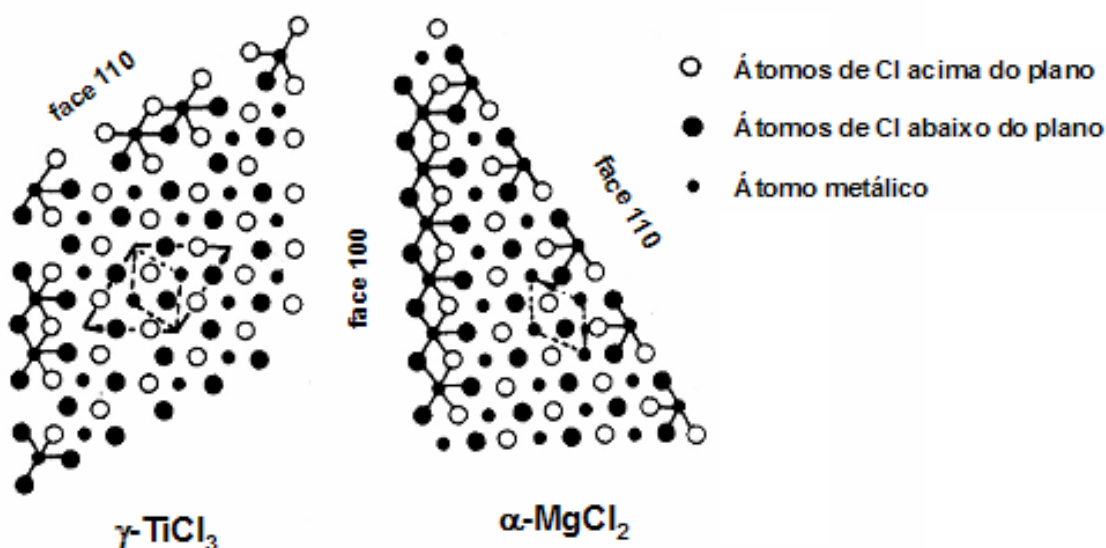


Figura 2: Estruturas cristalinas de γ -TiCl₃ e α -MgCl₂ [59]

A velocidade deste ataque depende do volume de R e da natureza dos substituintes do anel aromático do éster [62]. Tal ataque remove esta base da superfície do catalisador, tornando insatisfatória a estereoespecificidade deste catalisador. Esse catalisador contribuiu para o desenvolvimento de um par de doadores de elétrons. Uma quantidade adicional de doador, adicionado juntamente com o co-catalisador, uma segunda base, denominado doador de elétrons externo [63]. Esta adição criou um equilíbrio entre a base removida e a adicionada, atingindo estereoespecificidade que permitiu a eliminação da etapa de remoção de polipropileno atático do processo. Os trabalhos conjuntos entre a Montedison e Mitsui Petrochemical [64-67] tornaram possível o primeiro catalisador suportado em MgCl₂ para polipropileno e este catalisador começou a ser utilizado pela Montedison, em 1978, em planta *slurry* tendo como doador de elétrons interno (DI) o benzoato de etila e doador de elétrons externo (DE) o para-toluato de metila.

Os catalisadores de 4^a geração, ou 3^a geração super-ativos [66] são o resultado das tentativas de tornar mais simples o processo de produção de poliolefinas, particularmente a do polipropileno. As pesquisas prosseguiram no sentido de aprimorar o par de doadores de elétrons, já que estes deveriam apresentar uma afinidade maior com o MgCl₂, em lugar da coordenação preferencial pelo AlR₃. Este catalisador, apresentando um muito melhor balanço

produtividade/isotaticidade, foi obtido com a utilização de ésteres de ácidos ftálicos como DI e alcoxissilanos ($R_2Si(OMe)_2$) como DE [68].

Com rendimentos em polimerização *slurry* de 600 Kg PP/g Ti, índice de isotaticidade (II) de 98% e possibilidade do controle morfológico, resultado da compreensão e controle do fenômeno de réplica morfológica, foi desenvolvido o processo Spheripol. Esta tecnologia consiste de polimerização de propileno em massa (*bulk*), eliminando as etapas de lavagem de resíduos, remoção de fração atática e sem necessidade de peletização, conformação por extrusão e corte dos polímeros fundidos, já que havia a possibilidade de controlar forma, tamanho e distribuição de tamanho do polímero formado.

Quase na década de 90, as pesquisas que prosseguiram para obtenção de um catalisador heterogêneo suportado em $MgCl_2$ com atividade e estereoespecificidade melhores culminou com o desenvolvimento de catalisadores de 5ª geração. Nesses catalisadores o par de doadores de elétrons (doador de elétrons interno e doador de elétrons externo) foi substituído por somente um doador 1,3-diéter [69] adicionado como doador interno, que suprimiu a utilização do doador externo. Uma avaliação destes catalisadores foi feita por Iiskola [70] demonstrando a atuação destes di-éteres e a razão de não ser necessário o doador externo DE para manutenção de altas estereoespecificidades nestes sistemas. A Figura 3 apresenta imagens figurativas da modificação da estrutura cristalina do dicloreto de magnésio após fixação do titânio e do di-éter.

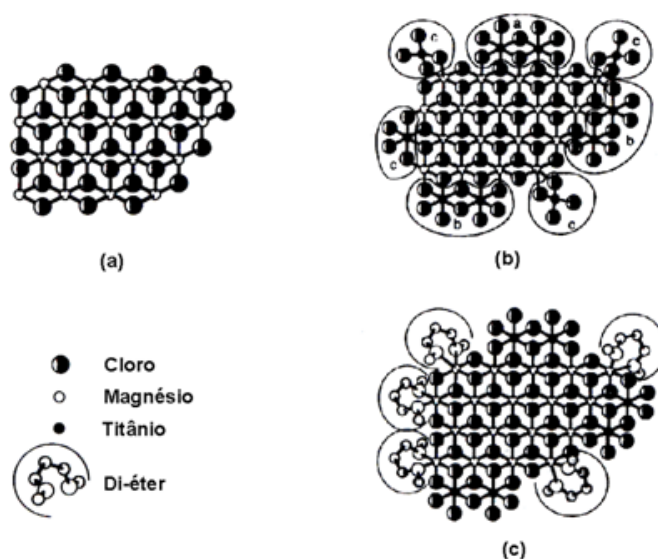


Figura 3: Estruturas cristalinas do $MgCl_2$ antes (a) e após a fixação do $TiCl_4$ (b) e do di-éter (DI) (c) [28]

No mesmo período em que os catalisadores de quarta e quinta geração eram desenvolvidos, foram também desenvolvidos os catalisadores homogêneos estereoespecíficos, conhecidos como catalisadores metallocênicos. Estes catalisadores a base de metais de transição, como Ti, Zr e Hf com derivados de ciclopentadieno combinados com aluminóxanos $-(O-AlMe)_n-$ como co-catalisador, passaram a ser chamados por alguns de catalisadores de sexta geração. A produção de catalisadores metallocênicos e sua comercialização para produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) iniciou em 1993. Esses catalisadores solúveis apresentam altos rendimentos com produção de polímeros de menor massa molar e distribuição de massa molar mais estreita que os obtidos com catalisadores Z-N, bem como distribuição mais homogênea de co-monômeros ao longo da cadeia e entre as cadeias do polímero.

2.3 Formas cristalinas do $MgCl_2$ e semelhanças com $TiCl_3$

O $MgCl_2$ apresenta, basicamente, as modificações cristalinas α e β [60,65,67,71-73]. A forma α , comercial e mais comum, de estrutura romboédrica, empacotamento cúbico, Mg^{2+} hexacoordenado e disposto nos interstícios de camadas duplas de cloretos, semelhante ao γ - $TiCl_3$ [74]. Na difração de Raios X, esta estrutura apresenta uma forte reflexão em $d = 2,56 \text{ \AA}$, plano (104), característica do seu empacotamento cúbico.

A forma β , de estrutura romboédrica, empacotamento hexagonal semelhante ao α - $TiCl_3$ [65] é menos estável termodinamicamente e com reflexão característica em $d = 2,78 \text{ \AA}$. As comparações entre as formas cristalinas de $MgCl_2$ e $TiCl_3$ são apresentadas na Tabela 1.

O $TiCl_3$ possui as modificações cristalinas α , γ , β e δ . A forma β é marrom e as demais violetas [25,42]. As formas α , γ e δ possuem camadas triplas de Cl-Ti-Cl, com Ti entre duas camadas de Cl e somente diferem pelo modo de empacotamento, que é hexagonal em α , cúbica em γ e que consiste de uma sucessão aleatória de hexagonal e cúbica em δ . A forma marrom β apresenta uma estrutura altamente regular (*fiber-like structure*).

Tabela 1: Comparação entre α -MgCl₂ / γ -TiCl₃ e β -MgCl₂ / α -TiCl₃

Composto	α -MgCl ₂	γ -TiCl ₃	β -MgCl ₂	α -TiCl ₃
Estrutura	Cúbica	Cúbica	Hexagonal	Hexagonal
Parâmetros de célula (Å)	a = b = 3,63 c = 17,79	a' = b' = 3,54 a' = a / (3) ^{1/2} c = 17,58	a = b = 3,64 c = 5,93	a' = b' = 3,56 a' = a / (3) ^{1/2} c = 5,87 c' = c / 3
Forma cristalina	Romboédrica	Romboédrica	Romboédrica	Romboédrica
Grupo espacial	R3m	P3 ₁ 12 R3m(Cl)	P3m1	P3m1
Massa específica (g/cm ³)	2,33	2,71	2,32	2,71
Coordenação	Octaédrica	Octaédrica	Octaédrica	Octaédrica
Distâncias atômicas (Å)	Mg-Cl = 2,51	Ti-Cl = 2,51	Mg-Cl = 2,51	Ti-Cl = 2,51

A morfologia destas estruturas estão apresentadas na Figura 4. Em todas as modificações o Ti está hexacoordenado. Nestas estruturas pode estar co-cristalizado AlCl₃, resultado do processo de obtenção do TiCl₃. A presença do Al³⁺, que substitui o Ti³⁺ na estrutura cristalina, não altera de forma significativa os parâmetros da célula unitária.

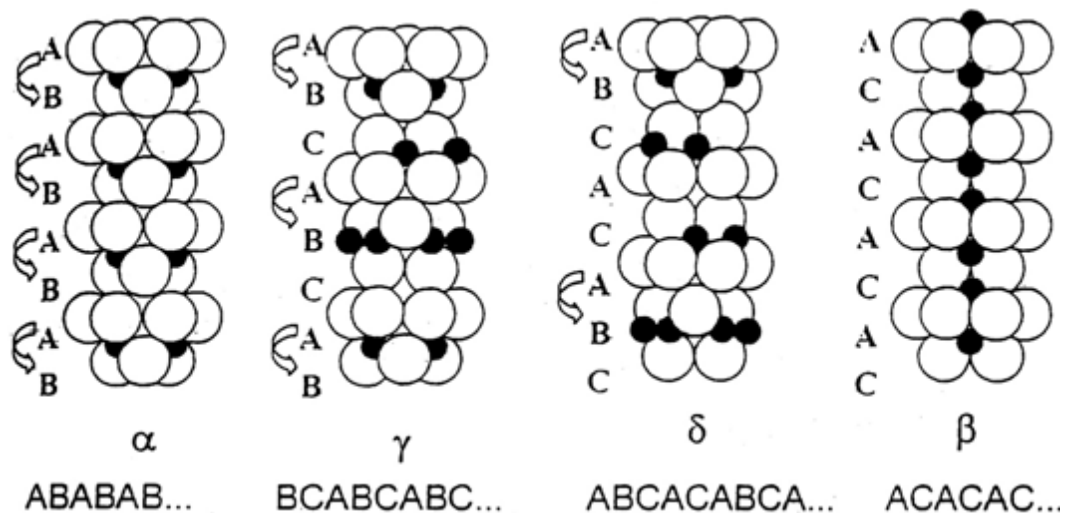


Figura 4: Estruturas cristalinas do TiCl₃: violetas α , γ , e δ ; marrom β [25]

A forma γ -TiCl₃, denominada *não-ativada*, quando submetida a longos processos de moagem, origina a forma *ativada* δ -TiCl₃, com melhores propriedades

catalíticas [25]. A desordem na estrutura cristalina do TiCl_3 , promovida pela moagem, é base para relacioná-la com o aumento de atividade pelo duplo efeito que são (i) a diminuição das dimensões dos cristalitos (até 70 Å) e (ii) maior possibilidade dos átomos de titânio aparecerem na superfície do catalisador.

2.4 Processos de ativação do MgCl_2

As pesquisas para o desenvolvimento de um suporte catalítico ideal conduziram ao MgCl_2 , que apresenta uma estrutura cristalina semelhante ao TiCl_3 . Na deposição e fixação sobre o suporte, TiCl_3 e MgCl_2 constituem uma perfeita continuidade de estruturas. Foi constatado o aumento da atividade catalítica dos catalisadores suportados. Tal comportamento não está limitado à melhor utilização dos sítios de Ti, agora dispersos e menos bloqueados que sobre a própria superfície do TiCl_3 . A presença eletropositiva do Mg, ligado ao Ti através da dupla ponte de cloreto, modifica a polaridade da ligação entre o Ti e o último carbono da cadeia polimérica. Isto aumenta a velocidade de inserção das olefinas.

Foram desenvolvidos vários processos para modificar a estrutura cristalina original do MgCl_2 , reduzindo a dimensão dos cristais e aumentando a exposição dos átomos de magnésio insaturados. Desta forma o MgCl_2 se tornou um suporte apropriado na obtenção de catalisadores com alta atividade. Os processos de ativação do MgCl_2 se dividem em (i) físicos [61,75] os inicialmente utilizados, e posteriormente os (ii) químicos [76-81]. Os métodos químicos viabilizaram o controle morfológico do MgCl_2 , que pode ser fundido a aproximadamente 130 °C, mesmo apresentando ponto de fusão de 780 °C. Composições das duas rotas também são utilizadas, como a moagem conjunta de MgCl_2 ou adutos de MgCl_2 com o doador de elétrons seguido de um tratamento com excesso de TiCl_4 , em presença de solvente ou não, a temperaturas superiores a 80 °C [82,83].

2.4.1 Ativação física

A rota física consiste de uma moagem conjunta por longos períodos, em moinhos de bolas, do MgCl_2 com TiCl_4 , usualmente, e uma base de Lewis. Não há

qualquer controle de morfologia e é produzido um pó irregular de dimensões reduzidas. O efeito destes processos na dimensão dos cristalitos pode ser observado na Figura 5.

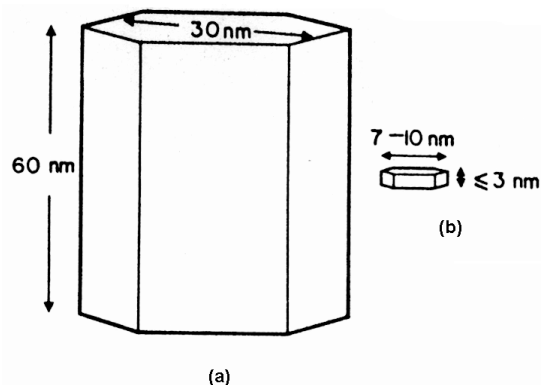


Figura 5: Dimensões do cristalito de $MgCl_2$ (a) comercial e (b) moído [74]

O $MgCl_2$ apresenta uma desordem semelhante [65,84] ao $TiCl_3$ quando submetido a moagem. Este δ - $MgCl_2$ ativado apresenta sua estrutura cristalina desordenada, amorfa, não mais cúbica, resultado de translações e rotações das camadas Cl-Mg-Cl na direção longitudinal, o eixo c [65]. A reflexão no plano (104) dá lugar a um halo (um alargamento) em $d = 2,65\text{\AA}$, posição intermediária entre os empacotamentos cúbico ($d = 2,56\text{\AA}$) e hexagonal ($d = 2,78\text{\AA}$). As semelhanças entre as formas ativadas δ - $TiCl_3$ e δ - $MgCl_2$ podem ser verificadas pela proximidade entre os parâmetros cristalinos, como apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros cristalinos das formas ativadas de δ - $MgCl_2$ e δ - $TiCl_3$

Forma cristalina	δ - $MgCl_2$	δ - $TiCl_3$
Estrutura	-	-
Parâmetros da célula (\AA)	$a = b = 3,63, c = 5,93$	$a = b = 3,54, c = 5,86$
Massa específica (g/cm^3)	2,33	2,71
Coordenação	Octaédrica	-
Distâncias atômicas (\AA)	Mg-Cl = 2,51	Ti-Cl = 2,51

A estrutura laminar do $MgCl_2$ permite a quebra preferenciável em planos paralelos de cloro, ligados por forças fracas de Van der Waals, a planos perpendiculares a estas camadas de átomos de cloro e magnésio, unidos por forças iônicas mais fortes. Esta segunda clivagem é a responsável pela exposição de

átomos de magnésio com coordenação incompleta de 4 ou 5 átomos de cloro, respectivamente nas faces (110) e (101) ou (100), conforme Figura 6, o que possibilita adsorção/fixação de outras moléculas.

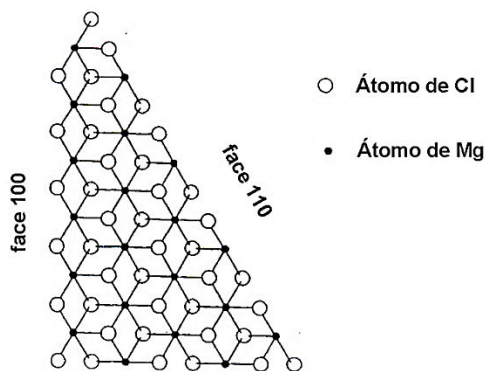


Figura 6: Faces insaturadas do MgCl₂ ativado [5]

Nos suportes como hidróxidos e sílica o objetivo era uma ancoragem química, uma reação que fixasse o metal de transição na superfície do suporte. O que foi verificado é que a semelhança dos raios iônicos do Ti⁺⁴ (0,68Å) e Mg⁺² (0,65Å) associado a uma semelhança dos arranjos cristalinos de TiCl₃ e MgCl₂, permitiram que as insaturações criadas na estrutura do MgCl₂, apresentando Mg com coordenação 4 ou 5, após moagem, conduzissem à formação de complexos de superfície com os cloretos de titânio fortemente fixados por intermédio de duplas pontes de cloretos, conforme Figura 7. As duas formas, antes e após redução com alquilalumínio, estão apresentadas na Figura 8.

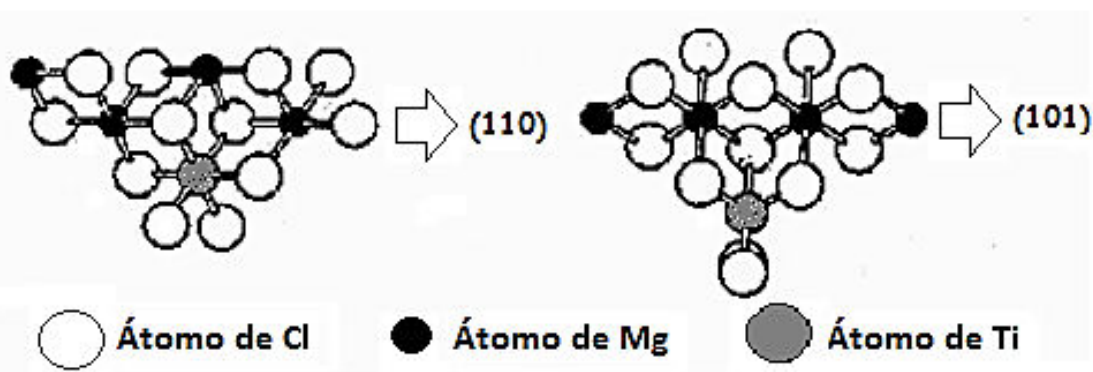


Figura 7: Fixação do TiCl₄ nas faces (110) e (101) ou (100) do MgCl₂ [65]

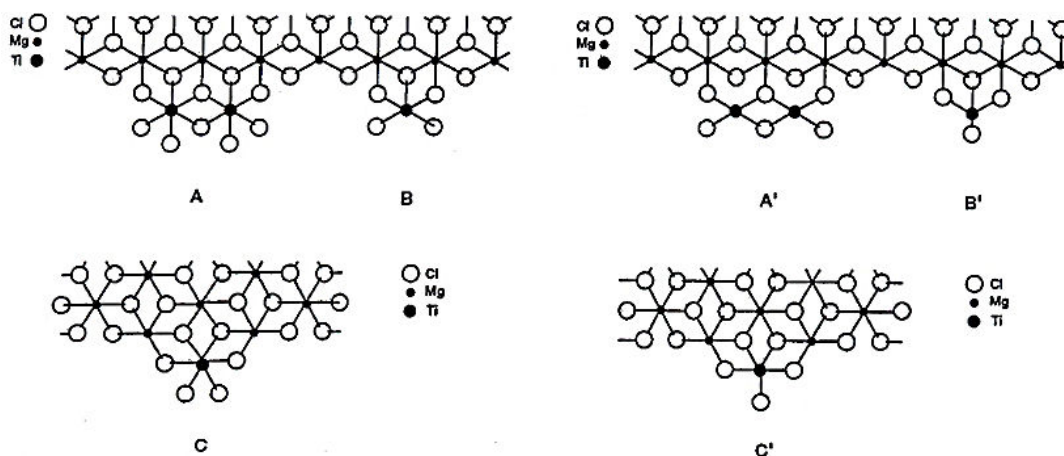


Figura 8: Compostos de TiCl₄ nas faces (100) e (110), antes (A e B) e (C) e após redução com alquilalumínio (A' e B') e (C') [5]

A fixação do TiCl₄ resulta como uma continuidade da estrutura cristalina do MgCl₂ de tal forma que se torna impossível a remoção deste metal, por métodos como destilação à vácuo ou lavagem a quente com solventes. Cálculos sugerem que a coordenação dimérica Ti₂Cl₈ seja energeticamente favorecida na face (100) ou (101) e a monomérica na face (110). Segundo Corradini e colaboradores [85,86] a face (100) ou (101) é mais básica que a face (110). Portanto, ocorre nestas faces uma coordenação de TiCl₄ diferenciada.

2.4.2 Ativação química

As rotas químicas para ativação do MgCl₂, e preparação dos catalisadores suportados de alto rendimento, sucederam às rotas físicas e as substituíram em função da sua simplicidade e baixo custo. Quatro principais tipos de rotas são:

- Reação de MgCl₂ e uma base de Lewis, como um álcool ou éter, formação de um aduto e tratamento simultâneo ou posterior com doador de elétrons interno (DI) e excesso de TiCl₄, diluído ou não em solvente, a temperaturas superiores a 80 °C. O complexo inicial de MgCl₂ + álcool pode ser tratado térmica ou quimicamente (ex. AlR₃), para gerar MgCl₂ ativado, anteriormente à etapa de adição do TiCl₄. Ao final são realizadas várias lavagens a quente com solvente [76]. É muito importante que esta interação entre o MgCl₂ e o solvente seja fraca, de tal modo que não haja dificuldade de sua remoção e conseqüente desordenamento do arranjo cristalino do sal [87]. Após a formação do aduto de MgCl₂ com a base de

Lewis (ex. álcool ou éter), a quebra da cristalinidade se dará com a remoção deste solvente, e esta remoção poderá ocorrer em (i) leito fluidizado, sob vácuo e passagem de nitrogênio, (ii) destilação azeotrópica, (iii) vácuo ou (iiii) reação química.

- b) Geração *in situ* de $MgCl_2$ pelo tratamento de $Mg(OR)_2$ ou $Mg(OR)Cl$, por vezes obtido preliminarmente da reação de Grignard + $Si(OR)_4$, com DI e excesso de $TiCl_4$ diluído em solventes halogenados ou aromáticos [77-79]. O $MgCl_2$ é obtido na reação com o $TiCl_4$ e os alcóxidos de titânio, subprodutos, são removidos na lavagem;
- c) Cloração de MgR_2 ou $MgRCl$, disperso ou não sobre sílica, alumina ou outros suportes, para obter $MgCl_2$ ativado. Após esta etapa pode haver a adição de uma base de Lewis, como álcool, e formação de aduto. Segue tratamento a quente com DI e excesso de $TiCl_4$ [80];
- d) Solução em solvente apropriado (ex. ROH, $Ti(OR)_4$), de $MgCl_2$ ou outro composto de Mg como $Mg(OR)_2$, MgR_2 ou $Mg(OCOR)_2$ é tratada com agente clorador para precipitação do $MgCl_2$ e então são adicionados DI e excesso de $TiCl_4$ [81].

O aduto poderá ser obtido em processo via recristalização, por *spray drying* e CTEM, *Controlled Turbulence Emulsion Method*, transferência com tubo e *quenching* em não-solvente. Estas duas últimas técnicas possibilitam o controle da forma, do diâmetro e da distribuição dos tamanhos de partícula. A ativação química do $MgCl_2$, com transformação do sal em material amorfo e no estado fundido teve maior atenção por ser uma rota tecnologicamente mais viável. Foram realizados trabalhos envolvendo complexos formados pelo $MgCl_2$ com diversos doadores de elétrons, bases de Lewis, como THF [88], monoésteres, álcoois e cetonas [89], entre outros. Di Noto [89] apresentou uma hipótese de que o aduto $MgCl_2 \cdot nEtOH$ possa ser descrito como um material prevalentemente polimérico, portanto sujeito a uma distribuição de massa molar. A Figura 9 apresenta de forma esquemática a possível estrutura para o aduto $MgCl_2 \cdot nEtOH$ polimérico. Por outro lado, Bart [90] também apresentou outras estruturas para os complexos de $MgCl_2 \cdot nEtOH$, ou complexos com outras bases que mais se assemelham a base de Lewis. Deve se destacar a dificuldade para estabelecer a estrutura existente em baixas concentrações de álcool, mais precisamente entre 52 % e 59 % em peso.

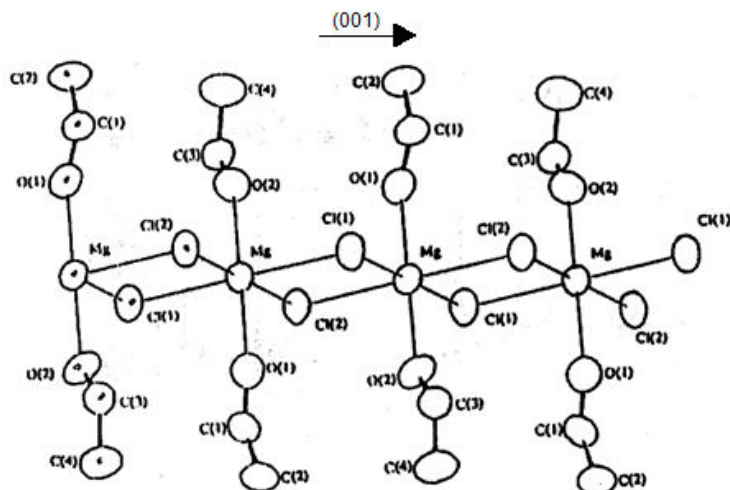


Figura 9: Estrutura polimérica do aduto $[MgCl_2.(EtOH)_2]_n$ [87]

2.5 Controle da forma e a réplica morfológica

Na década de 70, os primeiros polímeros granulares utilizavam catalisadores a base de $TiCl_3$ convencional com pequenas modificações. Estes catalisadores geravam partículas de polímeros frágeis e mal formados, com imperfeições de superfície e vazios internos, resultando em baixa densidade. Estas características tinham impacto no processo de produção, tanto em reator, como nas etapas de pós-reator, principalmente no transporte pneumático e secagem. Em reator, estas partículas sem resistência mecânica se quebravam pelo estresse do crescimento do polímero na reação. Geravam partículas finas que se somavam às partículas finas originais e formavam aglomerados que retinham solvente e dificultavam a operação do reator nas polimerizações em suspensão. No pós-reator, nas etapas de secagem e transportes pneumáticos, existia o alto risco de explosões por excesso de solvente.

Nas polimerizações em fase gás, estes finos aderiam às paredes do reator, por estática, formando folhas (*sheets*), blocos de material de grandes dimensões que se desprendiam e acarretavam enormes prejuízos ao conjunto de polimerização [91]. Também ocorria o arraste destas partículas, que deviam ser abatidas em ciclones e recirculadas ao processo. Os diâmetros inadequados das partículas por vezes as tornavam impossíveis de serem fluidizadas, com concentração em algum ponto de fundo do reator, com formação de *lumps*, blocos de polímeros formados por má distribuição da alimentação de monômero. Na etapa de granulação havia

também o problema de estática e geometria do polímero, na zona de alimentação da extrusora, com oscilações do peso medido resultando em variações de densidade aparente e cargas não homogêneas. A variação da dimensão do tamanho de partículas, em extrusoras muito longas, levam a um fluxo de polímero fundido em condições não isotérmicas, com variações de viscosidade e, por conseqüência, uma processabilidade ruim. Todos estes aspectos motivaram a real compreensão do crescimento do polímero e, assim, o possível controle das dimensões e distribuição destes tamanhos (PSD – *Particle Size Distribution*). Os primeiros estudos, baseados em proposições cinéticas, são encontrados em Natta e Pasquon [92], que consideram uma fragmentação progressiva das partículas do catalisador como resultado das tensões da reação de crescimento do polímero.

No final da década de 60, pontos importantes do mecanismo de crescimento do polímero já haviam sido definidos [93-97] como a textura multipartícula (*multiparticle*) do catalisador, a possibilidade do polímero em crescimento fragmentar esta partícula de catalisador até o que se definiu como partícula primária, as limitações de difusão do monômero na partícula de catalisador e a possibilidade que o polímero em formação (*nascent polymer*) apresentava em reproduzir a forma do partícula de catalisador, o fenômeno de réplica morfológica.

Atualmente, existem três modelos físicos que tentam explicar o mecanismo de crescimento dos polímeros. Estes modelos são (a) *Solid Core Model*, (b) *Polymer Flow Model* e (c) *Multigrain Model* descritos a seguir:

- a) Modelo *Solid Core*. O crescimento ocorre na superfície do catalisador, onde estão localizados os sítios ativos. Se assume que a partícula de catalisador não se fragmenta, apesar das observações experimentais identificarem as partículas de catalisador como sólidos porosos. Para catalisadores com um único tipo de sítio ativo, tal modelo não aceita largas distribuições de peso molecular [98-100].
- b) Modelo *Polymer Flow*. A partícula de polímero é considerada como um universo em expansão, onde os sítios ativos se movem na velocidade das cadeias de polímero em crescimento que os cercam. O modelo propõe que fragmentos do catalisador e cadeias de polímero em crescimento formem uma matriz única em continuidade [98,101-103]. Este modelo é uma aproximação pseudo-homogênea

do modelo *Multigrain* por não considerar a presença de micropartículas. Os modelos *Solid Core* e *Polymer Flow* são modelos limites.

- c) Modelo *Multigrain*. Proposto por Ray *et al* [104], a partícula de catalisador, denominada macropartícula ou partícula secundária, está composta por um aglomerado de micropartículas ou partículas primárias. Estas micropartículas são fragmentos da partícula original do catalisador e na sua superfície se encontram todos os sítios ativos. O monômero difunde pelos poros da macropartícula, difunde pelo filme polimérico que recobre a micropartícula e acessa o sítio ativo, onde ocorre a polimerização. Ocorre a formação de um revestimento microglobular desta micropartícula com o aumento de seu raio e crescimento da macropartícula a medida que a reação procede.

A Figura 10 apresenta os modelos *Solid Core Model*, *Polymer Flow Model* e *Multigrain Model*. A unificação destes modelos é um desafio pois não são completos e muitas vezes se complementam. Contudo, as suas propostas resultaram em implicações industriais marcantes no *design* das partículas de catalisador, não somente pelo controle de forma e tamanho, mas também da arquitetura e da estrutura tridimensional do catalisador. Além da morfologia, torna-se possível controlar a porosidade [48], base para o RGT – *Reactor Granule Technology*. Se tornara possível produzir, diretamente no reator de polimerização, partículas esféricas com distribuição controlada e estreita do tamanho de partículas, densidade aparente e escoabilidade semelhantes aos materiais granulados e com morfologia e porosidade adaptada a cada necessidade.

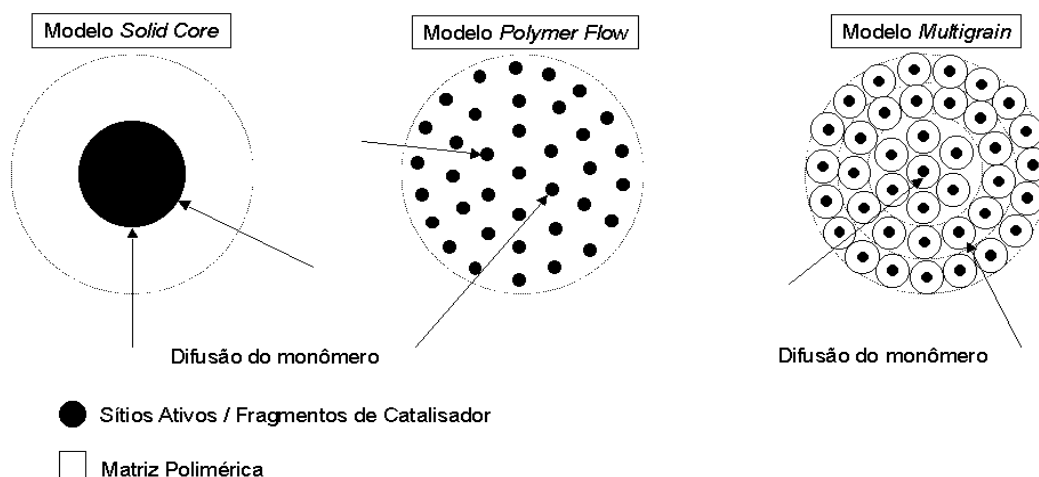


Figura 10: Modelos propostos para o crescimento da partícula de polímero [31]

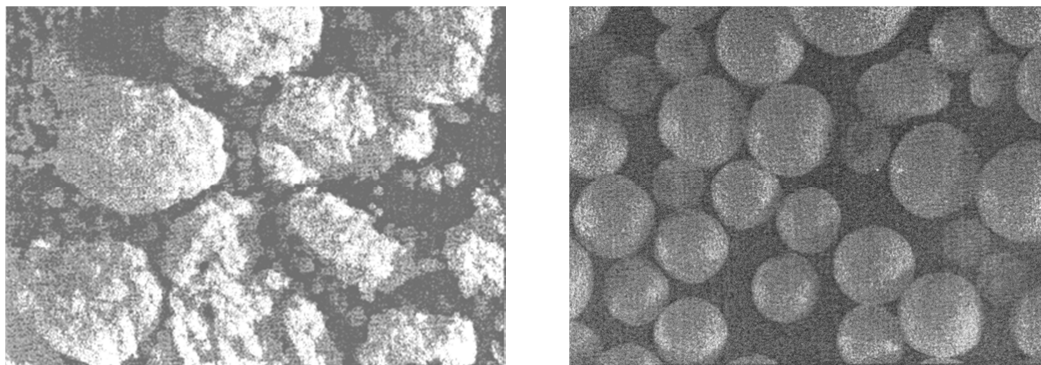
A partícula de catalisador é o reator onde ocorre a polimerização. Galli [105,106] resume as necessidades a serem atendidas para que um catalisador atinja seus propósitos de processo e produto:

- a) Concentração mínima de centros ativos.
- b) Distribuição homogênea destes centros ativos na superfície do catalisador.
- c) Alta área superficial e porosidade.
- d) Fácil acesso do monômero a cada centro ativo no interior da partícula do catalisador.
- e) Fragilidade suficiente do suporte que permita subdivisão e quebra da partícula (macropartícula) de catalisador em cristalitos primários.
- f) Integridade suficiente do polímero em manter unidas todas as partes mínimas do catalisador em uma única partícula de polímero.

Para se manter o controle da morfologia e obter a réplica morfológica, o catalisador não deve ser submetido a temperaturas altas ou altas taxas de rendimento já nos primeiros instantes da reação [9,107]. O suporte foi projetado para gerar um catalisador que se fragmente mas que deve manter a esfericidade no produto final.

A pré-polimerização é uma etapa que prepara o catalisador para a polimerização. É executada em condições controladas, a baixas temperaturas, tempo curto e baixa concentração do monômero, explora uma pequena parte da atividade catalítica. Para que haja este controle de morfologia são reduzidos a exigência térmica e o estresse mecânico e se preservam desta forma a estabilidade morfológica e a densidade aparente. A Figura 11 apresenta os efeitos da pré-polimerização na morfologia.

Ocorre um encapsulamento do catalisador com o polímero, que funciona como uma rede protetora, que evitará a separação das sub-partículas do catalisador na polimerização. Assim, além de densidade aparente mais elevada e morfologia controlada, também o rendimento do catalisador será maior por uma melhor exposição de seus centros ativos.



(a)

(b)

Figura 11: Efeitos de pré-polimerização na morfologia de polímero: (a) sem etapa de pré-polimerização e (b) com etapa de pré-polimerização

Aplicadas as condições adequadas de preparação do catalisador, somada às de pré-polimerização e polimerização, torna-se possível controlar a forma e o crescimento do polímero, que ocorre em todas as direções de forma regular e depende da velocidade de polimerização. Uma relação entre tamanho de partícula em função de tempo foi proposta pela eq.(1) [66,108]:

$$R_t = \left(\frac{3}{4} \times 4 \times \pi \times \delta \times N \int R_p dt(0 - t) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

onde R_t é o raio do polímero no tempo t , R_p é a velocidade total de polimerização, N é o número de grânulos de polímero e δ é a densidade do polímero.

2.6 Preparação do suporte com morfologia controlada

As rotas químicas possibilitaram o controle morfológico pelo fenômeno de réplica. São técnicas utilizadas no controle da morfologia de catalisadores suportados em $MgCl_2$:

- a) Controle meticoloso da velocidade de precipitação do suporte.
- b) *Spray drying* ou *spray cooling* de compostos de magnésio em solução ou no estado fundido.
- c) *Quenching* de emulsões de adutos $MgCl_2 \cdot nROH$ fundidos em óleo e transferidos sob pressão com *tubing*.

Uma quarta técnica consiste da impregnação com soluções de $MgCl_2$, ou com soluções de seus precursores, de suportes com morfologia e dimensões controladas. Não se trata da conformação do sal de magnésio; objetiva a utilização da forma do suporte escolhido com as características de atividade referentes ao $MgCl_2$.

A técnica de *spray drying* permite produzir partículas esféricas em estreitas faixas de distribuição de tamanhos (PSD) e os diâmetros podem variar de 5 μm a até 1mm. O equipamento está composto por um vaso de alimentação, sistema de atomização e um vaso de secagem onde ocorre a separação do solvente ou solidificação de um fundido. A alimentação pode estar constituída por uma solução concentrada ou dispersão de material insolúvel em solvente que é atomizada em gotículas e injetada sob pressão no vaso de secagem. O diâmetro da gotícula está relacionada com as dimensões do vaso e determina o tamanho final da partícula.

No controle morfológico de adutos de $MgCl_2.nROH$ o material pode se encontrar no estado fundido, a temperaturas acima de 120 °C. As gotículas atomizadas entram em contato com o gás (ex. Ar, N_2), que é aquecido fora do vaso, e recebem energia para vaporizar o solvente. Para os adutos fundidos estas temperaturas do nitrogênio variam entre 15 °C e 50 °C e o objetivo é solidificar o material e não a remoção do solvente. Esta atmosfera deve apresentar turbulência para manter o material suspenso. Terminada esta etapa, o material é recuperado em ciclone. A Figura 12 apresenta um diagrama do equipamento de *spray drying*.

O *quenching* de emulsões de adutos fundidos, ou CTEM – *Controlled Turbulence Emulsion Method*, apresenta um conjunto mais simples de equipamentos que o sistema de *spray drying*. Consiste de um vaso de fusão pressurizado, um *tubing* de transferência e um vaso de *quenching*, onde o aduto emulsificado com óleo é bruscamente resfriado e solidificado.

Neste processo há necessidade de manter em regime turbulento as partículas formadas, de tal forma que a morfologia destas partículas seja preservada, da fusão à solidificação.

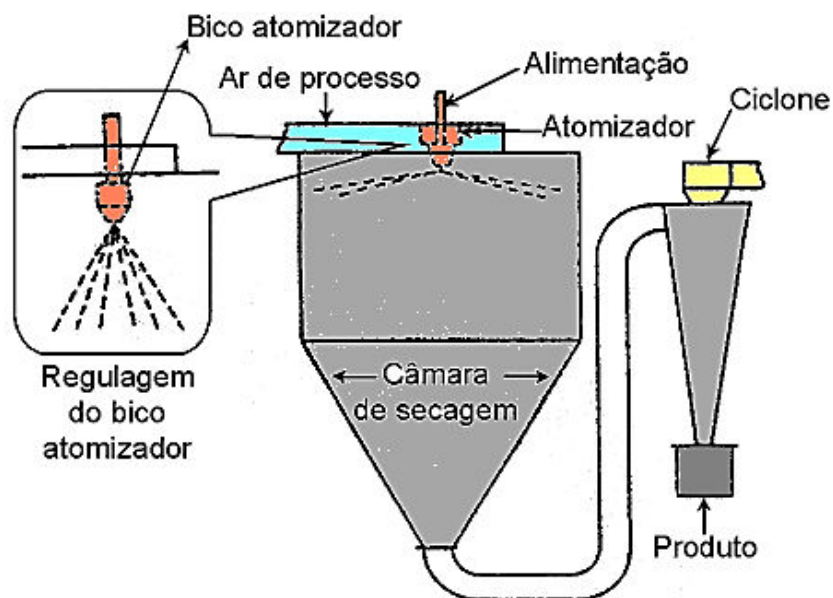


Figura 12: Diagrama de *spray-drying* para controle morfológico do suporte

O $MgCl_2$ comercial e uma quantidade definida da base de Lewis, como um álcool, são suspensos em um óleo parafínico, aquecidos a temperaturas superiores a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e agitados vigorosamente. Após tempo necessário para fusão e homogeneização deste aduto é feita a transferência mediante aplicação de pressão suficiente para uma velocidade de 2 m/s a 20 m/s através de *tubing*. O material assim transferido é recolhido em um vaso com solvente, agitado em velocidade suficiente para não haver aglomeração, em temperaturas que podem atingir até $-50\text{ }^\circ\text{C}$. O material assim obtido é decantado e lavado para remoção do óleo parafínico.

Uma etapa posterior à preparação do suporte com a morfologia controlada é a desalcoação, remoção parcial de álcool do aduto de $MgCl_2 \cdot nROH$. O aduto passa por numerosas estruturas durante este processo [90]. Os objetivos principais da desalcoação são o melhor acabamento superficial da partícula de suporte, redistribuição do álcool incorporado e controle do tamanho, quantidade e distribuição dos poros. O aumento da desalcoação provoca [109]:

- a) Aumento da rugosidade da superfície do suporte.
- b) Queda de atividade catalítica e índice de isotaticidade.
- c) Aumento da porosidade do suporte e do polímero.

Os catalisadores de 4^a geração, com morfologia controlada e com alto rendimento, originalmente voltados para a produção de homopolímeros, geravam

polímeros com porosidade interna maior que os ativados fisicamente ou por processo químico com precipitação. Tal situação possibilitava o desenvolvimento dos copolímeros convencionais de alto impacto (heterofásicos), com adição de 20% a 25% de borracha à matriz de polipropileno. Enquanto o homopolímero cresce em glóbulos e expande homoganeamente a partícula original do catalisador, a borracha preenche os espaços internos em função de sua fluidez. Desta forma, ao completar o preenchimento da porosidade interna, a borracha somente pode crescer sobre a superfície do catalisador.

Tal fato provoca a diminuição da atividade pela dificuldade de acesso dos monômeros aos centros ativos internos e perda do escoamento das partículas de polímero, que se tornam pegajosas. O controle da porosidade, pelo processo de desalcoolação, associada ao controle da morfologia [13,110,111], possibilitou a criação de uma nova família de catalisadores, viabilizando a produção de copolímeros com maiores incorporações de borracha.

2.7 Catalisadores Ziegler-Natta para Polimerização de Propileno

Os catalisadores a base de $MgCl_2/TiCl_4$, utilizados na produção de polietileno, são altamente ativos para produção de polipropileno mas não apresentam uma estereoespecificidade suficiente. Para produção industrial de polipropileno o índice de isotaticidade recomendável é superior a 95%. Estes catalisadores necessitam da adição de uma base de Lewis, um doador de elétrons, ao menos em uma etapa de sua preparação.

Ao ser adicionado ao catalisador sólido, este doador de elétrons será denominado doador interno. Esta base interna evita a coordenação do $TiCl_4$ a determinadas faces do cristal de $MgCl_2$. Nestas faces seria formada a maior parte dos sítios não-estereoespecíficos. Segundo Busico [86], existiriam dois tipos de Ti^{3+} nas faces do $MgCl_2$ em ausência de um doador interno, uma espécie mononuclear tendo duas vacâncias e uma espécie bi ou multinuclear com uma vacância. A espécie bi ou multinuclear é responsável pela produção do polímero isotático e a espécie mononuclear pela produção do atático. A adição da base provoca o bloqueio

das vacâncias mais ácidas, as vacâncias duplas, convertendo estes sítios em iso-específicos. Este catalisador é representado como $MgCl_2/TiCl_4/DI$.

A utilização de um doador de elétrons interno exige a utilização de um doador de elétrons adicionado durante a polimerização, pois a formação de um complexo mais forte entre o doador interno do catalisador sólido e o alquilalumínio resulta na remoção deste doador da superfície do suporte e diminuição da estereoespecificidade do catalisador. O doador adicionado na polimerização é denominado doador de elétrons externo e apresenta, de maneira geral, as seguintes funções [37,112]:

- a) Complexar com o alquilalumínio e diminuir seu poder redutor, capacidade de alquilação e transferência de cadeia.
- b) Converter os centros ativos não-específicos em iso-específicos pelo bloqueio de centros mais expostos.
- c) Aumentar a quiralidade pela formação de centros mais impedidos.

Este conjunto de doador interno e externo compõem o par de doadores de elétrons. A otimização da atuação deste par de doadores depende de ajustes na composição química e razão molar. O par de doadores pode ser substituído, como descrito nos catalisadores de 5ª geração, por um único doador, um di-éter, adicionado ao catalisador sólido que não será removido por ocasião da polimerização e desempenhará as duas funções.

Catalisadores suportados em $MgCl_2$ são mais complexos que os sistemas a base de $TiCl_3$, pelas reações possíveis entre os doadores de elétrons e o co-catalisador e a extensão da redução do estado de oxidação do Ti(IV) para Ti(III) ou Ti(II) promovido pelas condições de reação e este co-catalisador. O alquilalumínio é o co-catalisador do sistema catalítico Ziegler-Natta e sua função básica é alquilar o sal do metal de transição, constituindo a ligação metal de transição-carbono necessária a inserção da olefina, e reduzir o número de oxidação do metal de transição. A polimerização ou oligomerização de monômeros simples consiste das etapas de iniciação, propagação e terminação. A atuação principal do alquil se concentra na etapa de iniciação, envolvendo a formação de um alquil de metal de transição insaturado, obtido pela reação do sal do metal de transição e deste alquil

eletropositivo. São utilizados alquis como Trietilalumínio (TEA), Triisobutilalumínio (TIBA) e Trimetilalumínio (TMA).

2.8 Mecanismos de Polimerização

Vários mecanismos de polimerização foram propostos [113-115]. Evidências experimentais confirmaram a posição de que a inserção da olefina ocorre na ligação metal-carbono. Estes resultados foram obtidos a partir do uso de alquilalumínio marcado, *quenching* de polimerizações com álcool tritiado e adição de deutério ou trítio como agente transferidor de cadeia. Esta propagação na ligação metal-carbono se divide em propagação na ligação alumínio-carbono e metal de transição-carbono.

Os mecanismos de propagação baseados na ligação alumínio-carbono são denominados bimetalicos pois envolvem dois centros metálicos. O monômero se insere via ligação alumínio-carbono (Al-C) e a cadeia em crescimento é parcialmente ligada entre o metal de transição (MT) e o co-catalisador. A proposta de Natta [116] aponta a formação de uma ligação π entre o monômero que está entrando na cadeia e o metal de transição. A ligação deste metal com a cadeia é quebrada. O alceno é polarizado pelo metal de transição (MT) e se insere na ligação Al-C. A ligação inicial do MT é retomada. Patat & Sinn [117] apresentam um mecanismo semelhante. O monômero que entra se liga parcialmente entre o MT e o grupo metileno da última unidade da cadeia em crescimento. Se forma uma ligação σ entre o monômero e o grupo metileno, que se separa do átomo de Al. Ao final, a ligação inicial é retomada. A Figura 13 apresenta o modelo bimetalico.

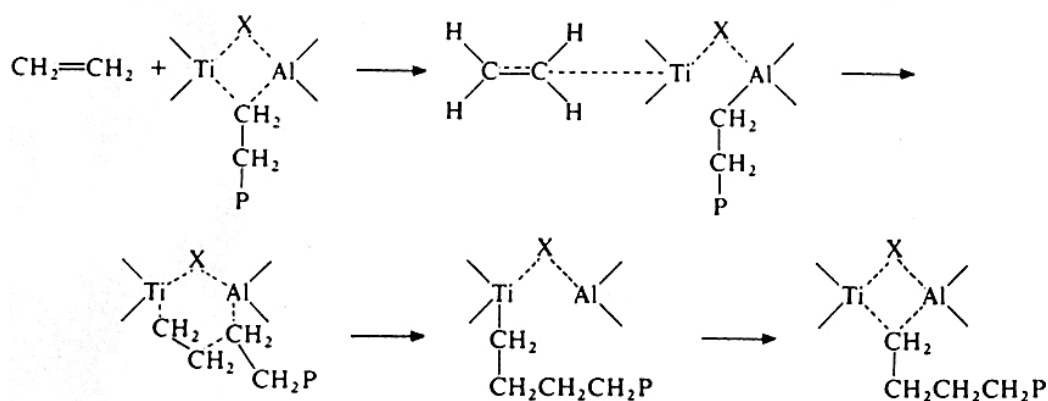


Figura 13: Modelo bimetalico de Patat & Sinn de inserção do monômero e crescimento da cadeia polimérica [117]

Os mecanismos de propagação baseados na ligação metal de transição-carbono são denominados monometálicos, pois há somente um centro metálico envolvido. O modelo apresentado por Cossee & Arlman [118] propõe um átomo de titânio com configuração octaédrica, ligado a quatro átomos de cloro e um grupo alquil introduzido pelo co-catalisador.

A vacância necessária para coordenação é originada dos vazios de cloretos existentes da superfície do cristal de $TiCl_3$. Estas vacâncias determinam a neutralidade elétrica do cristal [119]. Rodriguez & Van Looy [120,121] apresentam um modelo bimetálico a partir de Cossee & Arlman mas que é monometálico na etapa de propagação da cadeia. A Figura 14 apresenta o modelo de Cossee & Arlman e Rodriguez & Van Looy.

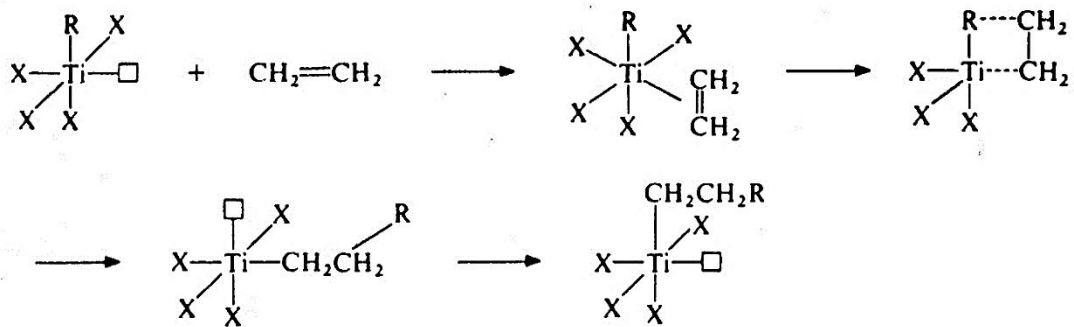


Figura 14: Modelo monometálico de Cossee & Arlman e Rodriguez & Van Looy de inserção do monômero e crescimento da cadeia polimérica [120,121]

Os modelos não são inequívocos e não existe uma unanimidade a respeito do modelo de propagação, embora o modelo de Cossee & Arlman, com suas modificações posteriores, seja o mais aceito.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação foi otimizar o balanço entre variáveis independentes de preparação do aduto alcoólico de dicloreto de magnésio, $MgCl_2.nROH$, concentração de reagentes, velocidade de agitação da emulsão e pressão de transferência, para controle da morfologia esferoidal do suporte.

Os objetivos específicos foram produzir em bancada um catalisador Ziegler-Natta suportado em $MgCl_2$ com morfologia controlada e estabilidade estrutural para utilização na polimerização de propeno, e a gerar informações para *scale-up* do catalisador Ziegler-Natta esferoidal.

Para tanto, foi aplicado planejamento de experimentos modelado para um fatorial completo a dois níveis (2^3) com ponto central replicado. As variáveis independentes estudadas na preparação do suporte foram concentração de reagentes, velocidade de agitação da emulsão e pressão de transferência.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Dicloreto de magnésio anidro ($MgCl_2$) 99,95%, procedência Maruyasu, usado como recebido. Etanol PA, procedência Merck, tratado em peneira molecular 4Å. Óleo mineral, procedência EMCA e isoparafina, procedência UNIPAR, de viscosidades apropriadas. A isoparafina foi seca pela passagem em coluna recheada com peneira molecular 4Å e o óleo mineral seco pela passagem de nitrogênio aquecido. Tetracloro de titânio ($TiCl_4$), procedência Rhodia, usado como recebido e diéster aromático, Merck, armazenado com peneira molecular 4Å. Propileno grau polímero, 99,5%, procedência Copesul, purificado com peneira molecular 4Å e alumina ativada, procedência Basf e DOX 230, procedência Oxiteno. Alquilaluminio, procedência Akzo, usado como recebido. Alcóxi-silano, procedência Witco, armazenado em peneira molecular 4Å. Hidrogênio, grau UP, 99,9%, procedência White Martins, usado como recebido. Hexano, grau polímero, procedência Copesul e nitrogênio, grau LS, procedência Copesul tratados com peneira molecular 4Å. Nitrogênio tratado catalisador de cobre, DOX 230, procedência Oxiteno, ativado por aquecimento em corrente composta por N_2 e H_2 .

4.2 Equipamentos

Os seguintes equipamentos e acessórios/dispositivos foram utilizados:

- Agitador mecânico Ika modelo RW20
- Balança analítica Mettler Toledo modelo ME204
- Banho termostático
- Difrátômetro a Laser Malvern modelo 2600C
- Espectrofotômetro
- Microscópio Leika modelo 47-C
- Placa de agitação com aquecimento Ika modelo RH
- Potenciômetro Micronal modelo BS4700
- Reator Autoclave Engineers de aço inoxidável 316, 4 L

- Reator Büchi com vaso de aço inoxidável 316 capacidade 5 L
- Plastômetro Tinius Olsen modelo MP993
- Agitador de peneiras Produteste modelo T

4.3 Preparação dos suportes

Foi utilizado reator Büchi, 5 L, em aço inoxidável, para a etapa de formação e fusão do aduto. A transferência ocorreu pela pressurização com nitrogênio e utilização de *tubing* em aço inoxidável para balão de vidro com volume e agitação adequados.

Em reator Büchi de aço inoxidável de 5 L, encamisado, previamente tratado pela passagem de nitrogênio e aquecimento a 100 °C, foram adicionados, sob leve fluxo de nitrogênio, óleo mineral e álcool em volume total de 2,35 L a temperatura ambiente. Imediatamente após a adição, foi iniciada a agitação, em 300 rpm, e a temperatura ajustada em -10 °C, com pressurização de aproximadamente 0,25 bar de nitrogênio no reator. Foi utilizada uma pá de agitação tipo turbina, *six pitched blade turbine* com 2,2 cm de raio.

A quantidade de álcool adicionada foi definida pela razão molar inicial (RMI) de 3,5 em relação ao dicloreto de magnésio (OH/Mg) para todos os experimentos. A Concentração dos Reagentes, controlada pelo percentual de sal adicionado, era variável independente, estudada a dois níveis. As diferenças em volume nas quantidades de álcool, para cada experimento, eram completadas por adições de óleo, permanecendo o volume total final de 2,35 L no reator.

O $MgCl_2$ era adicionado ao reator em uma única adição, da forma mais rápida possível, não ultrapassando 3 min, sob leve fluxo de nitrogênio e agitação de 300 rpm. Tal procedimento objetivava evitar a absorção de umidade pelo sal e conseqüentes (i) introdução de água no reator e (ii) dificuldades de adição no reator pela diminuição da escoabilidade do material. Concluída a adição, o reator era fechado, instalado o *tubing* de transferência em posição a não entrar em contato com a suspensão, aumentada a agitação para 600 rpm, ajustada uma pressão inicial de 0,25 bar e iniciada a rampa de aquecimento com velocidade aproximada de 0,5 °C/min para atingir 125 °C, medidos no interior do reator, em aproximadamente 4 h.

No reator de fusão, o $MgCl_2$ disperso em óleo mineral entra em contato com o álcool que se encontra na forma de gotículas. A reação é extremamente exotérmica. Nesta situação é fundamental a perfeita estanqueidade do sistema de forma que não ocorra perda de álcool. Ao atingir a temperatura, eram ajustadas as demais variáveis independentes em estudo, Pressão de transferência e a Velocidade de agitação. Eram aguardados 15 min para estabilização do sistema nestas condições e então se efetuava a transferência do aduto fundido para balão de vidro contendo 6 L de isoparafina, agitados a 500 rpm e temperatura mantida inicialmente em $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Terminada a transferência, era aguardada a equalização da temperatura da suspensão de partículas esféricas do suporte com a temperatura ambiente e se procedia a lavagem com hexano para remoção de óleo. Eram realizadas cinco lavagens, sob agitação, com volumes de 5 L cada. O suporte assim lavado era transferido para um reator de vidro com placa de vidro sinterizado e seco por fluidização com nitrogênio por 5 h a temperatura ambiente. O sistema de preparação do suporte está representado na Figura 15.

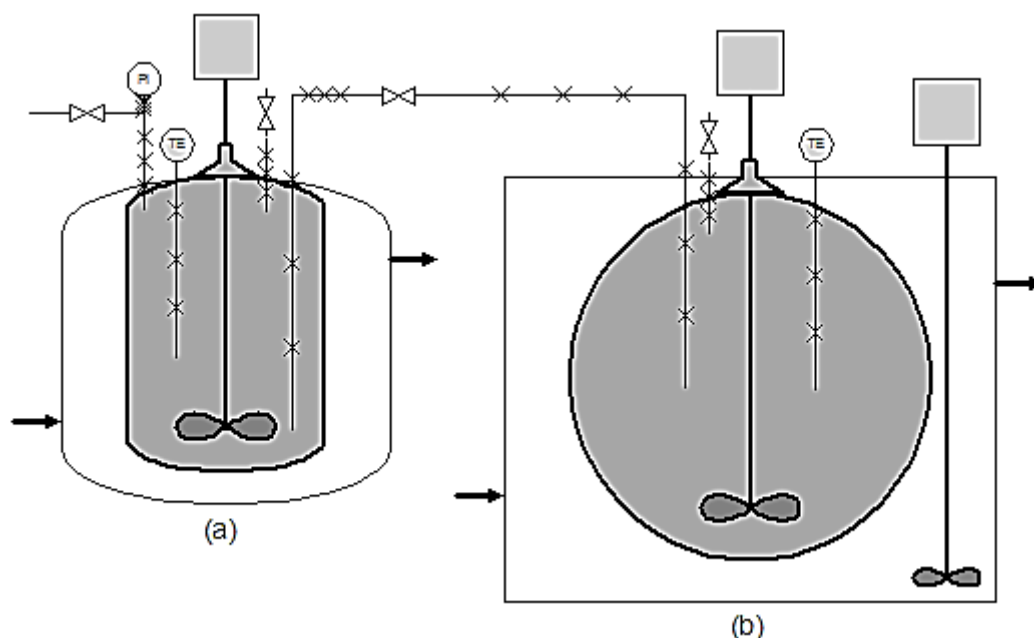


Figura 15: Preparação dos suportes: (a) reator de fusão e (b) vaso de *quenching*

4.4 Caracterização dos suportes

Os suportes foram analisados para avaliar o efeito das variáveis independentes sobre a morfologia e estabilidade estrutural final. Foram utilizadas

técnicas de via úmida, difratometria por espalhamento de luz, densidade aparente compactada e nota para morfologia.

4.4.1 Análises por via úmida

Os suportes foram solubilizados em água desmineralizada. O percentual de magnésio foi determinado por titulação complexométrica com EDTA [122] e o percentual de cloreto através de argentimetria pelo método de Volhard [123] com utilização do Potenciógrafo Micronal modelo BS4700. O percentual de orgânicos (álcool + hexano residual) foi determinado pela diferença com a totalização dos percentuais de magnésio e cloreto.

4.4.2 Difratometria por espalhamento de luz a baixo ângulo – LALLS

Os suportes foram analisados pela técnica de LALLS para determinação do diâmetro médio de partícula, D_{50} , e a distribuição de tamanhos de partículas (PSD). D_{50} é o valor de diâmetro referente a 50% das partículas com diâmetros iguais ou menores a este valor.

O método de espalhamento de luz a baixo ângulo também é denominado de difração Fraunhofer. Seu princípio é a interação de um feixe de luz, monocromático e colimado, geralmente de gás He-N, com partículas suspensas em meio fluido. Nesta interação, a luz é espalhada (difratada, refratada e refletida), absorvida e parte é transmitida.

Nos equipamentos de difração, um conjunto de lentes, ou outra solução tecnológica, detectores foto-elétrico e um microprocessador captam a intensidade da energia espalhada e a transformam em distribuição volumétrica de partículas. Estas partículas são assumidas como de formato esférico. O ângulo de difração é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

Por modelagem matemática, partículas significativamente maiores que o comprimento de onda da luz incidente são avaliadas pela difração Fraunhofer em seus diâmetros e distribuição de tamanhos. Se o diâmetro for da mesma ordem que

o comprimento de onda da luz incidente, a análise utilizará a teoria de Mie. Esta teoria é a mais utilizada nos últimos modelos de equipamentos. Nesta situação, devem ser informados o índice de refração e a absorção das partículas para a interpretação dos dados. A eq. (2) apresenta a equação de Mie, onde R é a distância à partícula, θ é o ângulo de dispersão, n é o índice de refração da partícula e d é o diâmetro da partícula [124].

A técnica permite medidas no ar, suspensões, emulsões ou aerossóis e possui amplitude de medição entre 0,05 a 3500 μm .

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (2)$$

O valor representado pela distribuição do tamanho de partículas, *PSD*, se apresenta graficamente como a largura da curva de distribuição de tamanhos de partículas em relação ao D_{50} . Quanto mais larga, maior a faixa dos diâmetros apresentados pelas partículas. Está composta pelos valores de D_{10} , D_{50} e D_{90} e pode ser calculado pela eq. (3) que utiliza os percentuais nestes pontos da curva [124].

$$\text{PSD} = \frac{(D_{90} - D_{10})}{D_{50}} \quad (3)$$

As determinações foram executadas conforme descrição em procedimentos [125], segundo norma ISO13320, mediante suspensão por agitação das partículas em isoparafina sob atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado o Difratômetro a Laser Malvern Modelo 2600 C.

4.4.3 Densidade aparente compactada – DAC

Em saco de luvas, sob atmosfera inerte, foi adicionada quantidade de amostra de suporte que ocupasse 50% a 70% do volume de tubo de vidro com volume graduado, previamente tarado. Concluída a adição, foi feita a pesagem do conjunto tubo + amostra. A compactação foi realizada mediante suaves batidas com o fundo do tubo em superfície de madeira. Este procedimento se estendeu, ao menos, por 15 min, com medições do volume aos 5, 10 e após 15 min, a cada 2 min. O término da medição ocorreu quando do atingimento do volume constante, em tempo não inferior ao tempo inicialmente estabelecido de 15 min. Foi escolhida a densidade

compactada para reduzir o erro associado ao simples escoar da massa de amostra para o tubo, como se constitui o procedimento para densidade aparente.

4.4.4 Avaliação morfológica

A avaliação da morfologia de suportes e catalisadores utilizou a microscopia óptica (MO). As amostras foram preparadas, em câmara de luvas sob atmosfera inerte, colocando-se pequenas quantidades da amostra entre pares de lâminas de vidro que eram mantidas unidas com graxa de silicone aplicadas em toda extensão de suas bordas. A observação em microscópio era feita no menor tempo possível após esta montagem. Avaliadores treinados e capacitados, em número de três, isoladamente avaliavam as lâminas assim obtidas. A nota discordante era eliminada.

Foi utilizado microscópio Leika, modelo 47-C, com ampliação de 40 vezes, e padrões morfológicos de partículas do suporte como os apresentados nas micrografias de MO apresentadas na Figura 16.

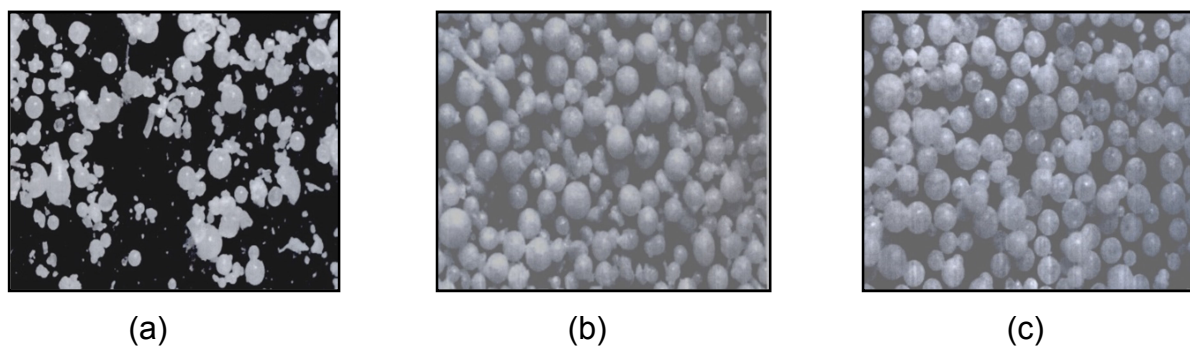


Figura 16: Micrografias de MO de padrões morfológicos de partículas do suporte: (a) morfologia (1); (b) morfologia (2); (c) morfologia (3)

A avaliação era comparativa e a morfologia variava de ruim a boa na seguinte conceituação: Qualidade de morfologia (1) – poucas esferas formadas, formas não esféricas em quantidade dominante; Qualidade de morfologia (2) – formas esféricas em quantidade razoável, poucas formas não esféricas; Qualidade de morfologia (3) – dominância da presença de formas esféricas, praticamente não existem formas que não sejam esféricas.

4.5 Preparação dos Catalisadores

O desenho esquemático do reator de vidro com placa porosa sinterizada, que atua como filtro, e o agitador mecânico acoplado a este, utilizado na preparação dos catalisadores, pode ser visto na Figura 17.

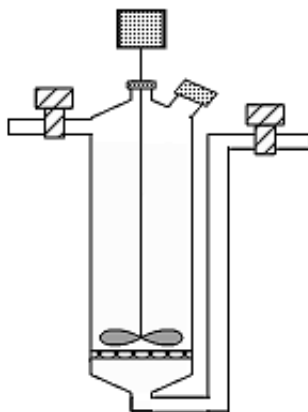


Figura 17: Desenho esquemático do reator de vidro de preparação de catalisador

No reator de vidro foram adicionados 200 mL de TiCl_4 sob fluxo de nitrogênio e agitados sob taxa de 300 rpm, enquanto a temperatura do reator equalizava com a temperatura de 0 °C do banho termostático. Após, foram adicionados 8 gramas de suporte e a velocidade de agitação aumentada para 600 rpm, sendo em seguida feito a adição de quantidade da solução do doador de elétrons interno, previamente estabelecida em relação ao suporte, de forma lenta, mantendo-se a temperatura em 0 °C. Após a adição do doador de elétrons foi iniciada uma rampa de aquecimento gradual até 100 °C, permanecendo nesta temperatura por 60 min.

Ao término deste período a agitação foi desligada e o catalisador filtrado na temperatura de 100 °C, para remoção do TiCl_4 e sub-produtos de reação solúveis no meio. Foram adicionados novamente 200 mL de TiCl_4 na temperatura de 100 °C, a agitação foi reiniciada e o reator aquecido a 120 °C, permanecendo nestas condições por mais 60 min.

Ao término deste período, a agitação foi interrompida e o catalisador filtrado a 120 °C, para remoção do TiCl_4 e sub-produtos de reação. Os catalisadores obtidos foram lavados duas vezes com isoparafina em temperatura acima de 100 °C, e lavados três vezes com hexano em temperatura menor que 100 °C. O catalisador

obtido foi transferido para outro reator e seco sob leito fluidizado de nitrogênio por 120 min.

4.6 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos com os suportes esferoidais foram analisados para se determinar a concentração de Ti. A amostra de catalisador foi solubilizada em solução de H_2SO_4 e o percentual de titânio foi determinado através de método colorimétrico com peróxido de hidrogênio [126].

4.7 Polimerizações

As polimerizações para avaliação da morfologia final do suporte foram realizadas em reator de aço de 4L (Autoclave Engineers) com controle de temperatura e agitação e adição de hidrogênio. O esquema do sistema de polimerização em laboratório pode ser visto na Figura 18.

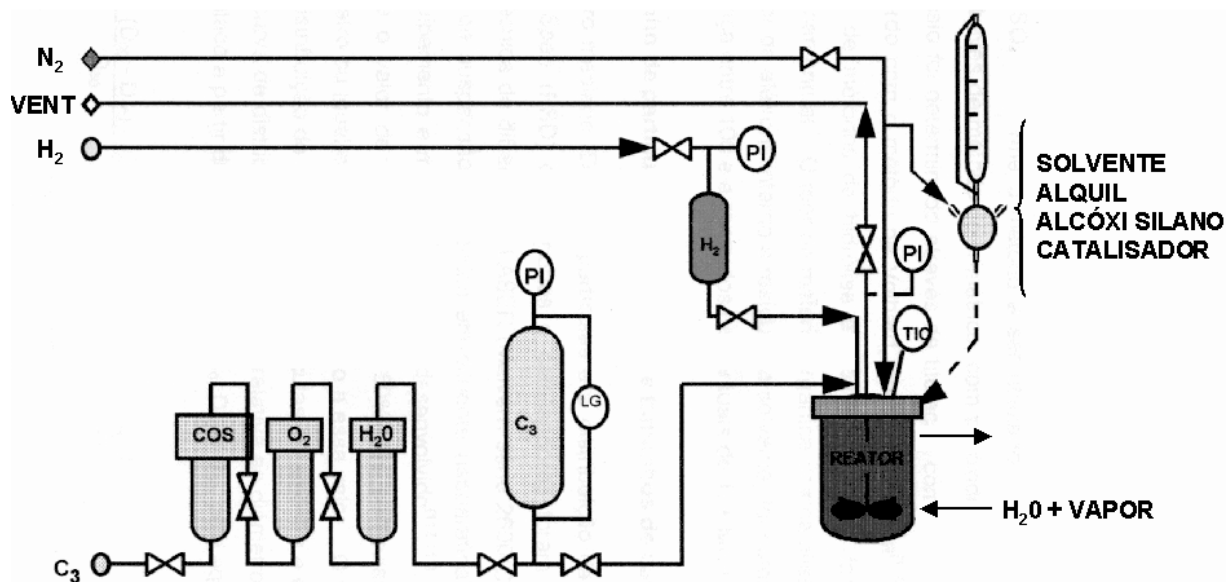


Figura 18: Sistema para polimerização de propileno

Antes de cada reação com os catalisadores preparados, o reator era limpo com hexano e purgado com nitrogênio a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 60 min. O reator era regularmente tratado com solução de alquilaluminio em hexano (8% p/p), avaliado

com corrida de uma reação de polimerização padrão, e por teste de estanqueidade para verificação de vazamentos, inclusive em vasos e linhas conectados a este. Os catalisadores preparados com os adutos foram testados em polimerização de propileno em massa padrão a 70 °C por 120 min [127].

A massa molar do polipropileno foi controlada pela adição de quantidade pré-estabelecida de hidrogênio. O índice de fluidez das resinas obtidas foi de 2 g/10 a 8 g/10 min.

4.8 Caracterização dos polímeros

Os polímeros foram avaliados quanto à morfologia, índice de fluidez e teor de insolúveis em Xileno.

4.8.1 Morfologia do Polímero

A avaliação morfológica dos polímeros obtidos foi realizada mediante observação em microscópio óptico e análise de granulometria com peneiras [128]. As notas para avaliação visual permaneceram as mesmas que as utilizadas para os suportes.

As análises granulométricas objetivavam quantificar o percentual de partículas finas nos polímeros. Eram classificados como *finos de polimerização* as partículas de polímero retidas em peneira 200 da série Tyler, correspondente a 75 µm.

4.8.2 Determinação do Índice de Fluidez

O índice de fluidez (IF ou MFI), expresso em g de polímero/10 min, sendo inversamente proporcional a massa molar do polímero, foi determinado em um plastômetro Tinius Olsen modelo MP 993, segundo procedimento e norma ASTM 1238 [129].

As amostras de polipropileno (20 g) foram previamente aditivadas com solução a 1% em acetona de di-tert-butil-hidróxi-tolueno (BHT).

4.8.3 Determinação do Teor de Insolúveis em Xileno

A taticidade dos polímeros foi avaliada pela determinação do teor de insolúveis em xileno a 25 °C, conforme procedimento previamente descrito [130]. Para tanto, amostras de polipropileno (10 g) foram dissolvidas em xileno na temperatura de ebulição por 120 min, e resfriadas e mantidas a 25 °C por 60 min. A mistura então foi filtrada e separada em duas fases. O material sólido foi seco a 70 °C por uma noite e pesado. O resultado é expresso em percentual de polímero isotático.

4.9 Projeto de Experimentos

Para que os experimentos executados a partir de um planejamento apresentem bons resultados é necessário que estes parâmetros de controle sejam apropriadamente escolhidos. É de fundamental importância que se encontrem em níveis onde seja possível verificar respostas diferenciadas em suas variações.

Diversos trabalhos [131-134] tem utilizado projetos de planejamento de experimentos para avaliações estatísticas dos resultados. O planejamento de experimento mais utilizados tem sido o planejamento fatorial [135,136].

Tabela 3: Projeto de experimento fatorial 2³ e níveis dos fatores escalonados

Experimento	Pressão de transferência (bar)	Velocidade de agitação (rpm)	Concentração dos reagentes (%p/v)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0

No planejamento fatorial 2^k , k corresponde ao número de variáveis independentes estudadas. As variáveis foram escalonadas em níveis, como (+) para o nível alto, (-) para o nível baixo e (0) para o nível médio, ou central [135]. A Tabela 3 apresenta o conjunto de 10 experimentos do planejamento de experimentos fatorial 2^3 , com réplica do ponto central.

Para tratamento estatístico dos dados foi utilizado o programa software Statistica 4.3, no módulo experimental *design*, utilizando Análise de Variância (ANOVA) das respostas, com identificação das variáveis significativas e suas interações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfologia e a estabilidade estrutural do suporte dicloreto de magnésio foi avaliada segundo as variáveis de preparação do aduto com morfologia controlada. Para o controle da forma do suporte foi utilizado o processo de transferência de emulsão do aduto ainda no estado fundido e *quenching* deste em não-solvente. A escolha do método de transferência de emulsão com turbulência controlada (CTEM – *Controlled Turbulence Emulsion Method*) ocorreu pelo fato deste processo se constituir forma industrial empregada para o controle morfológico das partículas de suporte. Apresenta relativa simplicidade operacional em comparação com a técnica do *spray drying* ou *spray cooling*. Os suportes catalíticos a base de $MgCl_2 \cdot nEtOH$ foram preparados em razão molar inicial $EtOH/MgCl_2$ de 3,5, correspondendo a 62,8 % em peso de etanol no suporte. Os resultados estão avaliados quanto a composição química e características físicas e morfológicas do suporte.

5.1 Planejamento de experimentos

Foi utilizado projeto de experimentos fatorial completo 2^3 com ponto central para redução do número de experimentos e melhor visualizar os efeitos e interações das variáveis. A escolha das variáveis independentes e seus níveis foi feita com base em outros trabalhos previamente realizados no laboratório sobre preparação de suportes [11, 22]. As variáveis independentes foram concentração de $MgCl_2$, velocidade de agitação e pressão de transferência, e as variáveis dependentes foram a composição e a morfologia das partículas de suporte alcoólico de dicloreto de magnésio. Foram avaliados estatisticamente os efeitos significativos e as interações entre as variáveis independentes sobre o diâmetro médio de partícula, distribuição de tamanhos de partículas, incorporação de álcool, densidade aparente compactada e morfologia do suporte.

Para uma avaliação adequada das respostas obtidas no planejamento de experimentos é necessário obter o Nível de significância, α (alfa), para toda variável e toda interação. É comum definir o Nível de Significância como uma probabilidade máxima de erro admissível. A significância estatística de um resultado é uma medida estimada do nível de veracidade deste resultado. Neste caso, a veracidade atesta de

forma representativa o que realmente ocorre na população. Tecnicamente, o valor do nível-p da significância estatística representa um índice inverso da confiabilidade de um resultado: quanto maior, menor a credibilidade de que a relação observada entre as variáveis na amostra é um indicador confiável da relação entre as respectivas variáveis na população. A decisão do nível de significância tolerado é arbitrária e depende do experimentador e sua experiência, juntamente com outras situações experimentais. Estes valores podem variar tipicamente entre 0,05 (5%), 0,001(1%) ou 0,0005 (0,5%) e recebem classificações de estatisticamente significativa com probabilidade de erro razoável, estatisticamente significativa e altamente significativa. Neste trabalho foi estabelecido um nível-p de 0,05 (1/20), aceitando que existe 5% de probabilidade de erro. Para que a variável ou interação seja significativa α deve ser menor que 0,05. A obtenção do nível de significância é realizado com aplicação do teste F, que é um teste da significância da regressão linear múltipla, determinando se há uma relação linear entre a variável resposta e algumas das variáveis regressoras. Ao aplicar certos testes de hipóteses sobre os parâmetros do modelo é possível verificar a adequabilidade do modelo. O cálculo da análise de variância, ANOVA, inicia pela determinação da soma quadrada (SQ) de cada variável e os seus graus de liberdade (GL). Ao dividir a soma quadrada pelo grau de liberdade se obtém as médias quadradas (MQ). O valor do teste F_{calc} , como apresentado na Tabela 4, é obtido ao dividir a média quadrada da variável pela média quadrada do resíduo e a partir deste valor calcula-se o teor de significância.

Tabela 4:Tabela ANOVA com estatística F

Fonte	Soma de quadrados	GL	Média quadrada	F
Regressão	SQR	p	$MQR = \frac{SQR}{p}$	$F_{calc} = \frac{MQR}{MQE}$
Resíduo (Erro)	SQE	$n - 1 - p$	$MQE = \frac{SQE}{n - p - 1}$	
Total	SQT	$n - 1$		

p = número de variáveis -1

n = número de resultados - 1

Foram avaliados os coeficientes de regressão padronizado (Beta) e não padronizado (β) da regressão linear múltipla que constitui o teste F. Esta informação subsidia o eventual ajuste das equações obtidas a partir destas regressões. As variáveis independentes, nestas condições, foram tratadas como parâmetros operacionais de controle da produção do suporte. Esta avaliação possibilitou ratificar o efeito positivo ou negativo da variável na resposta, com utilização do parâmetro estatístico $t(2)$, bem como sua significância.

5.2 Preparação do Suporte

As variáveis independentes foram (i) *concentração de reagentes* (CONC) no reator de fusão do aduto, (ii) *pressão de transferência* (PT) no reator de fusão do aduto e (iii) *velocidade de agitação* (VA) da emulsão do aduto no reator de fusão. Os níveis das variáveis independentes pressão de transferência, velocidade de agitação e concentração de reagentes estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial 2^3

Variável independente	Nível		
	Baixo (-)	Central (0)	Alto (+)
Concentração de reagentes (%p/v)	2	7	12
Pressão de transferência (bar)	2	5	8
Velocidade de agitação (rpm)	350	650	950

A concentração de reagentes no reator de fusão, representada pela concentração de $MgCl_2$, foi de 2% p/v para o nível baixo (-1) e 12% p/v para o nível alto (+1). No ponto central (0) a concentração de reagentes foi de 7% p/v. O volume total no reator de fusão foi de 2,35 L (álcool + óleo mineral de viscosidade apropriada) e a razão molar $EtOH/MgCl_2$ estabelecida foi de 3,5 para todas as preparações. A massa adicionada de $MgCl_2$ foi de 47 g, para a concentração de 2% p/v, e 282 g de $MgCl_2$ para a concentração de 12% p/v. A pressão de transferência

no reator de fusão do aduto foi de 2 bar para o nível baixo (-1) e 8 bar para o nível alto (+1). No ponto central (0) a pressão de transferência foi de 5 bar. A pressão se manteve constante durante todo o período de transferência. Somente ocorreu aumento da pressão com o término da transferência da suspensão, ocorrendo a passagem livre de gás. A pressurização do reator de fusão do aduto foi realizada com nitrogênio a temperatura ambiente. Os tempos de transferência dos adutos fundidos em suspensão foram medidos e os resultados obtidos discutidos com base na literatura [11,18,90]. A possibilidade de ocorrer a precipitação de sólidos na superfície da suspensão do aduto fundido/óleo foi descartada pela agitação a que foi submetida esta suspensão. A velocidade de agitação da emulsão do aduto no reator de fusão foi de 350 rpm para o nível baixo (-1) e 950 rpm para o nível alto (+). No ponto central (0) a velocidade de agitação foi de 650 rpm. A velocidade mínima foi indicada em teste preliminar com observação da total suspensão do aduto fundido no óleo. A velocidade superior foi determinada pela capacidade técnica do equipamento em operar sem vibração excêntrica da haste de agitação.

A Tabela 6 apresenta as variáveis dependentes ou respostas obtidas das propriedades medidas em função da variáveis de preparação do suporte.

Tabela 6: Variáveis dependentes ou respostas da preparação do suporte MgCl₂.nEtOH

ADUTO Nº	CONC (%p/v)	PT (bar)	VA (rpm)	EtOH (%p/p)	D₅₀ (µm)	PSD (adm)	MORF (nota)	DAC (g/cm³)
A231	-	-	-	54,86	73,13	1,38	1	0,61
A225	-	+	-	57,23	21,32	1,70	3	0,67
A230	-	-	+	54,82	76,13	1,38	1	0,68
A226	-	+	+	55,06	20,74	1,65	2	0,63
A224	+	-	-	61,68	48,90	1,56	1	0,59
A227	+	+	-	58,73	28,46	2,10	3	0,54
A229	+	-	+	60,88	44,06	1,79	1	0,66
A228	+	+	+	59,74	23,04	2,43	2	0,54
A233	0	0	0	60,17	23,75	1,64	2	0,57
A234	0	0	0	58,81	24,92	1,59	2	0,62

CONC: concentração de reagentes, expresso pela concentração de MgCl₂, (%p/v); **PT:** pressão de transferência, (bar); **VA:** velocidade de agitação, (rpm); **EtOH:** concentração de álcool no suporte, (%p/p); **D₅₀:** diâmetro médio do tamanho de partícula, (µm); **PSD:** distribuição dos tamanhos de partículas, adimensional; **MORF:** qualidade de morfologia, nota; **DAC:** densidade aparente compactada, (g/cm³)

As respostas teor de etanol no aduto, diâmetro médio do tamanho de partícula (D_{50}), distribuição dos tamanhos de partículas (PSD), morfologia e densidade aparente compactada (DAC). foram obtidas com aplicação de planejamento fatorial completo 2^3 , no intervalo de níveis considerados para os valores dos parâmetros de controle da morfologia e com ordem de execução dos experimentos aleatória para eliminar a interferência de ruídos nos resultados. Estas variáveis serão discutidas e avaliadas separadamente.

5.2.1 Teor de etanol no suporte

Todas as preparações de adutos iniciaram com razão molar EtOH/MgCl₂ de 3,5. Esta razão corresponde a 62,8 % em peso de etanol na composição teórica do aduto. Foi observado um aumento do teor efetivo de álcool no aduto formado ao aumentar a concentração de MgCl₂ de 2% p/v para 12% p/v, o que deve estar associado a um crescimento do número dos choques efetivos, retenção do álcool no aduto e diminuição da perda do álcool para o volume morto do reator. O valor de incorporação de álcool na concentração de 2% p/v variou entre 54,82 % e 57,23 %, com média de 55,49 % e desvio padrão (DP) igual a 1,01. Para a concentração de 12% p/v se constata um aumento do teor de etanol para uma média de 60,26 %, com valores entre 58,73 % e 61,68 %, e DP igual a 1,20.

A maior diferença entre os teores de álcool incorporado no aduto, entre as concentrações de 2% e 12%, foi obtido para a condição de pressão de transferência nível baixo e velocidade de agitação nível baixo (PT-,VA-). Isto pode se dever ao fato da velocidade maior de transferência, resultado da maior pressão de transferência, ocasionar a perda de álcool para a fase gás no momento da descarga desta emulsão de óleo+aduto fundido no reator de *quenching*, vaso que se encontra a pressão atmosférica. Tal perda é compensada pelo aumento da concentração e o resultado é o maior teor de álcool na concentração alta. Tal efeito compensatório não é perceptível quando a pressão de transferência é alta. Se observa que a menor variação do teor de álcool entre os dois níveis de concentração foi para a condição pressão de transferência nível alto e velocidade de agitação nível baixo (PT+,VA-). Os dois menores teores de álcool incorporado no suporte na concentração de 12% foram obtidos em condições de pressão de transferência nível alto. A variação dos

teores de álcool com a concentração de $MgCl_2$ nas diferentes condições de pressão de transferência e velocidade de agitação podem ser observados na Figura 19.

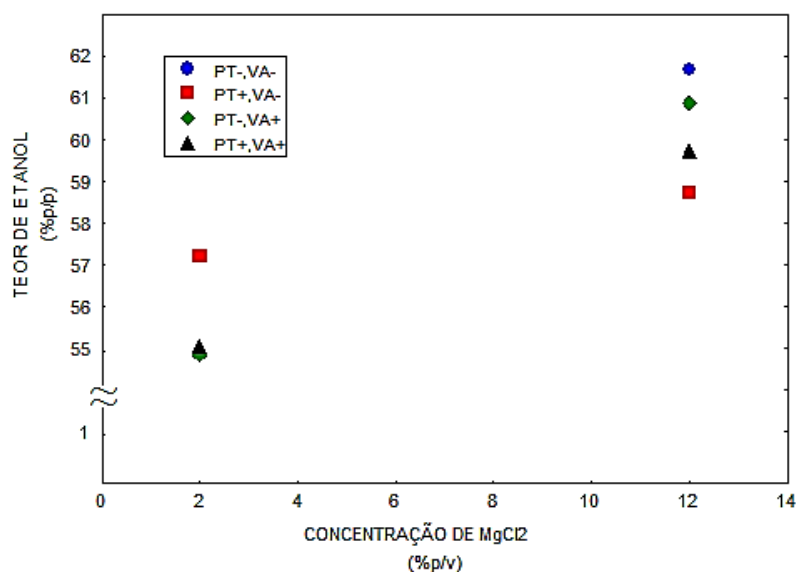


Figura 19: Teores de etanol no suporte em função da concentração de $MgCl_2$ nas condições de pressão de transferência e velocidade de agitação no reator de fusão

A Análise de Variância apresentada na Tabela 7 indicou efeito significativo somente para a variável independente concentração de reagentes, que apresentou alfa de 0,03. As demais variáveis apresentaram alfa superior a 0,05. Também não houve interações significativas entre as variáveis, todas com alfa superior a 0,05. O efeito da variável concentração de reagentes foi positivo pois o aumento do valor da variável independente produziu um aumento do teor de álcool incorporado no aduto.

Tabela 7: ANOVA das variáveis independentes no teor de álcool do suporte

Variáveis e interações	SQ	GL	MQ	Teste F	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	0,27	1	0,27	0,19	0.71
Velocidade de Agitação (VA)	0,50	1	0,50	0,35	0,61
Concentração de Reagentes (CONC)	45,41	1	45,41	31,70	0.03
PT e VA	0,01	1	0,01	0,01	0.93
PT e CONC	5,61	1	5,61	3,92	0.19
VA e CONC	0,73	1	0,73	0,51	0.55
Curvatura	4,17	1	4,17	2,91	0,23
Resíduo	2,86	2	1,43		

Tabela 8 apresenta uma estimativa das variáveis independentes e interações sobre o teor de álcool incorporado no suporte, avaliados pelo valor positivo do parâmetro estatístico $t(2)$. O maior teor de álcool no aduto, nas concentrações de 2 e 12 %, foi verificado na concentração alta com pressão de transferência e velocidade de agitação baixas (PT-,VA-). A velocidade de agitação baixa mantém o aduto fundido em suspensão, sem decantação ou formação de duas fases. As condições com pressões de transferência nível alto (PT+) apresentaram aumentos de incorporação inferiores à média. Isto ocorre pela possibilidade já discutida de perda de álcool para a fase gás no momento de transferência para o reator de *quenching*.

Tabela 8: Estimativa de parâmetros das variáveis independentes e interações sobre o teor de álcool no suporte

Variáveis e interações	Beta	β	$t(2)$	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	-0,18	-0,07	-0,44	0,71
Velocidade de Agitação (VA)	-0,25	-0,09	-0,59	0,61
Concentração de Reagentes (CONC)	2,38	0,87	5,63	0,03
PT e VA	-0,04	-0,01	-0,09	0,93
PT e CONC	-0,84	-0,31	-1,98	0,19
VA e CONC	0,30	0,11	0,71	0,55
Curvatura	-1,62	-0,26	-1,71	0,23

5.2.2 Diâmetro médio do suporte

Os valores da análise de variância do diâmetro médio do suporte são apresentados na Tabela 9. Verifica-se que há efeitos significativos das variáveis independentes pressão de transferência, alfa zero e concentração de reagentes, alfa zero. Também se observou interações significativas entre as variáveis pressão de transferência e concentração de reagentes, com alfa zero e a interação, com menor significância, entre velocidade de agitação e concentração de reagentes, com alfa de 0,04. A variável velocidade de agitação é variável do reator de fusão. É importante pois realiza o primeiro controle do diâmetro médio da partícula do suporte. Os tamanhos das gotículas do aduto fundido, suspensas no reator de fusão, serão resultado da velocidade de agitação.

Tabela 9: ANOVA das variáveis independentes e suas interações no diâmetro médio do suporte

Variáveis e interações	SQ	GL	MQ	Teste F	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	2762,47	1	2762,47	3053,38	0,00
Velocidade de Agitação (VA)	7,68	1	7,68	8,49	0,10
Conc. de Reagentes (CONC)	274,48	1	274,48	303,39	0,00
PT e VA	2,16	1	2,16	2,39	0,26
PT e CONC	540,22	1	540,22	597,11	0,00
VA e CONC	20,10	1	20,10	22,21	0,04
Curvatura	497,73	1	497,73	550,14	0,00
Resíduo	1,81	2	0,905		

A razão entre velocidade de agitação e tamanho de partícula do suporte é inversa. Contudo, a variável velocidade de agitação não determina o D_{50} final. A especificação do diâmetro médio da partícula do suporte ocorre na etapa de transferência para o vaso de *quenching*, como indicado pela significância da variável pressão de transferência. A variável independente velocidade de agitação talvez se tornasse estatisticamente significativa se o controle de D_{50} fosse executado mediante o *quenching* da suspensão, e assim a especificação final do tamanho da partícula do aduto, no próprio reator onde ocorre a sua fusão.

A Tabela 10 apresenta os valores relativos a estimativa dos parâmetros das variáveis independentes e suas interações sobre o diâmetro médio da partícula do suporte.

Tabela 10: Estimativa de Parâmetros das variáveis independentes e suas interações sobre o diâmetro médio do suporte

Variáveis e interações	Beta	β	t(2)	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	-18,58	-0,82	-55,26	0,00
Velocidade de Agitação (VA)	-0,98	-0,04	-2,91	0,10
Conc. de Reagentes (CONC)	-5,86	-0,26	-17,42	0,00
PT e VA	-0,52	-0,02	-1,55	0,26
PT e CONC	8,22	0,36	24,44	0,00
VA e CONC	-1,58	-0,07	-4,71	0,04
Curvatura	17,64	0,35	23,46	0,00

Observa-se que há efeitos negativos para as variáveis independentes pressão de transferência, com parâmetro $t(2)$ de $-55,26$ e concentração de reagentes, com parâmetro $t(2)$ de $-17,42$, pois com o aumento do nível destas variáveis ocorreu a diminuição do D_{50} . Contudo, o efeito foi positivo para a interação pressão de transferência e concentração de reagentes ($t(2)$ de $24,44$), com efeito compensatório entre variáveis. Na variação da pressão de transferência de 2 bar para 8 bar, o D_{50} médio caiu de $60,56 \mu\text{m}$ ($\frac{74,63+46,48}{2}$) e DP de 14,08 para $23,39 \mu\text{m}$ ($\frac{21,03+25,75}{2}$) e DP de 2,36. O desvio padrão maior na condição de pressão de transferência nível baixo está relacionada à interação com a variável concentração de reagentes. A condição de pressão de transferência em nível alto é mais restritiva e as respostas se aproximam, como pode ser observado na Figura 20 que mostra a variação dos valores de Valores de D_{50} em função da pressão de transferência.

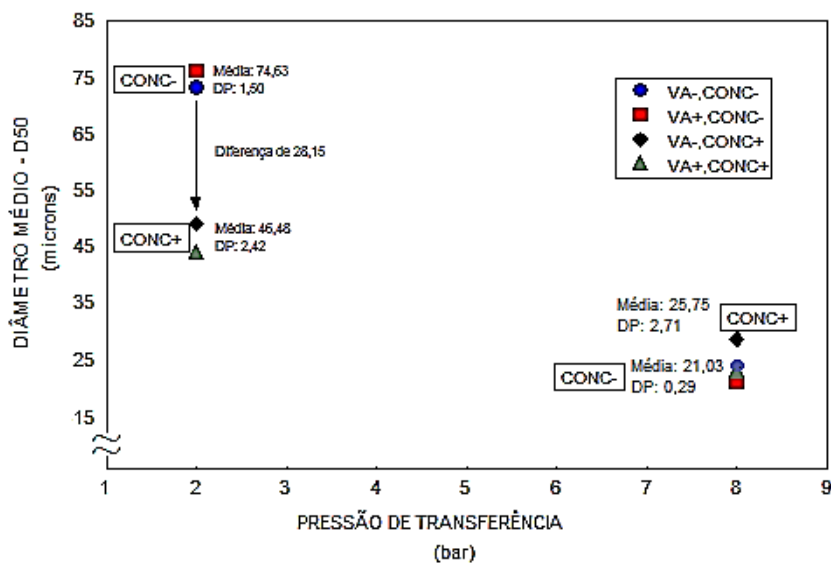


Figura 20: Valores de D_{50} em função da pressão de transferência

A influência das interações entre as variáveis independentes sobre o D_{50} pode ser observada na Figura 21, Superfícies de resposta para D_{50} em função de (a) pressão de transferência e velocidade de agitação, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) velocidade de agitação e concentração de reagentes. Esta interação se torna mais perceptível na condição de pressão nível baixo.

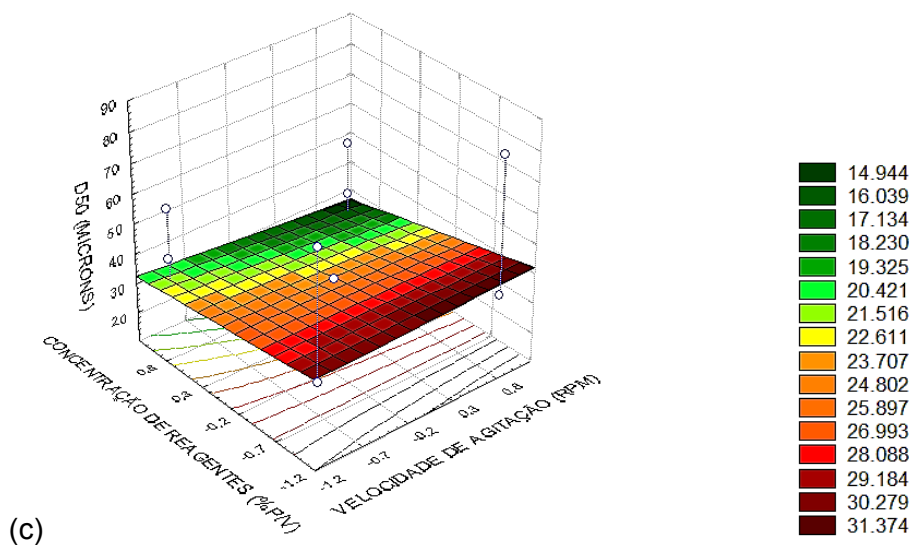
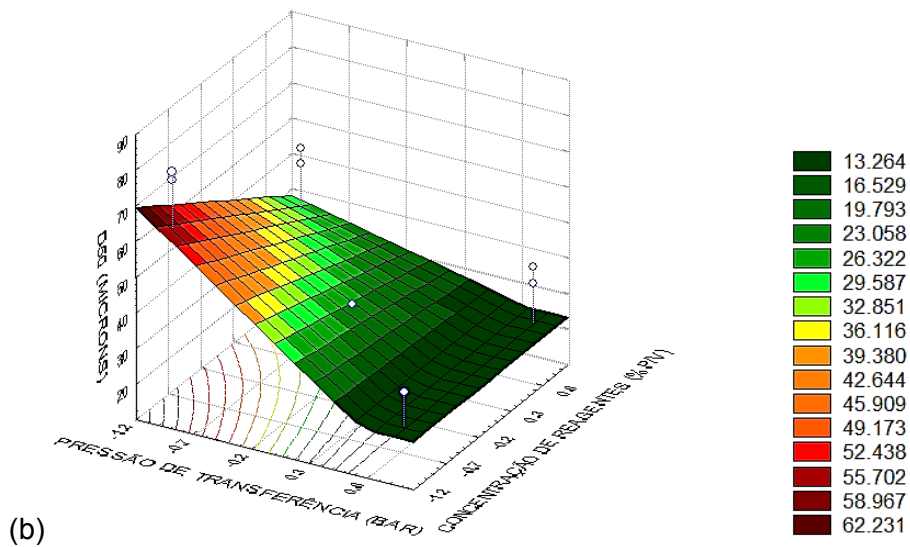
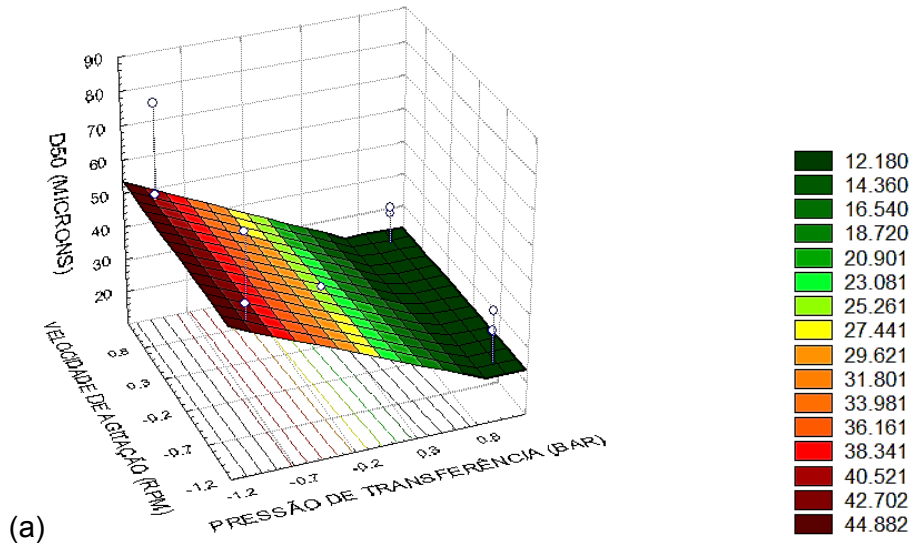


Figura 21: Superfícies de resposta para D_{50} em função de (a) pressão de transferência e velocidade de agitação, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) velocidade de agitação e concentração de reagentes

Ao aumentar de 2 %p/v para 12 %p/v a concentração de reagentes, o D_{50} médio caiu de 47,83 μm ($\frac{74,63+21,03}{2}$) e DP de 26,80 para 36,12 μm ($\frac{46,48+25,75}{2}$) e DP de 10,36, como pode ser observado na Figura 22 que mostra a variação dos valores de D_{50} em função da concentração de MgCl_2 . Uma redução menor que a apresentada pelo aumento da variável pressão de transferência. A alta variação resulta da interação com a pressão de transferência, mais perceptível na concentração de reagentes em nível baixo. A interação com efeito positivo entre as variáveis pressão de transferência e concentração de reagentes pode ser melhor compreendido comparando os valores de D_{50} *versus* pressão de transferência (Fig. 21) e o D_{50} *versus* concentração de MgCl_2 (Fig. 22). Se observa que o aumento da pressão de transferência, na condição de concentração de reagentes em nível baixo, diminui o D_{50} . Também o aumento da concentração de reagentes, na pressão de transferência em nível baixo, leva à diminuição do D_{50} .

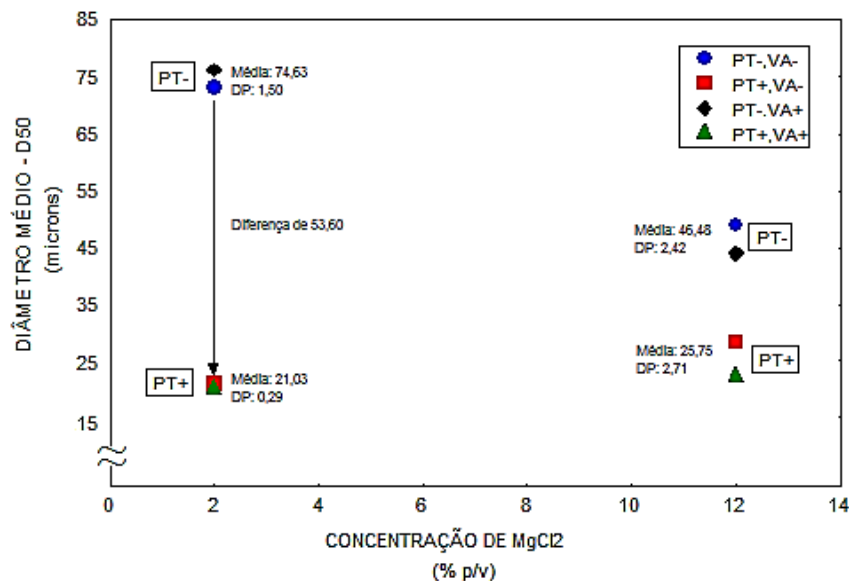


Figura 22: Valores de D_{50} em função da concentração de MgCl_2

A diminuição provocada pelo aumento da pressão de transferência no nível baixo da concentração é maior que o aumento da concentração no nível baixo da pressão de transferência. Na Figura 21 se observa a redução do D_{50} para os dois níveis de pressão de transferência, porém menos acentuado nos níveis altos da concentração de reagentes. Na Figura 22 o aumento da concentração de reagentes apresenta, para uma média geral de diminuição do D_{50} , um aumento pontual do D_{50} para as condições no nível alto de pressão de transferência.

Tal constatação está compatível com o resultado da interação entre estas variáveis, de efeito positivo, onde o efeito da variável pressão de transferência é diminuído por compensação na concentração de reagentes. Possivelmente, o aumento de 2% p/v, correspondendo a 47 g de $MgCl_2$, para 12% p/v, correspondendo a 282 g de $MgCl_2$ atenua o efeito da pressão de transferência por aumento da viscosidade do meio. Com menor efeito que a pressão de transferência, o aumento da concentração de reagentes provoca a diminuição do tamanho médio de partícula na condição de pressão de transferência nível baixo, conforme observado na Figura 22. Resultados anteriores [11,18] para velocidades de transferência foi reportado ser da ordem de 2 m/s a 20 m/s para obtenção de partículas com diâmetro médio de cerca de 50 μm .

A variável independente pressão de transferência de 8 bar, nível alto, possibilitou velocidades máximas de 5,2 m/s na transferência. Nestas condições, o D_{50} médio foi de 23,39 μm e DP de 3,05. A condição de regime turbulento na transferência, número de Reynolds superior a 3.000, não foi atingido no nível baixo ou alto de pressão de transferência. A dispersão da fase fundida de aduto, que ocorre no reator de fusão mediante agitação, não determina o D_{50} final, como indicado na análise de variância da Tabela 9. Estas partículas sofrerão uma dispersão definitiva, com o controle do D_{50} , com a velocidade de transferência, resultado da pressão de transferência aplicada ao reator de fusão. É viável afirmar que a redução do D_{50} seja proporcional ao aumento da pressão de transferência em uma faixa desta pressão. O sistema aduto fundido-óleo pode se tornar instável em pressões de transferência mais elevadas, em regime turbulento com possibilidade de aumento do D_{50} das partículas do suporte por coalescência ou destruição das formas esféricas.

5.2.3 Distribuição dos Tamanhos de Partículas do Suporte – PSD

A Tabela 11, Análise de Variância (ANOVA) dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre o PSD, indicou efeitos significativos para as variáveis independentes pressão de transferência e concentração de reagentes, com alfa de 0,01. A variável velocidade de agitação apresentou um alfa de 0,06, pouco menor que 95% de confiabilidade. As interações entre as variáveis pressão de

transferência e concentração de reagentes, com alfa de 0,04, e a interação entre as variáveis velocidade de agitação e concentração de reagentes, com alfa de 0,04, também foram significativas.

Tabela 11: ANOVA dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a distribuição dos tamanhos de partículas do suporte – PSD

Variáveis e interações	SQ	GDL	MQ	Teste F	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	0,39	1	0,39	192,79	0,01
Velocidade de Agitação (VA)	0,03	1	0,03	16,01	0,06
Concentração de Reagentes (CONC)	0,39	1	0,39	192,79	0,01
PT e VA	0,00	1	0,00	0,15	0,73
PT e CONC	0,04	1	0,04	21,42	0,04
VA e CONC	0,05	1	0,05	22,90	0,04
Resíduo	0,00	2	0,00	-	-
Curvatura	0,03	1	0,03	14,09	0,06

A Tabela 12 apresenta os valores estimados dos parâmetros relativo aos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre o PSD. Há um efeito positivo para todas as variáveis e interações significativas.

Tabela 12: Valores estimados dos parâmetros dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a distribuição dos tamanhos de partículas do suporte – PSD

Variáveis e interações	B-W	DP-B	β	DP- β	t(2)	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	0,22	0,02	0,65	0,05	13,88	0,01
Velocidade de Agitação (VA)	0,06	0,02	0,19	0,05	4,00	0,06
Conc. de Reagentes (CONC)	0,22	0,02	0,64	0,05	13,88	0,01
PT e VA	0,01	0,02	0,02	0,05	0,39	0,73
PT e CONC	0,07	0,02	0,22	0,05	4,63	0,04
VA e CONC	0,08	0,02	0,22	0,05	4,78	0,04
Curvatura	0,13	0,04	0,17	0,05	3,75	0,06

Se verifica que a pressão de transferência, tem parâmetro $t(2)$ de 13,88; concentração de reagentes, com parâmetro $t(2)$ de 13,88; e sua interação com pressão de transferência, com $t(2)$ de 4,63, e a interação velocidade de agitação e concentração de reagentes, com o parâmetro $t(2)$ de 4,78 favorecem o alargamento (aumento) da distribuição dos tamanhos de partículas (PSD) quando aumentam de nível.

A Figura 23 apresenta as curvas de superfície de resposta para PSD em função de (a) velocidade de agitação e concentração de reagentes, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) pressão de transferência e velocidade de agitação, apresenta as interações, duas a duas, entre as variáveis independentes. É possível observar o efeito sinérgico entre as variáveis pressão de transferência e concentração de reagentes e velocidade de agitação e concentração de reagentes pela alteração da declividade apresentada por estas duas superfícies de resposta. A Figura 24, Relação entre D_{50} e PSD, demonstra o efeito da variável independente pressão de transferência na redução do diâmetro e redução do PSD. Com $t(2)$ de $-55,26$ (Tabela 10), seu efeito é negativo para o D_{50} , com diminuição do D_{50} ao aumentar a pressão de transferência de 2 para 8 bar. Com $t(2)$ de 13,88 (Tabela 12), seu efeito é positivo para PSD, com alargamento da distribuição ao aumentar a pressão de transferência. Desta forma, se observa que os diâmetros maiores dos tamanhos de partículas, obtidas com pressões em nível baixo, apresentam uma distribuição mais estreita, um PSD menor. Esta distribuição tende a se alargar, aumentar o PSD, com o aumento da pressão de transferência e diminuição do tamanho médio de partícula.

Catalisadores comerciais utilizados na produção de polipropileno, com processo de polimerização em monômero líquido, apresentam PSD entre 0,80 e 1,00. O menor valor obtido nos experimentos, correspondendo à distribuição mais estreita, foi 1,38. Os suportes catalíticos obtidos no experimento não foram submetidos a qualquer tipo de peneiramento para remoção de frações. São desconhecidos os resultados de PSD dos suportes comerciais e se é aplicado um processo de remoção de frações nos catalisadores comerciais. O valor médio de PSD foi de 1,53 com DP de 0,15 para as condições de concentração de reagentes no nível baixo. Para a faixa de pressão de transferência estudada houve um alargamento do PSD com o aumento da pressão de transferência.

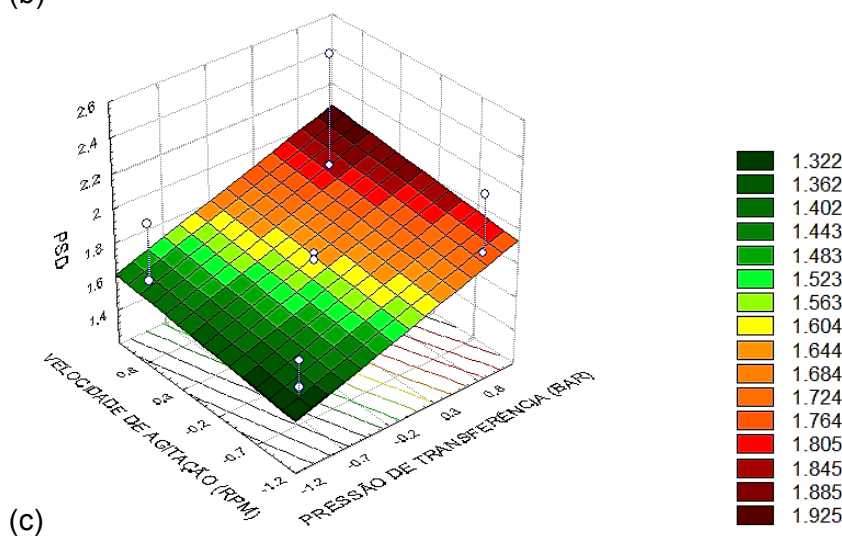
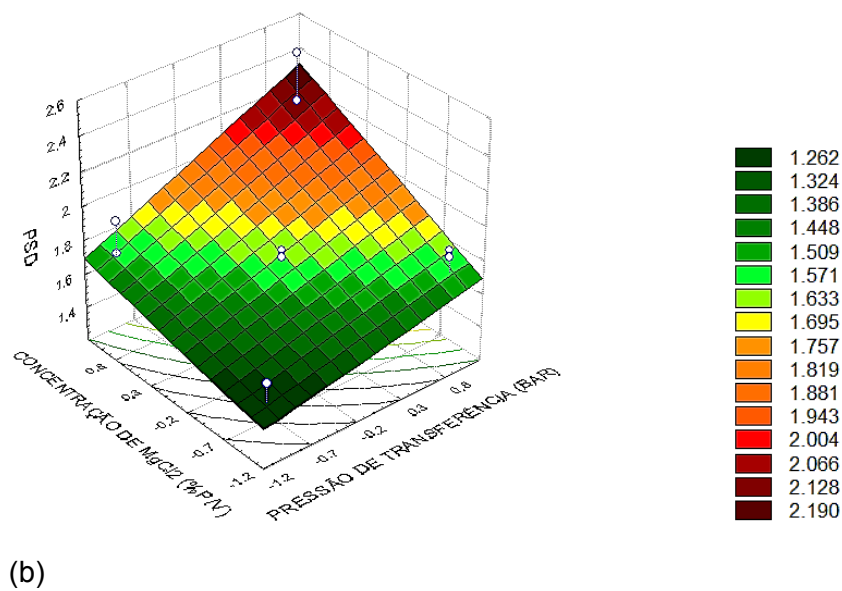
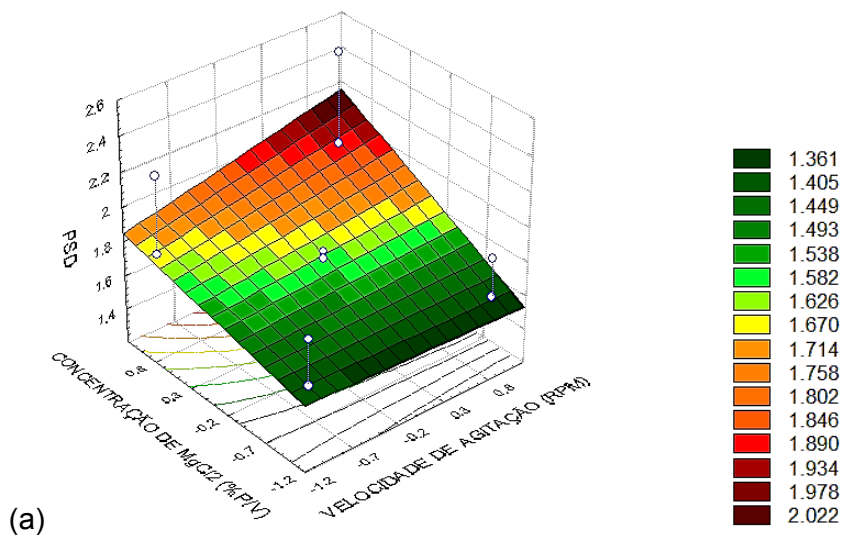


Figura 23: Superfícies de resposta para PSD em função de (a) velocidade de agitação e concentração de reagentes, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) pressão de transferência e velocidade de agitação

Este aumento da pressão de transferência não causou um fluxo que passasse ou se encontrasse em regime turbulento, caracterizado por um número de Reynolds superior a 3.000. Ao aumentar a pressão de transferência de 2 bar, com PSD médio de 1,53 ($\frac{1,38+1,38+1,56+1,79}{4}$) e DP de 0,17, para 8 bar, aumentou a média de PSD para 1,97 ($\frac{1,70+1,65+2,10+2,43}{4}$) com DP de 0,32, com prejuízo da qualidade da distribuição de tamanho de partículas.

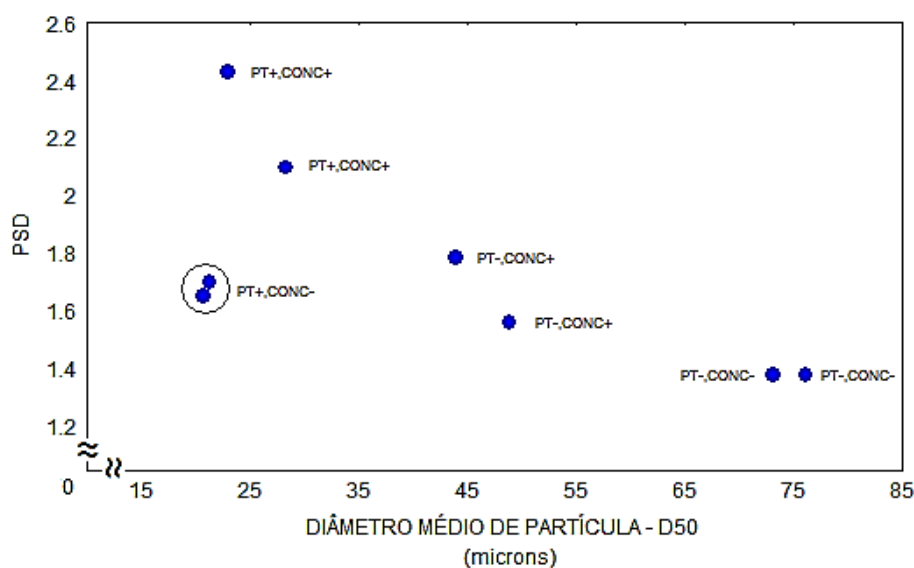
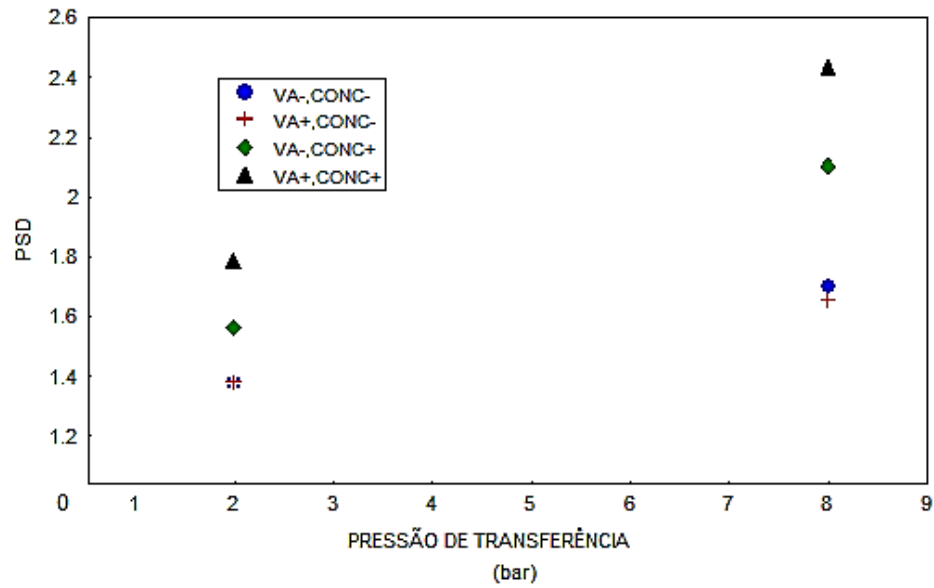
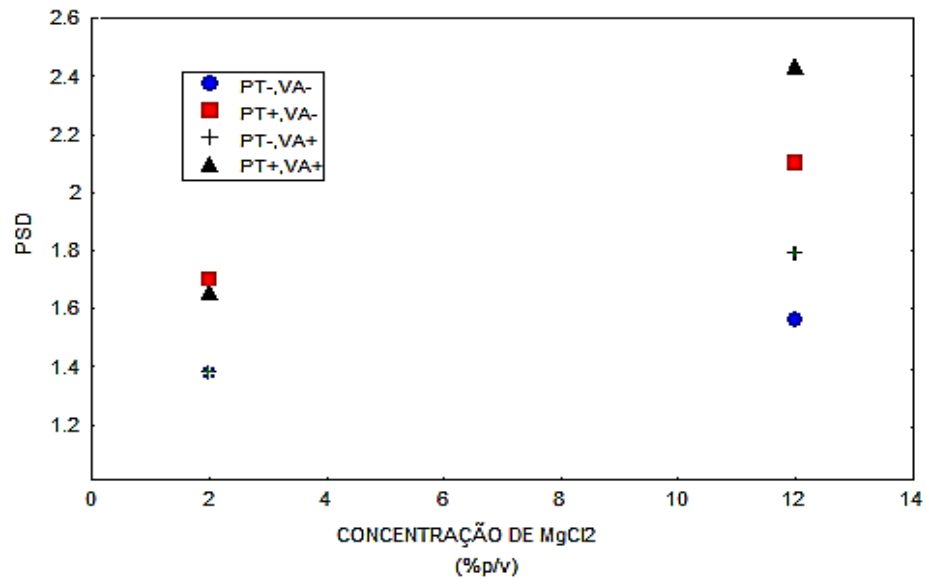


Figura 24: Relação entre D₅₀ e PSD

É possível atribuir este alargamento do PSD a uma instabilidade do sistema aduto fundido-óleo. Tubo de transferência com diâmetro/comprimento inadequado, homogeneização insuficiente no reator de fusão e vaso de *quenching* e tipo de pás de agitação impróprios são possíveis fontes de instabilidade e podem viabilizar tal comportamento. Os efeitos sobre o PSD das variáveis independentes significativas concentração de reagentes e pressão de transferência estão apresentados na Figura 25 (a) e (b). Os aumentos da pressão de transferência e concentração de MgCl₂ levam ao alargamento do PSD. Se observa que a ordem quanto à distribuição de PSD se mantém nos níveis alto e baixo, com pequenas alterações na seqüência. As figuras demonstram claramente o efeito de cada variável independente e suas interações. Dentro de cada nível é possível observar que a outra variável significativa, em seu nível alto, apresenta o PSD mais largo.



(a)



(b)

Figura 25: Variação da PSD com pressão de transferência (a) [MgCl₂] (b)

5.2.4 Densidade aparente compactada do suporte

A densidade aparente compactada (DAC) não apresentou um conjunto de resultados suscetível as variáveis independentes. Tabela 13 apresenta a análise de variância dos resultados e baixos índices de confiabilidade. A concentração de reagentes teve maior efeito com confiabilidade maior e da ordem de 92,4%. O aumento da concentração teve efeito negativo com queda da DAC média de 0,65

$\text{g/cm}^3 \left(\frac{0,61+0,67+0,68+0,63}{4} \right)$ e DP de 0,03 para DAC média de $0,58 \text{ g/cm}^3 \left(\frac{0,59+0,54+0,66+0,54}{4} \right)$ e DP de 0,05.

Tabela 13: Análise de Variância (ANOVA) dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a densidade aparente compactada – DAC

Variáveis e interações	SQ	GDL	MQ	Teste F	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	zero	1	zero	4,41	0,17
Velocidade de Agitação (VA)	zero	1	zero	1,72	0,32
Concentração de Reagentes (CONC)	zero	1	0,01	11,66	0,08
PT e VA	zero	1	zero	5,59	0,14
PT e CONC	zero	1	zero	5,59	0,14
VA e CONC	zero	1	zero	0,28	0,65
Resíduo	zero	2	zero	-	-
Curvatura	zero	1	zero	0,88	0,45

É possível afirmar que não houve evidência de significância estatística das variáveis independentes escolhidas para que determinem efeito sobre o comportamento da densidade aparente compactada. As estimativas de parâmetros dos efeitos das variáveis e suas interações estão apresentadas na Tabela 14. A relação de diâmetro de partícula (D_{50}) e distribuição de tamanho de partículas (PSD) com a densidade aparente não demonstrou um conjunto de resultados que possibilitasse uma conclusão a partir dos experimentos executados.

Tabela 14: Estimativa de Parâmetros dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a DAC

Variáveis e interações	B-W	DP-B	β	DP- β	t(2)	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	-0,02	0,01	-0,37	0,18	-2,10	0,17
Velocidade de Agitação (VA)	0,01	0,01	0,23	0,18	1,31	0,32
Conc. de Reagentes (CONC)	-0,03	0,01	-0,60	0,18	-3,41	0,08
PT e VA	-0,02	0,01	-0,42	0,18	-2,36	0,14
PT e CONC	-0,02	0,01	-0,42	0,18	-2,36	0,14
VA e CONC	0,01	0,01	0,09	0,18	0,53	0,65
Curvatura	0,02	0,02	0,18	0,18	0,94	0,45

Tal afirmação pode ser constatada na Figura 26, Relação D_{50} e PSD *versus* densidade aparente compactada, com a distribuição aleatória dos diâmetros médios, em acordo com a falta de significância estatística das variáveis escolhidas para estudo.

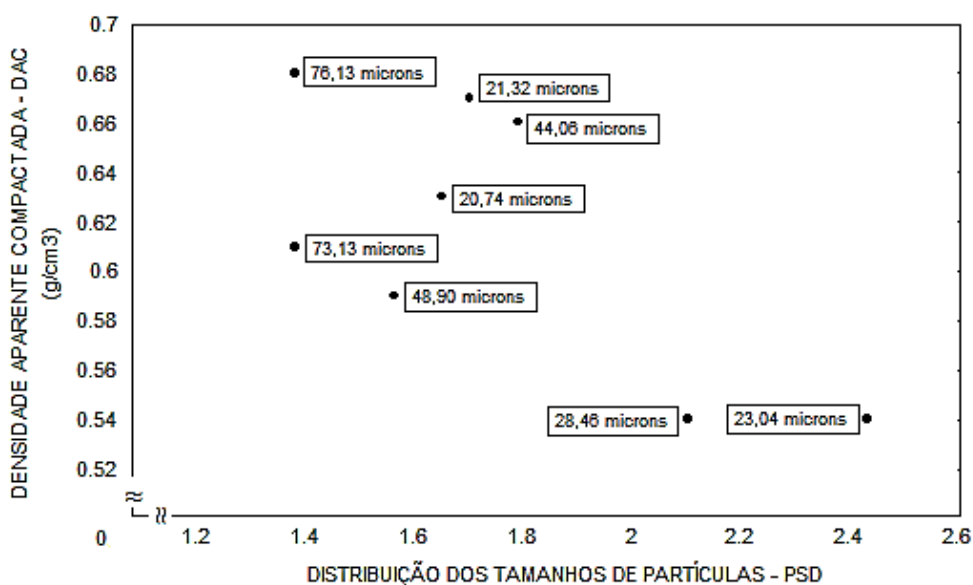


Figura 26: Relação entre D_{50} e PSD *versus* DAC

5.2.5 Morfologia do suporte

A avaliação da morfologia (nota) varia de ruim a boa na seguinte conceituação: Qualidade de morfologia ruim (1) – poucas esferas formadas, formas não esféricas em quantidade dominante; Qualidade de morfologia razoável (2) – formas esféricas em quantidade razoável, poucas formas não esféricas; Qualidade de morfologia boa (3) – dominância da presença de formas esféricas, praticamente não existem formas que não sejam esféricas. A Análise de Variância dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a morfologia do suporte pode ser observada na Tabela 15.

A análise de variância indicou efeitos significativos para as variáveis independentes pressão de transferência e velocidade de agitação, com alfa zero. A interação das variáveis pressão de transferência e velocidade de agitação também foi significativa. O efeito da variável pressão de transferência foi positivo, com parâmetro $t(2)^*$ de 9,85 e o da variável velocidade de agitação apresentou um efeito

negativo, com parâmetro $t(2)^*$ de $-3,29$, como pode ser observado na Tabela 16 de estimativa de parâmetros.

Tabela 15: Análise de Variância (ANOVA) dos efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre a morfologia do suporte

Variáveis e interações	SQ	GDL	MQ	Teste F*	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	4,50	1	4,50	9,70	zero
Velocidade de Agitação (VA)	0,50	1	0,50	1,08	zero
Concentração de Reagentes (CONC)	zero	1	zero	-	1,00
PT e VA	0,50	1	0,50	1,08	zero
PT e CONC	zero	1	zero	-	1,00
VA e CONC	zero	1	zero	-	1,00
Resíduo	zero	2	zero	-	-
Curvatura	0,10	1	0,10	0,22	zero

(*): $\times 10^{15}$

Tabela 16: Estimativa de Parâmetros dos efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre a morfologia do suporte

Variáveis e interações	B-W	DP-B	β	DP- β	$t(2)^*$	Alfa
Pressão de Transferência (PT)	0,75	zero	0,90	zero	9,85	zero
Velocidade de Agitação (VA)	-0,25	zero	-0,30	zero	-3,28	zero
Conc. de Reagentes (CONC)	zero	zero	zero	zero	Zero	1,00
PT e VA	-0,25	zero	-0,30	zero	-3,28	zero
PT e CONC	zero	zero	zero	zero	Zero	1,00
VA e CONC	zero	zero	zero	zero	Zero	1,00
Curvatura	-0,25	zero	-0,13	zero	-1,47	zero

(*): $\times 10^7$

Com o aumento da pressão de transferência de 2 para 8 bar houve melhoria da qualidade de morfologia, que passou de média $1,0 \left(\frac{1+1+1+1}{4}\right)$ e DP de zero para média $2,5 \left(\frac{2+2+3+3}{4}\right)$ e DP de 0,5. A Figura 27 apresenta o efeito da pressão de transferência sobre a morfologia. A melhoria da morfologia está associada ao aumento da pressão de transferência e é independente do nível de concentração. O

aumento da pressão no reator de fusão aumenta a velocidade de transferência, o que possibilita manter a forma esférica das partículas, sem coalescência ou interações significativas com as paredes do tubo de transferência que tendem a formar partículas de formas alongadas. Contudo, o regime de transferência não foi turbulento.

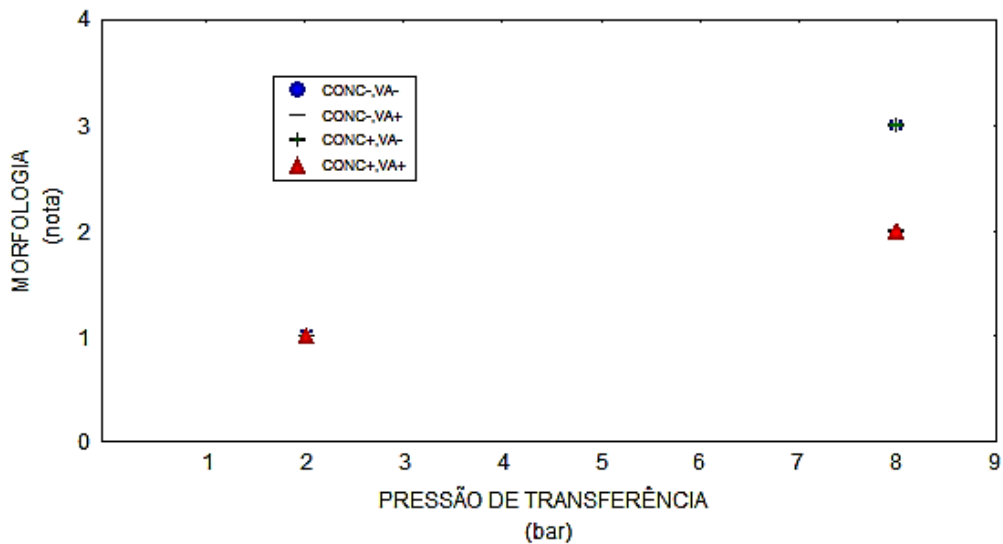


Figura 27: Efeito do aumento da pressão de transferência sobre a morfologia

A Velocidade de Agitação e a interação entre as variáveis Pressão de Transferência e Velocidade de Agitação apresentaram efeitos negativos. A degradação da morfologia com o aumento da velocidade de agitação está apresentada na Figura 28.

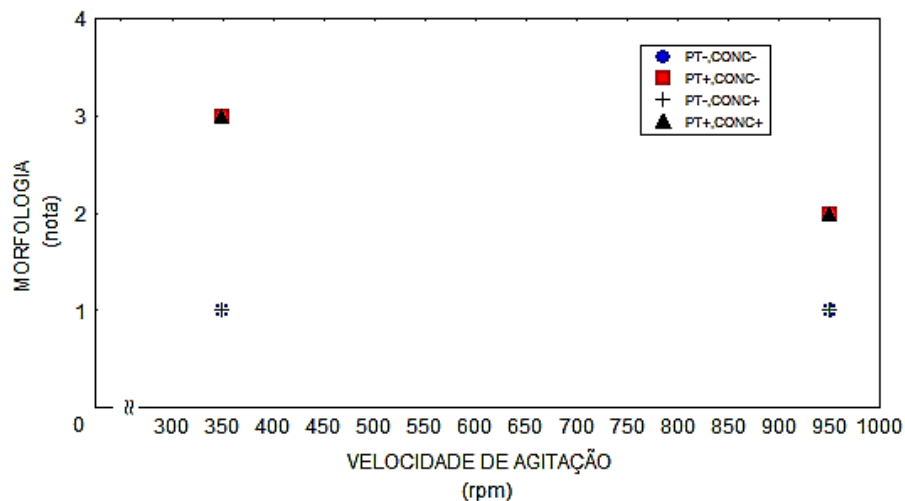


Figura 28: Efeito do aumento da velocidade de agitação sobre a morfologia

Ocorreu uma degradação da morfologia, com média 2,0 ($\frac{1+1+3+3}{4}$) e DP de 1,0 para média 1,5 ($\frac{1+1+2+2}{4}$) e DP de 0,5 com o aumento da velocidade de agitação de 350 para 950 rpm no reator de fusão. Contudo, tal variação se encontra dentro do erro experimental, dificultando a avaliação desta variável.

A velocidade de agitação no reator de fusão é etapa inicial de controle de D_{50} , PSD ou morfologia, pois determina a dispersão inicial das gotículas do aduto fundido. Entretanto, em condições não otimizadas como tipo de pá de agitação inadequada ou homogeneização insuficiente da suspensão é possível que ocorra um distúrbio do sistema aduto fundido-óleo e que tal situação produza uma degradação da morfologia.

A Figura 29 mostra a relação entre D_{50} e morfologia. Se observa que 100% das melhores avaliações (notas 2 e 3) de morfologia foram atribuídas a partículas com diâmetro abaixo de 29 microns. Destas, 83% agrupadas em torno de 22,8 microns, com DP de 1,54. A variável independente pressão de transferência, significativa para D_{50} e para morfologia, apresenta efeitos opostos sobre cada uma das variáveis dependentes. Desta forma, se observa que o aumento do diâmetro médio está em oposição ao aumento da nota de morfologia. As partículas de menor diâmetro apresentam as melhores avaliações de morfologia.

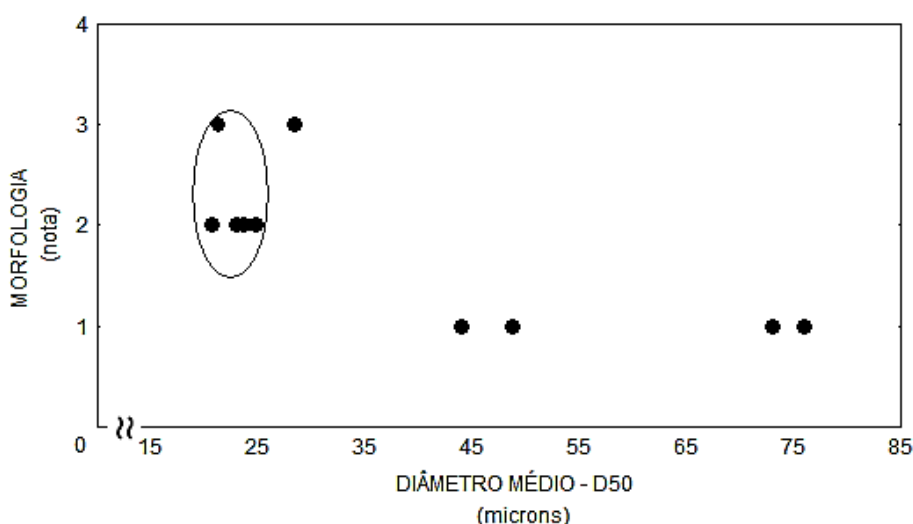


Figura 29: Relação entre D_{50} e Morfologia

A Figura 30 apresenta as interações entre as variáveis independentes e se verifica o efeito significativo entre as variáveis pressão de transferência e velocidade

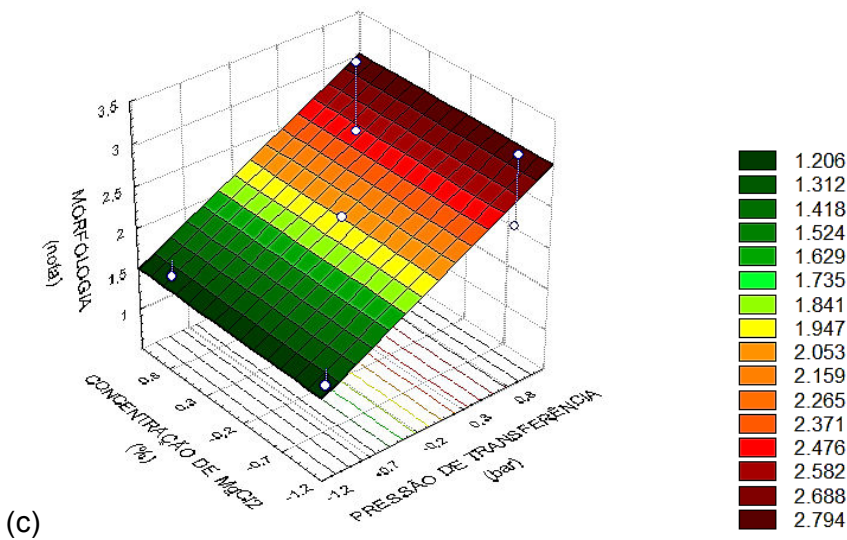
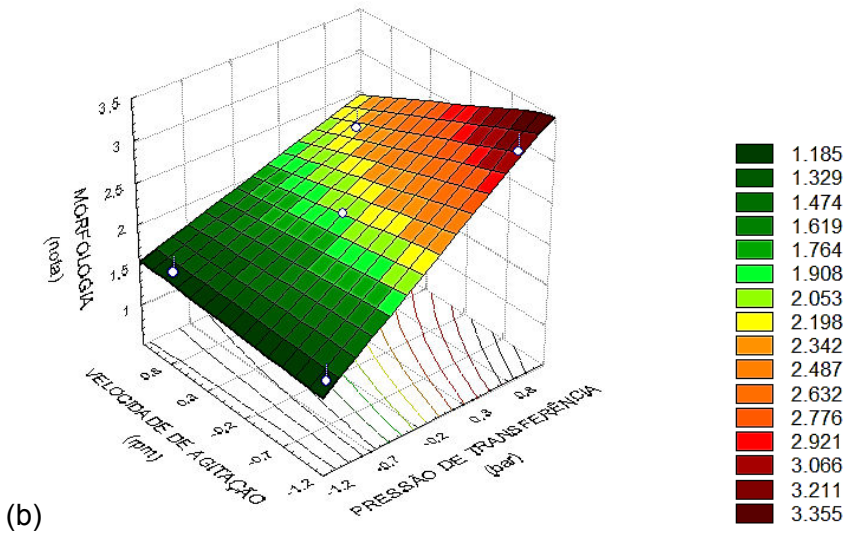
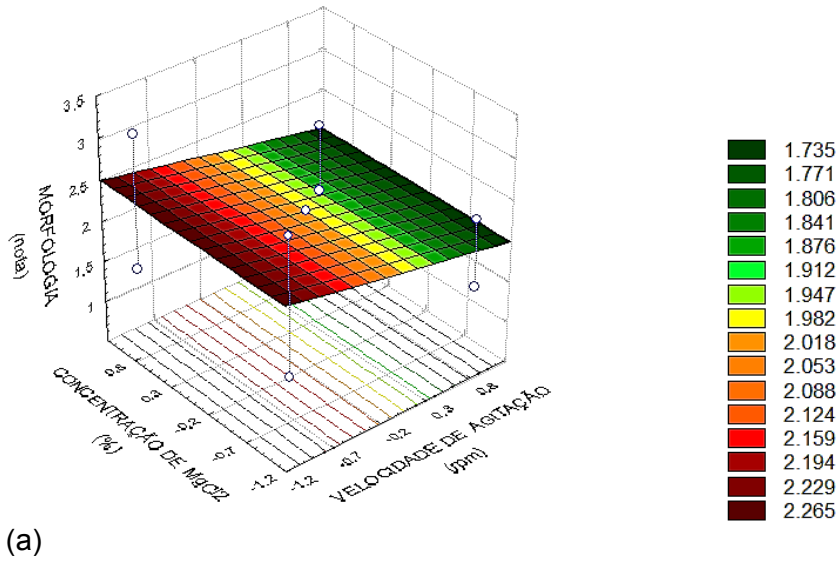


Figura 30: Superfícies de resposta para morfologia em função de (a) pressão de transferência e velocidade de agitação, (b) pressão de transferência e concentração de reagentes e (c) velocidade de agitação e concentração de reagentes

de agitação. A condição ótima para morfologia necessita uma pressão alta de transferência e baixa velocidade de agitação no reator de fusão. Esta mudança de declividade na superfície de resposta deste gráfico é resultado da interação, de efeito negativo, entre as variáveis pressão de transferência e velocidade de agitação.

5.3 Avaliação do catalisador

5.3.1 Teor de Titânio no Catalisador

Os catalisadores preparados com os suportes com morfologia controlada apresentaram teores de titânio que variaram entre 4,4% e 5,5% (p/p). A Figura 31 apresenta o percentual de titânio em função do teor de etanol no suporte. Se observa há uma tendência de aumento do teor de Ti no catalisador com o aumento do percentual de álcool no suporte.

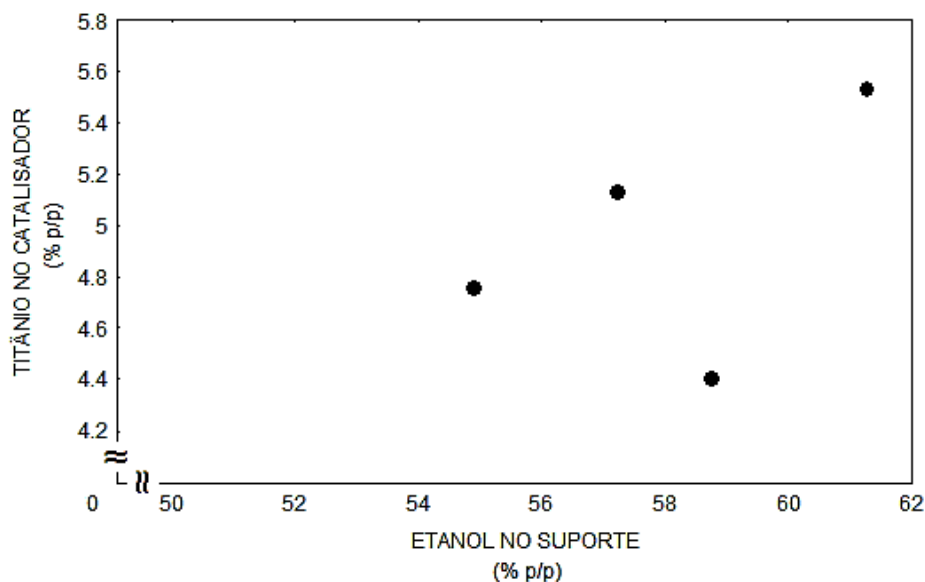


Figura 31: Relação entre teor de etanol no suporte e teor de titânio no catalisador deste suporte.

Se observa uma substituição do álcool presente na estrutura do suporte pelo titânio. Contudo, esta substituição não é integral. Em 100 g de suporte, a composição média de etanol correspondeu a 1,26 mol (58,09 % p/p). O catalisador apresentou 0,10 mol (4,96% p/p) médio de titânio para cada 100 g. Na etapa de

preparação do catalisador, o doador de elétrons interno se fixa nas faces insaturadas do suporte, preferencialmente nas mais ácidas. A etapa de ativação do suporte, neste trabalho, é executada pela adição de um álcool e pela formação do aduto em um processo de desordenamento cristalográfico. Um maior teor de álcool aumenta este desordenamento e torna maior a exposição de faces insaturadas do suporte. O aumento do teor de titânio, principalmente nas faces menos ácidas, será resultado de teor inicial de álcool e de uma competição com o doador de elétrons que também se fixa nestas faces.

5.3.2 Desempenho dos Catalisadores na Polimerização de Propileno

Os catalisadores foram polimerizados em sistema catalítico com co-catalisador, sendo utilizado o trietilalumínio, e um doador de elétrons externo, adicionado por ocasião da polimerização, sendo utilizado um alcóxi-silano. O controle de peso molecular na reação foi realizado pela adição de hidrogênio. Os catalisadores apresentaram atividades que variaram entre 35,7 e 46,9 KgPP/gcat. O índice de fluidez do polipropileno obtido variou entre 2,5 e 7,8 g/10 min e o índice de isotaticidade médio foi de 97,6 % e DP de 0,3. Estes resultados foram semelhantes aos de catalisadores comerciais submetidos às mesmas condições padrões de polimerização de propileno e confirmam como corretas e bem aplicadas as técnicas de preparação destes suportes e os catalisadores que utilizaram estes suportes. A Figura 32 apresenta a variação da produtividade na obtenção de polipropileno em função do teor de etanol no suporte. Os valores de 40 ± 5 KgPP/gcat para polimerização padrão de propileno com os catalisadores não permite afirmar que os resultados apresentados na são diferentes entre si.

A variação do teor de álcool no suporte não pode ser associada a uma variação decorrente na polimerização, pois esta se encontra dentro do limite do erro. O valor de 47 KgPP/gcat está acima do limite, mas com incerteza alta por não ter sido replicado.

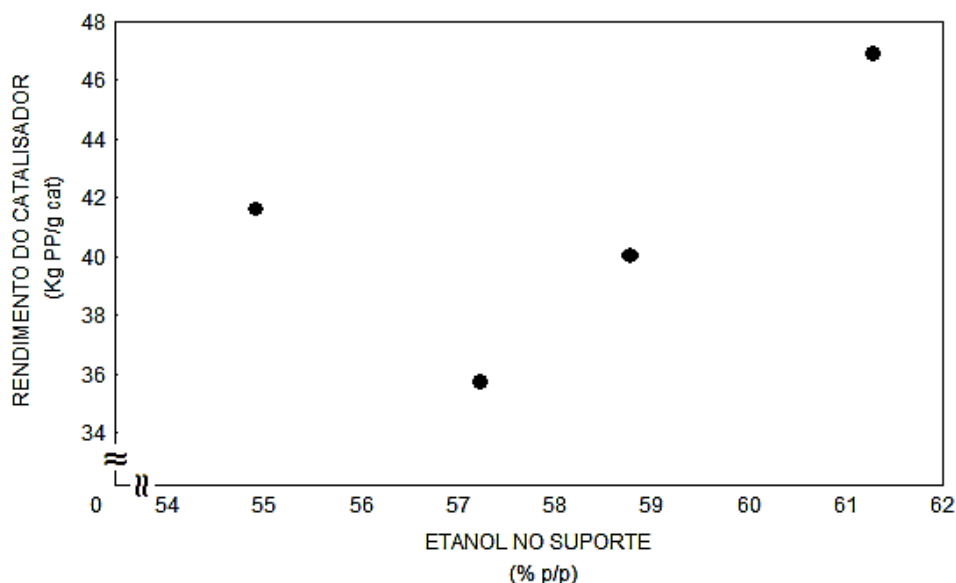


Figura 32: Teor de etanol no suporte e rendimento do catalisador.

5.3.3 Morfologia do polímero

A classificação granulométrica [128] aplicada aos polímeros obtidos em bancada prevê um valor máximo de 0,5% (p/p) para a peneira 200, com abertura de 0,075 milímetros para que o comportamento em planta industrial seja o desejado. Todos os polímeros obtidos com os catalisadores dos suportes deste trabalho apresentaram valores de finos superiores a 0,5%, não adequados para teste em planta industrial.

A morfologia foi avaliada na mesma abordagem dos suportes onde a avaliação da morfologia é comparativa e varia de ruim a boa na seguinte conceituação: Qualidade de morfologia (1) – poucas esferas formadas, formas não esféricas em quantidade dominante; Qualidade de morfologia (2) – formas esféricas em quantidade razoável, poucas formas não esféricas; Qualidade de morfologia (3) – dominância da presença de formas esféricas, praticamente não existem formas que não sejam esféricas. Todos os polímeros obtidos apresentaram avaliação 1 para morfologia.

Os catalisadores foram submetidos a condições padrões de polimerização, incluindo a etapa de pré-polimerização, polimerização realizada a baixa temperatura e em baixa concentração de monômero para preservação de morfologia por redução do estresse de crescimento da partícula. Contudo, as partículas de catalisador,

originalmente esféricas, não apresentaram robustez mecânica suficiente para reproduzir no polímero a forma original. Ocorreu fragmentação e geração de pó e partículas quebradas, com poucas esferas reminiscentes para as condições de polimerização e pré-polimerização testadas.

Não foram testadas modificações nas condições de pré-polimerização ou outras formas de pré-polimerização. As partículas do suporte não sofreram qualquer espécie de tratamento posterior ao *quenching*, à etapa de solidificação, que objetivasse um reforço de resistência mecânica.

O tratamento posterior se limitou à remoção de óleo e solventes utilizados na lavagem deste suporte. Uma compreensão maior desta etapa é fundamental para seu controle e otimização.

5.4. Considerações Finais

A Tabela 17 apresenta o resumo dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas das variáveis dependentes estudadas: densidade aparente compactada (DAC), qualidade de morfologia (MORFOLOGIA), incorporação de álcool (EtOH), diâmetro médio do tamanho de partículas (D_{50}) e distribuição dos tamanhos de partículas (PSD).

Tabela 17: Efeito das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes estudadas

Variáveis	DAC	MORFOLOGIA	EtOH	D_{50}	PSD
(↑)Pressão de Transferência (PT)	⊙	↑↑↑	⊙	↓↓↓	↑
(↑)Velocidade de Agitação (VA)	⊙	↓	⊙	⊙	⊙
(↑)Conc. de Reagentes (CONC)	↑	⊙	↑↑	↓	↑

(↑↑↑/↓↓↓) Efeito forte (+/-); grande variação na resposta da variável dependente (↑↑/↓↓) Efeito médio (+/-); variação significativa na resposta da variável dependente (↑/↓) Efeito pequeno (+/-) sobre a resposta da variável dependente (⊙) Efeito nulo sobre a resposta da variável dependente

6 CONCLUSÕES

Os suportes de dicloreto de magnésio alcoolado apresentaram variações decorrentes das variações nos níveis das variáveis independentes (concentração de reagente, velocidade de agitação, pressão de transferência). As variáveis dependentes avaliadas foram o teor de incorporação de etanol, tamanho médio e distribuição dos tamanhos de partículas e morfologia do suporte. A variável independente pressão de transferência foi a com maior efeito no processo de transferência turbulenta e, portanto, maior efeito no diâmetro médio de partículas e morfologia do suporte. Um aumento na pressão de transferência causa uma diminuição do tamanho médio da partícula e deteriorização da morfologia. A pressão de transferência deve ser tal que não penalize a qualidade da morfologia da partícula.

A variável independente concentração de reagentes foi determinante no teor de álcool incorporado, e não apresentou efeito significativo na morfologia do suporte. A variável independente velocidade de agitação apresentou efeito significativo somente na morfologia do suporte, sendo menos significativa que a pressão de transferência. A velocidade de agitação não tem significância no processo de transferência turbulenta, e sim na emulsão do aduto fundido. A variável dependente densidade aparente compactada não apresentou um conjunto de respostas com significância.

As partículas de catalisador não apresentaram estabilidade morfológica na polimerização de propileno e geraram partículas finas, ainda que submetidos a reação de pré-polimerização na reação. Os valores de atividade catalítica e índice de isotaticidade foram valores típicos e iguais aos previstos com catalisadores comerciais, sendo respectivamente 41 KgPP/gcat e 97,8%.

O uso de projeto de experimentos reduziu o número de experimentos e permitiu melhor correlação entre os resultados das variáveis independentes e suas interações.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As variáveis estudadas neste trabalho não apresentaram respostas significativas sobre a densidade aparente compactada (DAC). Sendo esta uma variável operacionalmente importante, a mesma poderia ser avaliada através de um planejamento de experimento utilizando-se outras variáveis independentes.

Outros níveis de valores alto e baixo poderão ser estudados para as variáveis deste trabalho. Para tal, também é possível a aplicação de um planejamento experimental inicial para avaliação preliminar dos níveis das variáveis. Os futuros experimentos devem ser replicados para reduzir o erro experimental.

Outros estudos ou projetos de pesquisa poderão ser realizados a partir de outras variáveis independentes para se avaliar o efeito e controle destas sobre a qualidade e estabilidade morfológica do suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAZAVI, A. Metallocene catalyst technology and environment. **ESCPE-Lyon**, Villeurbanne, France : s.n., 12 èmes Entretiens Jaques Cartier: Clean processes and environment: The catalytic solution, 8 de Dezembro de 1999.
2. POTTER, D. J. B.; TATTUM, L. Polypropilene - the boom continues. **Chemical Week Supplement**. Polypropilene Annual Review, pp. 4-11, 30 de Setembro de 1998.
3. FOXELY, D. Innovation in the gas phase, **Chemistry and Industry**, pp. 305-308, 20 de April de 1998.
4. BOOR, J. J. **Ziegler-Natta catalysts and polymerization**. New York : Academic Press, pp. 112-115, 1979.
5. ALBIZZATI, E.; GIANNINI, U.; COLLINA, G.; NORISTI, L.; RESCONI, L. Catalysts and Polymerizations. [A. do livro] E. P. MOORE. **Polypropilene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications**. Munich : Hanser Publisher, pp. 11-111, 1996.
6. GALLI, P. Amherst, Massachusetts, USA : s.n., **28th IUPAC Macromolecular Symposium**, July, 12-16, 1982.
7. HUTCHINSON, R. A.; CHEN, C. M.; RAY, W. H. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 44, pp. 1389-1414, 1992.
8. LAWRENCE, R. L.; CHIOVETA, M. G. Heat and mass transfer during olefins polymerization from the gas phase. [A. do livro] REICHERT, K. H. and GEISLER, W. **Polymer reaction engineering: influence of reaction engineering on polymer properties**. 73. Munich : Hansers, 1983.
9. BÖHM, L. L.; BILDA, D.; BREUERS, W.; ENDERLE, H. F.; LECHT, R. The microreactor Model-Guideline for PE- HD Process and Product Development. [A. do livro] G. FINK et al. **Ziegler Catalysts**. Munich : Springer-Verlag, 1995.
10. KASHIWA, N. Process for polymerization or copolymerization of olefin and catalysts compositions used therefor. **US 4.469.648 Patente Mitsui Petrochemical Industries Ltd**, 1976

11. FERRARIS, M.; ROSATI, F. Process for preparing spheroidally shaped products solid at room temperature. **US 4.469.648, Patente Montedison S.p.A**, 1982.
12. ALBIZZATI, E.; NORISTI, L.; MORINI, G.; GIANNINI, U.; BARINO, L.; BARBÈ, P. C.; SCORDAMAGLIA, R. Componente sólido de catalisador para polimerização de olefinas. **PI 8904952, Patente Himont Incorporated USA**, 1989.
13. GOVONI, G.; SACCHETTI, M.; CIARROCCHI, A. Crystalline polypropylene polymers and copolymers in the form of spherical particles at high porosity. **US 5.236.962 , Patente Himont Incorporated USA**, 1992.
14. SACCHETTI, M.; GOVONI, G.; FAIT, A. Magnesium dischloride-alcohol adducts and catalyst components obtained therefrom. **US 6.127.304, Patente Montell Technology Company Bv, Netherlands**, 1998.
15. MARTIN, J. L. Process to make small, discrete, spherical adducts. **US 5.500.396, Patente Phillips Petroleum Company, USA**, 1995.
16. GAROFF, T.; LEINONEN, T.; ALA-HUIKKU, S. Catalyst component comprising magnesium, titanium, a halogen and a electron donor, its preparation and use. **EP 0 926 165 B1, Patente Borealis A/S, DK**, 1998.
17. SACCHETTI, M.; BRITA, D. Catalyst components for the polymerizations of olefins and catalysts therefrom obtained. **US 6.627.710 B1, Patente Basell Polyolefine GmbH, DE**, 2000.
18. ARLETTI, A.; FAIT, A. Process for the preparation of a spherical support comprising a Mg halide. **WO 02051544 A1, Patente Basell Poliolefine Italia S.P.A.**, 2001.
19. COLLINA, G.; BRITA, D. Ziegler-Natta catalyst for the polymerization of olefins, **WO 03055921 A, Patente Basell Poliolefine Italia S.P.A.**, 2002
20. GALLI, P.; BARBÈ, P.; GUIDETTI, G.; ZANNETTI, R.; MARTORANA, A.; MARIGO, A.; BERGOZZA, M.; FICHERA, A. The activation of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: a structural investigation. **European Polymer Journal**, Vol. 19, pp. 19-24, 1983.
21. CHOI, J. H.; CHUNG, J. S.; SHIN, H. W.; SONG, I. K.; LEE, W. Y. The effect of alcohol treatment in the preparation of MgCl₂ support by a recrystallization method on

the catalytic activity and isotactic index for propylene polymerization. **European Polymer Journal**, Vol. 32 No 4, pp. 405-410, 1996.

22. FORTE, M. C.; COUTINHO, F. M. B. Highly active magnesium chloride supported Ziegler-Natta catalysts with controlled morphology. **European Polymer Journal**, Vol. 32 No 2, pp. 223-231, 1996.

23. FORTE, M. C.; COUTINHO, F. M. B. The influence of catalyst system and polymerization conditions on polypropylene properties. **European Polymer Journal**, Vol. 32 No 5, pp. 605-611, 1996.

24. CHADWICK, J. C.; MORINI, G.; BALBONTIN, G.; BUSICO, V.; TALARICO, G.; SUDMEIJER, O. Advances in propene polymerization using magnesium chloride-supported catalysts. **American Chemical Society**, Vol. 749 Olefin Polymerization, pp. 50-65, 2000,.

25. GUIDETTI, G.; ZANNETTI, R.; AJÒ, D.; MARIGO, A.; VIDALI, M. A. cristallographic study of disorder in titanium trichloride, a component of Ziegler-Natta catalyst for stereospecific polymerization. **European Polymer Journal**, Vol. 16 No 10, pp. 1007-1015, 1980.

26. KEIL, T. Surface heterogeneity of Ziegler-Natta catalysts, NIT, **Numazu College of Technology**, Vol. 19, pp. 1-4, 1985.

27. BURKHARDT, T. J.; LANGER, A. W.; BARIST, D.; FUNK, W. G.; GAYDOS, T. The chemistry of $MgCl_2/ROH/TiCl_4$ /Ethyl benzoate supported catalysts for polypropylene. [A. do livro] R. P. QUIRK et al. **Transition Metal Catalysed Polymerizations**. s.l. : Cambridge University Press, Vol. 89, 1988.

28. ALBIZZATI, E.; GIANNINI, U.; MORINI, G.; GALIMBERTI, M.; BARINO, L.; SCORDAMAGLIA, R. Recent advances in polypropylene polymerization with $MgCl_2$ supported catalysts. s.l. : Wiley-VCH Verlag, **Macromolecular Symposia**, Vol. 89, pp. 73-89, 1995.

29. CHU, K-J.; CHANG, H-S.; IHM, S-K. Effects of dyethyl aluminum chloride (DEAC) addition to the catalysts prepared by reduction of $TiCl_4$ with $EtMgCl$ on ethylene-propylene copolymerization. **European Polymer Journal**, Vol. 30 No 12, pp. 1467-1472, 1994.

30. ZACCA, J. J.; DEBLING, J. A.; RAY, W. H. Reactor residence time distribution effects on the multistage polymerization of olefins - I. Basic principles and illustrative examples, polypropilene. **Chemical Engineering Science**, Vol. 51 No 21, pp. 4859-4886, 1996.
31. 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**, Vol. 56, pp. 3931-3949, 2001.
32. BUKATOV, G. D.; ZAKHAROV, V. A. Effect of donors on the number and propagation rate constants for stereospecific and nonstereospecific centers at propylene polymerizations with supported Ziegler-Natta catalysts. [A. do livro] M. TERANO & T. SHIONO. **Future technology for polyolefin and olefin polymerization catalysis**. Tokyo : Technology and Education Publishers, pp. 79-84, 2002.
33. SHIMIZU, F.; PATER, J. T. M.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; WEICKERT, G. Kinetic study a highly active MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst in liquid pool propylene II. The influence of alkyl aluminium and alkoxy silane on catalyst activation and deactivation, **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 83, pp. 2669-2679, 2002.
34. NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G. Production of high polymers of alpha-olefins having a preferential structure. **IT 526.101, Patente Montecatini**, 1954.
35. GALLI, P.; DRUSCO, G. D. Polymerization catalysts. **US 3.803.105 A, Patente Montedison S.P.A.**, 1974.
36. MAYR, A.; GALLI, P.; SUSA, E.; DI DRUSCO, G.; GIACHETTI, E. Polymerization of olefins. **BP 1.286.867, Patente Montecatini Edson S.P.A.**, 1968.
37. GALLI, P.; HAYLOCK, J. C. Advances in Ziegler-Natta polymerization - unique polyolefin copolymers, alloys and blends made directly in the reactor. **Macromolecular Symposia**, Vol. 63, pp. 19-54, 1992.
38. DOMININGHAUS, H. **Plastics for engineering: materials, properties, applications**. 3ed. Düsseldorf : VDI-Verlag GmbH, 1988.
39. ZIEGLER, K.; BREIL, H.; HOLZKAMP, E.; MARTIN, H. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen, **DE 973.626**, 1953.

40. NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G. Polimeri ad alto peso molecolare del propilene e procedimento per la loro preparazione. **IT 535.712, Patente Montecatini**, 1954.
41. NATTA, G.; CORRADINI, P.; ALLEGRA, G. The different cristaline modifications of $TiCl_3$, a catalyst component for the polymerization of α -olefins. I: α , β , γ - $TiCl_3$, II: δ - $TiCl_3$, **Journal of Polymer Science**, Vol. 51, pp. 399-410, 1961.
42. NATTA, G.; PASQUON, I.; ZAMBELLI, A. Highly stereospecific catalytic system for the polymerization of α -olefins to isotactic polymers. 1961, **Journal of Polymer Science**, Vol. 51, pp. 387-398.
43. WILCHINSKY, Z. W.; LOONEY, R. W.; TORNQVIST, E. G. M. Dependence of polymerization activity on particle and crystalline dimensions in ball milled $TiCl_3$. 0,33 $AlCl_3$ catalyst components, **Journal of Catalysis**, Vol. 28, pp. 351-367, 1973.
44. HERMANS, J. P.; HENRIOULE, P. Catalytic complexes for stereospecific polymerization of α -olefins. **GR 2.213.086, Patente Solvay**, 1972.
45. TAIT, P. J. T. The development of high activity catalysts in α -olefins polymerization. [A. do livro] SEYMOUR & CHENG. **History of Polyolefins**. s.l. : D. Reidel Publishing Company, pp. 213-242, 1986.
46. GOODALL, B. L. The history and current state of the art of propylene polymerization catalysts, **Journal of Chemical Education**, Vol. 63, pp. 191-195, 1986.
47. WHITELEY, K. S.; HEGGS, T. S.; KOCH, H.; MAWER, R. L. Polyolefins. [A. do livro] S. Hawkins & G. Schulz. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. s.l. : VCH, Vol. A 21, 487-530, 1992.
48. GALLI, P. Forty years of industrial developments in the field of isotactic polyolefins. **Macromolecular Symposia**, Vol. 89, pp. 13-26, 1995.
49. SCHLÜTER, A. D. **Synthesis of polymers**. Weinheim : Wiley-VCH, 1999.
50. SITTING, M. Polyolefin production process - latest developments. Park Ridge, NJ : **Noyes Data Corporation**, 1976.
51. NATTA, G.; PINO, P.; MAZZANTI, G. Polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine. Nota I.. Roma : s.n., **Gazzeta Chimica Italiana**, Vol. 87, 1957.

52. ARLMAN, E. J.; COSSEE, P. Ziegler-Natta Catalysts III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $TiCl_3 \cdot AlEt_3$. s.l. : Elsevier, **Journal of Catalysis**, Vol. 3, pp. 99-104, 1964.
53. HERMANS, J. P.; HENRIOULLE, P. Process for the preparation of a Ziegler-Natta type catalyst, **German patent 2.213.086, Patente Solvay**, 1972.
54. —. Process for the preparation of a ziegler-natta type catalyst. **US 3769233 A, Patente Solvay**, 1973.
55. GALLI, P.; LUCIANI, L.; CECCHIN, G. Advances in the polymerization of polyolefins with coordination catalysts. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, Vol. 94, pp. 63-89, 1981.
56. SOGA, K.; KATANO, S.; AKINOMOTO, Y.; KAGIYA, T. Polymerization of α -olefins with a supported Ziegler-Natta type catalyst. I. Influence of various supports on the polymerization rate and tacticity of polypropilene, **Polymer Journal**, Vol. 5, pp. 128-143, 1973.
57. ELEY, D. D.; KEIR, D. A.; RUDHAM, R. Infrared studies of a Ziegler catalyst supported on MgO and TiO_2 , **Journal of Chemical Society**. Faraday Transactions 1, Vol. 72, pp. 1685-1693, 1976.
58. KASHIWA, N.; TSUTSUI, T. Highly active MgO-supported $TiCl_4$ catalyst for the ethylene polymerization. **Polymerization Bulletin**, Vol. 11, pp. 313-317, 1984.
59. CORRADINI, P.; BUSICO, V.; GUERRA, G. Monoalkene Polymerization: Stereospecificity. [A. do livro] G. Allen. **Comprehensive Polymer Science - The Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers**. s.l. : Pergamon Press, Vol. 4, 1989.
60. PASQUON, I.; GIANNINI, U. Catalytic Olefin Polymerization. [ed.] J. R. & Boudart, M. Anderson. **Catalysis: Science and Technology**, Vol. 6, pp. 65-159, 1984.
61. GIANNINI, U.; CASSATA, A.; LONGI, P.; MAZZOCH, R. Procède pour la polimerisation stereoreguliere des α -olefines, **Belgian patent 785.332, Patente Montedison**, 1972.

62. ALBIZZATI, E.; GALIMBERTI, M.; GIANNINI, U.; MORINI, G. The chemistry of magnesium chloride supported catalysts for polypropylene, **Macromolecular Symposia**, Vols. 48-49, pp. 223-238, 1991.
63. GIANNINI, U.; CASSATA, A.; LONGI, P.; MAZZOCH, R. Process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins, **US 4.226.963 A, Patente Montedison S.P.A.**, 1980.
64. LUCIANI, L.; KASHIWA, N.; BARBÈ, P. C.; TOYOTA, A. Catalysts for polymerizing alpha-olefins and process for polymerizing alpha-olefins in contact with said catalysts. **US 4331561 A, Patente Montedison S.P.A e Mitsui Petrochemical Industries Ltd.**, 1982.
65. GIANNINI, U. Polymerization of olefins with high activity catalysts. **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 5, pp. 216-229, 1981.
66. GALLI, P. High yield catalysts in olefin polymerization. General outlook on theoretical aspects and industrial uses, **Macromolecular Materials and Engineering**, Vol. 120, pp. 73-90, 1984.
67. BARBÈ, P. C.; BROSSE, J-C.; CECCHIN, G.; DEROUET, D.; DUSEK, K.; EPAILLAR, F.; HIGASHIMURA, T.; KRATOCHVILA, J.; LEGEAY, G.; LESNA, M.; MASUDA, T.; MEJZLIK, J.; NORISTI, L.; SOUTIF, J-C. **Advances in polymer science - 81. Catalytical and radical polymerization.** [ed.] Springer-Verlag. New York : s.n., 1986.
68. PARODI, S.; NOCCI, R.; GIANNINI, U.; BARBÈ, P. C.; SCATA, U. Components and catalysts for polymerization of olefins, **EP 45.977, Patente Montedison**, 1980.
69. ALBIZZATI, E.; BARBÈ, P. C.; NORISTI, L.; SCORDAMAGLIA, R.; BARINO, L.; GIANNINI, U.; MORINI, G. Components and catalysts for the polymerization of olefins, **US 4971937 A, Patente Himont Incorporated**, 1990.
70. IISKOLA, E.; PELKONEN, A. A novel MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst composition: stereospecific polymerization of propene without external donor. **Makomolekulare Chemie - Rapid Communication**, Vol. 14, pp. 133-137, 1993.
71. TAIT, P. J. T. Monoalkene Polymerization: Ziegler-Natta and Transition Metal Catalysts. [A. do livro] et al G. C. Eastmond. **Comprehensive Polymer Science - The**

Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers. s.l. : Pergamon Press, Vol. 4, pp. 1-25, 1989.

72. GIUNCHI, G.; ALLEGRA, G. Structural Disorder in Microcrystalline $MgCl_2$, **Journal of Applied Crystallography**, Vol. 17, pp. 172-178, 1984.

73. DUSSEAULT, J. J.; HSU, C. C. $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization: Basic Structure, Mechanism, and Kinetic Behavior, **Journal of Macromolecular Science, Part C - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics**, Vols. C 33, No 2, pp. 103-145, 1993.

74. TAIT, J. P. T. Chain Reaction Polymerization - Part 1. Co-ordination complex polymerization. **Macromolecular Chemistry.** s.l. : Royal Society of Chemistry, Vol. 3, pp. 3-48, 1984.

75. INVENTOR NÃO DECLARADO Alpha-olefin polymerization, catalysts therefor and components for such catalysts, **GB 2028843 (B), Patente Chisso Corporation**, 1983.

76. KOSKINEN, J.; LOUHELAINEN, J. Method for preparing solid carrier particles of equal size for polymerization catalyst using rotating atomizing means, **WO 9221705 (A1), Patente Neste Oyl**, 1992.

77. GOODALL, B. L.; VAN DER NAT, A.; SJARDIJN, W. Olefin polymerization catalyst compositions and a process for the polymerization of olefins employing such compositions, **US 4414132 (A), Patente Shell Oil Company**, 1983.

78. GOODALL, B. L. Super high activity supported catalyst for stereospecific polymerization of alpha-olefins: history, development, mechanistic aspects and characterization. [A. do livro] R. P. Quirk et al. **Transition metal catalyzed polymerizations, alkenes and dienes.** s.l. : Harwood Academic Publishers, Vol. 4 Part A, pp. 355-378, 1983.

79. INVENTOR NÃO DECLARADO Components and catalysts for the polymerization of alpha-olefins, **GB 1603724 (A), Patente Montedison S.P.A.**, 1981

80. WAGNER, K. P. Solid catalyst component for olefin polymerization, **US 4186107 (A), Patente Hercules Incorporated**, 1980.

81. CHIBA, H.; KUMAHARA, K.; HARADA, T.; OKA, T.; SATO, A. Isotactic polypropylene for moulding, **GB 2124240 (A), Patente Chisso Corporation**, 1984.

82. LUCIANI, L.; BARBÈ, P. C.; KASHIWA, N.; TOYOTA, A. Katalysatoren zur polymerisation von alpha-olefinen, **DE 2643143 (A1), Patente Montedison S.P.A. e Mitsui Petrochemical Ind.**, 1977.
83. STAIGER, G. Process for the preparation of a titanium component for Ziegler-Natta type polymerisation catalysts, **EP 0007094 (A1), Patente Basf AG**, 1980.
84. ZANNETTI, R.; MAREGA, C.; MARIGO, A.; MARTORANA, A. Layer-lattices in Ziegler-Natta catalysts, **Journal of Polymer Science - Part B Polymer Physics**, Vol. 26, pp. 2399-2412, 1988.
85. BUSICO, V.; CORRADINI, P.; DE MARTINO, L.; PROTO, A.; SAVINO, V.; ALBIZZATI, E. Polymerization of propene in the presence of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts, 1. The role of ethyl benzoate as "internal" and "external" base, **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 186, pp. 1279-1288, 1985.
86. —. Polymerization of propene in the presence of MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts, 2†. Effects of the co-catalyst composition, **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 187, pp. 1115-1124, 1986.
87. DI NOTO, V.; ZANNETTI, R.; VIVANI, M.; MAREGA, C.; MARIGO, C.; BRESADOLA, S. MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: A structural investigation by X-ray diffraction and Fourier-transform IR spectroscopy on the chemical activation process through MgCl₂-ethanol adducts, **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 193, pp. 1653-1663, 1992.
88. HANDLIR, K. A study of the MgCl₂-tetrahydrofurane system, **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, Vol. 50, pp. 2422-2430, 1985.
89. DI NOTO, V.; ZANNETTI, R.; VIVANI, M.; MAREGA, C.; MARIGO, C.; BRESADOLA, S. MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalysts: Synthesis and X-ray diffraction characterization of some MgCl₂-Lewis base adducts, **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 193, pp. 123-131, 1992.
90. BART, J. C. J.; ROOVERS, W. Magnesium chloride-ethanol adducts, **Journal of Materials Science**, Vol. 30, pp. 2809-2820, 1995.
91. Union Carbide Corporation. **Manual técnico interno**.
92. NATTA, G.; PASQUON, I. The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of α -Olefins, **Advances Catalysis**, Vol. 11, pp. 1-66, 1959.

93. HOCK, C. W. How TiCl_3 Catalysts Control the Texture of As-Polymerized Polypropylene, **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, Vol. 4, pp. 3055-3064, 1966.
94. MACKIE, P.; BERGER, M. N.; GRIEVESON, B. M.; LAWSON, D. Replication in Ziegler polymerization, **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters**, Vol. 5, pp. 493-494, 1967.
95. BERGER, M. N.; GRIEVESON, B. M. Kinetics of the polymerization of ethylene with a ziegler-natta catalyst. I. Principal kinetic features, **Macromolecular Chemistry and Physics**, Vol. 83, pp. 80-99, 1965.
96. BULS, V. W.; HIGGINS, T. L. A uniform site theory of ziegler catalysis, **Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry**, Vol. 8, pp. 1025-1035, 1970.
97. GRAFF, R. J. L.; KORTLEVE, G.; VANK, C. G. On the size of the primary particles in ziegler catalysts, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, Vol. 8, pp. 735-739, 1970.
98. SCHMEAL, W. R.; STREET, J. R. Polymerization in expanding catalyst particles, **AIChE Journal**, Vol. 17, pp. 1189-1197, 1971.
99. —. Polymerization in catalyst particles: calculation of molecular weight distribution, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Vol. 10, pp. 2173-2187, 1972.
100. NAGEL, E. J.; KIRILLOV, V. A.; RAY, W. H. Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins, **Industrial & Engineering Chemistry - Product Research and Development**, Vol. 19, pp. 372-379, 1980.
101. SINGH, D.; MERRIL, R. P. Molecular weight distribution of polyethylene produced by Ziegler-Natta catalysts, **Macromolecules**, Vol. 4, pp. 599-604, 1971.
102. GALVAN, R.; TIRREL, M. Orthogonal collocation applied to analysis of heterogeneous Ziegler-Natta polymerization, **Computers & Chemical Engineering**, Vol. 10, pp. 77-85, 1986.
103. GALVAN, R.; TIRREL, M. Molecular weight distribution predictions for heterogeneous Ziegler-Natta polymerization using a two-side model, **Chemical Engineering Science**, Vol. 41, pp. 2385-2392, 1986.

104. **HUTCHINSON, R. A.** Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis X: Modeling of particle growth and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. 1992, Vol. 44, pp. 1389-1414.
105. **Montedison.** Internal Report.
106. **GALLI, P. & NORISTI, L.** Chemicophysical, morphological and granulometric studies on high yield catalysts for polyethylene. Paris : s.n., 1978. 5th European Plastic Caoutchouc Conference. Vol. 1, pp. A5/1-A5/5.
107. **HUTCHINSON, R. A. & RAY, W. H.** Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. VII. Particle ignition and extinction phenomena. *Journal of Applied Polymer Science*. 1987, Vol. 34, pp. 657-676.
108. **HAGÈGE, R. & BAILLY, J. C.** SEM image analysis to characterize the shape of catalyst and polyethylene prepolymer particles in olefinic polymerization. *Polymer*. 1993, Vol. 34, pp. 2720-2725.
109. **MOORE, E. P. Jr.** The rebirth of polypropylene: supported catalysts. Munich : Hanser Publishers, 1998. p. 123.
110. **GOVONI, G., CIARROCHI, A., SACCHETTI, M.** Crystalline olefin polymers and copolymers in the form of spherical particles at high porosity. US 5231119 (A) 1993. Patente Himont Incorporated.
111. **SACCHETTI, M., GOVONI, G., CIARROCHI, A.** Component and catalysts for the polymerization of olefins . US 5221651 (A) 1993. Patente Himont Incorporated.
112. **KEII, T.** Kinetics of Ziegler-Natta polymerization. Tokyo : Kodansha, 1972. p. 262.
113. **NENITZESCU, C. D., CIRESICAHUCH, HUCH, A.** Über die Normaldruck-Polymerisierung des Äthylens durch Zink- und Natrium-Alkyle. *Angewandte Chemie*. 1956, Vol. 68, p. 438.
114. **FRIEDLANDER, H. N. & OITA, K.** Organometallics in Ethylene Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1957, Vol. 49, pp. 1885–1890.
115. **TOPCHIEV, A. V., KRENTSEL, B. A., STOTSKAYA, L. L.** Organometallic Complexes — Olefine Polymerization Catalysts. *Russian Chemical Reviews*. 1961, Vol. 30, n.4, pp. 192-206.

116. **NATTA, G. & MAZZANTI, G.** Organometallic complexes as catalysts in ionic polymerizations. *Tetrahedron*. 1960, Vol. 8, pp. 86-100.
117. **PATAT, F. & SINN, H.** Zum Ablauf der Niederdruckpolymerisation der α -Olefine. *Komplexpolymerisation I. Angewandte Chemie*. 1958, Vol. 70, pp. 496-500.
118. **COSSEE, P.** On the reaction mechanism of the ethylene polymerization with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. *Tetrahedron Letters*. 1960, Vol. 1, pp. 12-16.
119. **ARLMAN, J.** Ziegler-Natta catalysis II. Surface structure of layer-lattice transition metal chlorides. *Journal of Catalysis*. 1964, Vol. 3, pp. 89-98.
120. **RODRIGUEZ, L. A. & VAN LOOY, H. M.** Studies on Ziegler-Natta catalysts. Part IV. Chemical nature of the active site. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1966, Vol. 4, pp. 1951-1969.
121. **RODRIGUEZ, L. A. M. & VAN LOOY, H. M.** Studies on Ziegler-Natta catalysts. Part V. Stereospecificity of the active center. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*. 1966, Vol. 4, pp. 1971-1992.
122. **Braskem.** ITP-033.048 - Determinação de magnésio por determinação com EDTA. Instrução de trabalho. 1998.
123. —. ITP-106.036 - Determinação de cloretos em suportes e catalisadores a base de $MgCl_2$. Instrução de trabalho. 1998.
124. **Malvern Instruments Ltd.** Difrátômetro a Laser Malvern Modelo 2600 C. Manual operacional. 1992.
125. **Braskem.** ITP-033-036 - Determinação da distribuição do tamanho de partículas por dispersão de laser. Instrução de trabalho. 1994.
126. —. ITP-033.055 - Determinação colorimétrica de titânio em catalisadores suportados. Instrução de trabalho. 1998.
127. —. ITP-033.022 - Politeste padrão em propileno líquido. Instrução de trabalho. 1994.
128. —. ITP-033.029 - Determinação de granulometria. Instrução de trabalho. 1994.
129. —. ITP-033.024 - Determinação do índice de fluidez. Instrução de trabalho. 1994.

130. —. ITP-033.004 - Determinação de solúveis em xileno em homo e copolímero de propileno. Instrução de trabalho. 1994.
131. **NATCHIGALL, S. M. B., BAUMHARDT NETO, R., MAULER, R. S.** A factorial design applied to polypropylene funcionalization with maleic anhydride. *Polymer Engineering & Science*. 1999, Vol. 39, pp. 630-637.
132. **BAUMHARDT NETO, R., OLIVEIRA, J. A. P., VASCONCELLOS, A. S.** Adhesion of polypropylene treated with nitric and sulfuric acid. *European Polymer Journal*. 1997, Vol. 33, pp. 1731-1734.
133. **MARQUES, M. F. V., CHAVES, E. G., POLOPONSKY, M.** Estudo comparativo de polimerização de propileno com diferentes catalisadores metalocênicos através de um planejamento de experimentos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2002, Vol. 12 n.1, pp. 48-59.
134. **FORTE, M. M. C., CUNHA, F. O. V., SANTOS, J. H. Z., ZACCA, J. J.** Ethylene and 1-butene copolymerization catalyzed by a Ziegler-Natta/Metallocene hybrid catalyst through a 2^3 factorial experiment design. *Polymer*. 2003, Vol. 44 n.5, pp. 1377-1384.
135. **JURAN, J. M & GODFREY, A. B.** *Juran's Quality Handbook*. 5. s.l. : McGraw-Hill, 1998. p. 1730.
136. **COX, D. R.** *Planning of experiments*. Munich : John Wiley & Sons, 1958. p. 308.