



ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA  
PRÉ-POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO

Robert Tadeu Teixeira da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Rio de Janeiro

Junho de 2012

ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA  
PRÉ-POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO

Robert Tadeu Teixeira da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Prof. Douglas Marcelo Merquior, D.Sc.

---

Prof. Marcos Lopes Dias D.Sc.

---

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2012

Silva, Robert Tadeu Teixeira da

Estudo da Fragmentação de Catalisadores Heterogêneos na Pré-Polimerização de Propeno/ Robert Tadeu Teixeira da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVII, 127 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 125-127.

1. Fragmentação. 2. Pré-Polimerização. 3. Ziegler-Natta. I. Silva, Robert Tadeu Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Às mulheres da minha vida...  
A minha esposa e companheira Simone, pelo apoio e  
compreensão sempre,  
E a Giovana, a minha mais nova razão de viver.

# Agradecimentos

É chegado o momento de agradecer a todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me dar forças e estar sempre ao meu lado.

A meus pais Walmira e José Roberto, e irmãos, Gabriel e David, que me acompanham em minha trajetória, e, tenho certeza, mesmo de longe sempre estão torcendo por mim. Em especial a minha mãe, por me ensinar o valor inestimável da educação e dos estudos.

A todos os colegas e amigos que fiz na COPPE ao longo dessa jornada. Foram muitos momentos juntos, provas e trabalhos até chegar aqui.

Ao pessoal da G-130! Sempre dispostos a ajudar e tirar dúvidas dos inúmeros trabalhos que o Zé passava.

A todos do LMSCP, pelo acolhimento, paciência, e atenção. Por tornarem possível a realização das reações no laboratório. A Aline por me treinar na unidade de poliolefinas do laboratório. A Grazielle por todas as análises feitas e ajuda na unidade. Ao Felipe por fazer grande parte das reações que permitiram as conclusões desse trabalho.

Ao pessoal de Eng.<sup>a</sup> dos Materiais, pelas fotos MEV do polímero.

A Mariana do PAM, pelas fotos MEV do catalisador (foi difícil, mas conseguimos).

A dois profissionais com quem tive a felicidade de trabalhar na mesma equipe, e que sem o apoio e compreensão esse trabalho não seria possível, Maurício Moreira e Ernani Ramos. A Maurício, por seu apoio e compreensão, e por acreditar no potencial das pessoas de fazer a diferença. A Ernani, pelo apoio, compreensão, paciência e permitir que eu pudesse realizar esse mestrado em conjunto com as atividades do trabalho. A vocês muito obrigado!

Aos professores da COPPE, com os quais tive a oportunidade de aprender e me desenvolver.

A meus orientadores, professores Príamo e José Carlos Pinto (ou Zé, como ele gosta de ser chamado). Pela confiança. Pelas disciplinas que tive a oportunidade de

fazer com vocês e aprender cada vez mais. Pela ajuda e motivação nos momentos difíceis. Por procurar sempre me desenvolver. Enfim, por tudo que pude aprender com vocês.

A minha esposa Simone, pelo amor, companheirismo, incentivo, e compreensão de tantos finais de semana dedicados a esse trabalho e por estar sempre ao meu lado.

A minha filhinha Giovana, a minha mais nova razão de viver! Por me dar alegria, e sempre olhar para mim e dar um sorriso lindo simplesmente quando eu lhe digo “oi”.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## ESTUDO DA FRAGMENTAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA PRÉ-POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO

Robert Tadeu Teixeira da Silva

Junho/2012

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior.

Programa: Engenharia Química

Este trabalho tem como objetivo validar experimentalmente um modelo matemático de predição de morfologia de partícula, baseado no balanço entre taxas de acúmulo e dissipação de energia nos primeiros instantes de reação, aplicado à reações de polimerização heterogênea que utilizam os catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Um conjunto de experimentos em reator de laboratório foi realizado e simulações utilizando o modelo matemático foram feitas com as condições praticadas em laboratório. Os polímeros obtidos nas reações de polimerização foram submetidos a análises de propriedades morfológicas e os resultados analíticos foram confrontados com os resultados previstos pelo modelo. Foi verificado que o modelo em avaliação é conservador no que diz respeito às condições necessárias para obtenção de polímero com boas propriedades morfológicas, bem como no critério para definição de réplica morfológica. Constatou-se ainda que reações de polimerização realizadas a taxas extremamente baixas de reação podem acarretar na formação de polímeros com péssimas propriedades morfológicas, devido à quantidade insuficiente de polímero para proteger a partícula catalisador/polímero durante a reação de pré-polimerização. Além de experimentos em laboratório, resultados industriais também corroboram as conclusões desse trabalho.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

HETEROGENEOUS CATALYST FRAGMENTATION STUDY IN PROPYLENE  
PRE-POLYMERIZATION

Robert Tadeu Teixeira da Silva

June/2012

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

The objective of this work is to validate a model used for prediction of particle morphology, based on the balance between rates of accumulation and dissipation of energy in the first moments of the reaction, when applied to heterogeneous polymerization reactions, using a Ziegler-Natta catalyst. A set of reactions was carried out in a laboratory reactor, and simulations using this model were performed for the laboratory reactions conditions. The polymers obtained were characterized in terms of morphological properties and the analytical results were compared with the model outputs. It was found that the model is very conservative, in terms of the conditions required for obtaining polymer with good morphological properties, and good morphological replicates. It was also observed that polymerization reactions carried out at extremely low rates of reaction can lead to formation of polymers with poor morphological properties, due to insufficient polymer to protect the catalyst/polymer particle during the pre-polymerization reaction. In addition to laboratory experiments, industrial results have been shown, corroborating the main findings of this work.

# Sumário

1.	Introdução .....	1
2.	Revisão Teórica e Bibliográfica.....	8
2.1.	A Evolução dos Catalisadores Ziegler-Natta.....	9
2.1.1.	Catalisadores de Primeira Geração .....	10
2.1.2.	Catalisadores de Segunda Geração .....	11
2.1.3.	Catalisadores de Terceira Geração.....	11
2.1.4.	Catalisadores de Quarta Geração .....	13
2.1.5.	Catalisadores de Quinta Geração .....	13
2.1.6.	Catalisadores de Sexta Geração .....	13
2.2.	A Fragmentação .....	14
2.3.	A Pré-Polimerização .....	16
2.4.	A Modelagem do Crescimento da Partícula .....	20
2.5.	Conclusões .....	29
3.	A Modelagem da Fragmentação .....	31
3.1.	O Modelo Dinâmico de Polimerização a Uma Fase.....	31
3.2.	O Modelo Dinâmico de Polimerização a Duas Fases.....	34
3.3.	O Modelo de Quebramento.....	41
3.4.	Métodos Numéricos .....	51
4.	Experimental .....	59
4.1.	Reagentes e Materiais .....	61
4.2.	A Unidade Experimental .....	62
4.3.	Reações de Polimerização.....	63
4.4.	Técnicas Analíticas e Análises.....	67
5.	Resultados .....	71
6.	Discussão .....	97
6.1.	Dados Experimentais .....	97
6.2.	Resultados do Modelo .....	113
6.3.	Considerações Finais .....	117
7.	Conclusões .....	121
7.1.	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	123
	Referências Bibliográficas.....	125

# Lista de Figuras

Figura 1.1 Consumo global de poliolefinas em 2009 (adaptado de CHEMSYSTEMS, 2010). (PEAD – polietileno de alta densidade; PEBD – polietileno de baixa densidade; PEUDB – polietileno de ultra baixa densidade).....	2
Figura 1.2. Crescimento no mercado de poliolefinas 1995-2025 (adaptado de CHEMSYSTEMS, 2010).....	3
Figura 2.1 Conversão entre as formas cristalinas (MOORE, 1996).....	10
Figura 2.2 Doadores de elétrons usados no sistema catalítico (MOORE, 1996). .....	12
Figura 2.3 Modelos físicos de polimerização, adaptado de McKENNA & SOARES (2001) .....	21
Figura 3.1: Representação gráfica de uma partícula de catalisador heterogêneo, destacando à direita uma camada esférica qualquer. Mostra-se de forma esquemática a estrutura do suporte, permeado por espaços vazios, (MERQUIOR, 2003).....	35
Figura 3.2: Representação esquemática de uma partícula nascente, onde o material polimérico forma-se em volta dos microgrãos. Mostra-se em destaque a camada esférica com o polímero ocupando os espaços antes vazios, como mostrado na Figura 3.1. (MERQUIOR, 2003) .....	36
Figura 3.3 Representação esquemática do instante em que ocorre a fragmentação, com a indicação da camada de acúmulo de tensões e as taxas de acúmulo e dissipação de energia (MERQUIOR, 2003). .....	45
Figura 3.4 Representação esquemática do Cenário 1 para a fragmentação da partícula de catalisador e crescimento da partícula de pré-polímero, que no final da reação é uma réplica morfológica do original. (a) Partícula de catalisador original; (b) Partícula fragmentada coberta de polímero; (c) Em destaque, alguns microgrãos da partícula de polímero fragmentada; (d) Corte e ampliação do destaque em (c), para mostrar que os microgrãos originais encontram-se cobertos de polímero (MERQUIOR, 2003).....	46
Figura 3.5 Representação esquemática do <i>Cenário 2.1</i> para a fragmentação da partícula de catalisador e crescimento da partícula de polímero. Neste caso, a partícula apresenta-se deformada, perdendo a forma original (MERQUIOR, 2003).....	47
Figura 3.6 Representação esquemática do <i>Cenário 2.2</i> para a fragmentação da partícula de catalisador e crescimento da partícula de pré-polímero. Neste caso, a partícula de catalisador é desintegrada, formando finos (MERQUIOR, 2003). .....	48
Figura 4.1 Unidade de Polimerização de Poliolefinas – LMSCP, adaptado de SILVA (2006) .....	63
Figura 5.1 Imagem MEV da partícula de catalisador Ziegler-Natta ( $TiCl_4/MgCl_2$ ) utilizada nas reações de polimerização. Observa-se o contorno esférico.....	72
Figura 5.2 Imagem MEV de partículas de catalisador em que se observam partículas com contornos não esféricos. ....	72
Figura 5.3 Distribuição de tamanhos de partícula do catalisador.....	73
Figura 5.4 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1. ....	78
Figura 5.5 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1 e do catalisador.....	79

Figura 5.6 Imagem MEV do polímero obtido na reação T50TR1. Deve-se observar a estrutura globular do polímero. ....	80
Figura 5.7 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T50TR1 e do catalisador.....	81
Figura 5.8 Imagem MEV do polímero obtido na reação T30TR2. Deve-se observar a estrutura globular do produto obtido. ....	82
Figura 5.9 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T30TR2 e do catalisador.....	83
Figura 5.10 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1b. ....	84
Figura 5.11 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1b e do catalisador.....	85
Figura 5.12 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1c.....	85
Figura 5.13 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1c e do catalisador.....	86
Figura 5.14 Imagem MEV do polímero obtido na reação T20TR1,5. ....	87
Figura 5.15 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T20TR1,5 e do catalisador.....	88
Figura 5.16 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1d. ....	89
Figura 5.17 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1d e do catalisador.....	90
Figura 5.18 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador antes de inserido no reator e do catalisador após reação sem adição de TEA.....	91
Figura 5.19 Catalisador fragmentado após experimento sem adição de TEA – não houve polimerização significativa.....	92
Figura 5.20 Perfil de polímero da partícula nas reações realizadas no laboratório. ....	95
Figura 6.1 Diâmetro de partícula teórico e diâmetro de partícula experimental em função do rendimento catalítico. ....	99
Figura 6.2 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1d e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	102
Figura 6.3 Distribuição de tamanhos de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1c e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	102
Figura 6.4 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T20TR1,5 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	103
Figura 6.5 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1b e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	104
Figura 6.6 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	105

Figura 6.7 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T50TR1 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	106
Figura 6.8 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T30TR2 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico. ....	107
Figura 6.9 Partícula de catalisador antes do experimento (direita) e após experimento sem adição de TEA (esquerda). Observa-se a fragmentação da partícula.....	110
Figura 6.10 Representação esquemática da fragmentação, com a indicação da camada de acúmulo de tensões e as taxas de acúmulo e dissipação de energia dos experimentos realizados que apresentaram réplica morfológica ( $r_f$ próximo de zero). ....	114
Figura 6.11 Distribuição de tamanhos de partícula do catalisador, de pré-polímero obtido em reator industrial com atividade 984 gpol/gcat.h, rendimento 246 gpol/gcat e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico – dados industriais .....	118
Figura 6.12 Micrografia de microscópio ótico de pré-polímero “típico” de polipropileno produzido na indústria de polipropileno, atividade 984 gpol/gcat.h, rendimento 246 gpol/gcat – boas propriedades morfológicas .....	119

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Desempenho dos catalisadores com diferentes bases de Lewis (MOORE, 1996).....	12
Tabela 2.2 Desempenho das gerações dos catalisadores (MOORE, 1996).....	14
Tabela 4.1 Condições das reações de polimerização.....	65
Tabela 5.1 Resultados das reações de polimerização .....	75
Tabela 5.2 Condições de reação para determinação do $k_{p0}$ .....	77
Tabela 5.3 Tamanho médio de partícula do polímero obtido.....	90
Tabela 5.4 Resultados de predição do modelo de quebramento.....	93
Tabela 5.5 Resultados de predição do modelo de quebramento para reação T70TR1d variando o diâmetro da partícula .....	94
Tabela 6.1 Resultados das propriedades morfológicas teóricas esperadas e obtidas experimentalmente.....	107

# Lista de Símbolos

- C - Sítio catalítico não ativado (gmol)
- C\* - Concentração de sítios ativos na partícula de catalisador (mol de sítios/L), ou sítio catalítico ativado (gmol)
- C<sub>p</sub> - Calor específico da partícula (cal/g.K)
- C<sub>p<sub>cat</sub></sub> - Calor específico do suporte (cal/g.K)
- C<sub>p<sub>L</sub></sub> - Calor específico do fluido (cal/g.K)
- C<sub>p<sub>P</sub></sub> - Calor específico do polímero (cal/g.K)
- D<sub>cat</sub> - Diâmetro da partícula de catalisador (m)
- D<sub>p</sub> - Diâmetro da partícula de polímero
- D<sub>i</sub> - Coeficiente de difusão efetiva da espécie i no meio fluido (cm<sup>2</sup>/s)
- D<sub>ib</sub> - Coeficiente de difusão para a espécie química i na fase contínua do reator (cm<sup>2</sup>/s)
- E<sub>a</sub> - Energia de ativação (cal/gmol)
- E<sub>ac</sub> - Energia acumulada num volume ΔV (J)
- E<sub>dis</sub> - Energia dissipada num volume ΔV (J)
- F - Capacidade volumétrica de dissipação de energia da partícula (kJ/m<sup>3</sup>.s)
- f<sub>S</sub> - Fração molar de diluente no reator
- h - Coeficiente de transferência de calor no filme externo (cal/cm<sup>2</sup>.s.K)
- i - Massa de inerte (g)
- I - Concentração mássica de inerte (g/cm<sup>3</sup>)
- ID - Índice de deformação
- K - Módulo de compressão específico do polímero (N.cm/kg)
- K - Módulo de compressão (N/cm<sup>2</sup>)
- k<sub>p0</sub> - Fator pré-exponencial (L/gmol.s)
- k<sub>cat</sub> - Condutividade térmica do suporte (cal/cm.s.K)
- k<sub>e</sub> - Condutividade térmica da partícula (cal/cm.s.K)
- k<sub>i</sub> - Coeficiente de transferência de massa da espécie i no filme externo (cm/s)
- k<sub>L</sub> - Condutividade térmica do fluido (cal/cm.s.K)
- k<sub>p</sub> - Constante da taxa de propagação (L/mol de sítios)
- L - Concentração mássica de líquido (g/cm<sup>3</sup>)
- m - Massa de monômero (g)

M	-	Concentração mássica de monômero ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
M <sub>b</sub>	-	Concentração mássica de monômero no reator ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
N	-	Quantidade de componentes na fase fluida
NCC	-	Número de condições de contorno
NS	-	Número de tipos de sítios ativos
P	-	Pressão desenvolvida no interior da partícula ( $\text{N}/\text{cm}^2$ )
P	-	Concentração mássica de polímero ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
P <sub>b</sub>	-	Pressão do reator (bar)
p <sub>máx</sub>	-	Pressão máxima (ou pressão crítica) em r <sub>f</sub> ( $\text{N}/\text{cm}^2$ )
r	-	Raio da partícula em crescimento (cm ou adimensional)
R	-	Raio da partícula de catalisador (cm)
r <sub>f</sub>	-	Camada em que ocorre o acúmulo de tensões (cm)
R <sub>i</sub>	-	Taxa de consumo ou geração da espécie i ( $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ )
R <sub>p</sub>	-	Taxa de polimerização ( $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ )
S	-	Concentração mássica de solvente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
S <sub>b</sub>	-	Concentração mássica de solvente no reator ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
T	-	Tempo de polimerização (s)
T	-	Temperatura da partícula (K)
T <sub>0</sub>	-	Temperatura de referência (K)
T <sub>b</sub>	-	Temperatura do fluido no reator (K)
T <sub>p0</sub>	-	Temperatura inicial da partícula (K)
t <sub>q</sub>	-	Tempo de quebra (s)
T <sub>R</sub>	-	Temperatura de referência (K)
v	-	Volume específico do polímero ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
V	-	Volume (L)
v <sub>f</sub>	-	Velocidade de fluidização do leito (cm/s)
V <sub>p</sub>	-	Volume de poros ( $\text{cm}^3$ )
v <sub>r</sub>	-	Velocidade radial do fluxo convectivo (cm/s)
α	-	Capacidade máxima do polímero em absorver energia por unidade de massa e tempo ( $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{s}$ )
ΔH <sub>p</sub>	-	Calor da reação de polimerização (cal/g)
Δr	-	Espessura da camada esférica (cm)
Δr <sub>d</sub>	-	Comprimento da frente de dissipação (cm)

$\Delta t$	- Elemento infinitesimal de tempo (s)
$\Delta V$	- Elemento de volume da partícula de catalisador (L)
$\varepsilon, \varepsilon_p$	- Porosidade da partícula de catalisador
$\varepsilon_s$	- Fração de espaço ocupado pelo polímero na camada
$\eta_i$	- Concentração mássica da espécie i na camada esférica (g/cm <sup>3</sup> )
$\eta_L$	- Concentração mássica do fluido na camada esférica (g/cm <sup>3</sup> )
K	- Módulo de compressibilidade (cm <sup>2</sup> /N)
$\rho_{cat}$	- Densidade da partícula (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_{cat,a}$	- Densidade aparente da partícula (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_{p,a}$	- Densidade aparente do polímero (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_i^b$	- Concentração mássica da espécie i no leito do reator (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_i^0$	- Densidade da espécie química i pura (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_j$	- Densidade da espécie química j (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_L$	- Concentração mássica do fluido (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_p$	- Densidade do polímero (g/cm <sup>3</sup> )
$\rho_s$	- Concentração mássica de sólidos na camada (g/cm <sup>3</sup> )
T	- Tortuosidade da partícula de catalisador

# Abreviaturas

gpol	-	Massa de polímero em grama
gpol/gcat	-	Massa de polímero por massa de catalisador
M1F	-	Modelo dinâmico de polimerização de olefinas a uma fase
M2F	-	Modelo dinâmico de polimerização de olefinas a duas fases
MGM	-	Modelo multigranular
PFM	-	Polymer Flow Model
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
DTP	-	Distribuição de tamanho de partícula
TEA	-	Trietilalumínio
PP	-	Polipropileno
PE	-	Polietileno
PEAD	-	Polietileno de alta densidade
PEBD	-	Polietileno de baixa densidade
PEUBD	-	Polietileno de ultra baixa densidade

# 1. Introdução

Poliiolefinas são os polímeros de maior consumo na indústria de plásticos, consistindo principalmente de polietileno (PE) e polipropileno (PP). A classe das poliolefinas também inclui polímeros com menor demanda de mercado, porém de maior valor agregado, tais como copolímero de propileno-buteno, entre outros (CHUM & SWOGGER, 2008).

O polietileno inclui a família de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno, com até 20% em massa de outros comonômeros, tais como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno (CHUM & SWOGGER, 2008). O polipropileno inclui os homopolímeros de propileno e copolímeros de propileno com até 10% em massa de etileno copolimerizado (CHUM & SWOGGER, 2008). Tanto o PE quanto o PP são produzidos por uma variedade de processos, como processos em fase gasosa, suspensão, solução e processos de alta pressão (CHUM & SWOGGER, 2008). Cada processo tem suas vantagens, dependendo das características do produto que se deseja obter. PE e PP são frequentemente consideradas como alternativas prioritárias para uso na maioria das aplicações por causa de seus já conhecidos benefícios, como baixa densidade, reciclagem fácil, boa processabilidade, baixo custo (quando comparado a outros materiais, como outros materiais poliméricos, madeira, metais), *etc* (CHUM & SWOGGER, 2008).

Também devido à boa relação custo/benefício, novas aplicações são encontradas para as poliolefinas, que vêm ao longo dos anos substituindo materiais tradicionais como madeira, metal, vidro, dentre outros, que, como consequência e juntamente com o crescimento de mercado, essa versatilidade tem mantido a indústria de poliolefinas sempre em crescimento e desenvolvimento. Em 2005, o mercado de PE foi estimado em 65 milhões de toneladas, com uma taxa de crescimento de 6% no consumo em relação ao ano anterior. Para PP o mercado foi de 40 milhões de toneladas com uma taxa de crescimento de 8% (CHUM & SWOGGER, 2008). Em 2009, a demanda global de poliolefinas foi estimada em 113 milhões de toneladas, com um declínio de 0,14 % em relação a 2008. No entanto, este número é favorável, quando comparado com a queda correspondente de 2,1 % no PIB global. Com o aumento na demanda da China e outras economias emergentes, a redução na demanda da Europa Ocidental, América do Norte e Japão foi compensada (CHEMSYSTEMS, 2010).

A Figura 1.1 mostra como o mercado de poliolefinas ficou dividido no ano de 2009, indicando um consumo maior de polietileno.

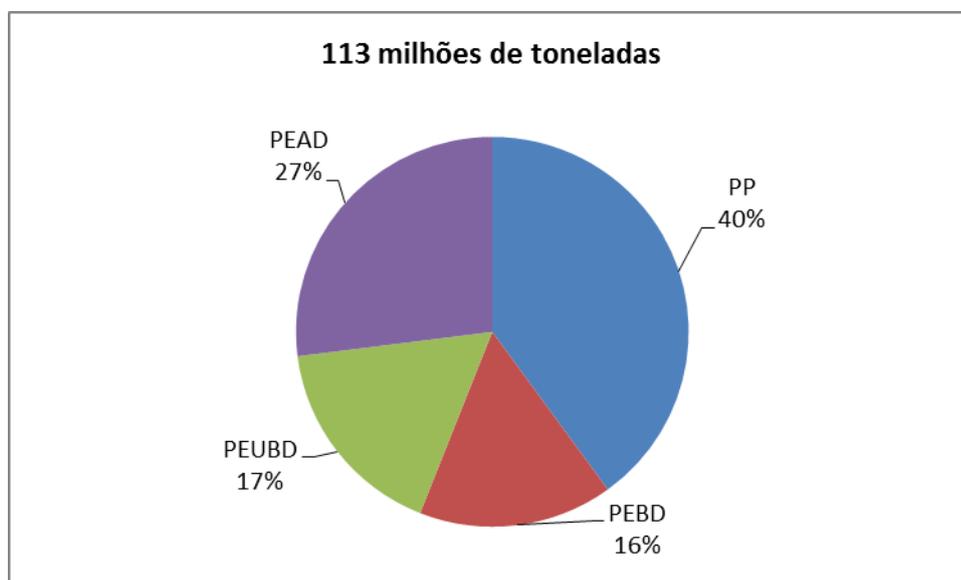


Figura 1.1 Consumo global de poliolefinas em 2009 (adaptado de CHEMSYSTEMS, 2010). (PEAD – polietileno de alta densidade; PEBD – polietileno de baixa densidade; PEUBD – polietileno de ultra baixa densidade)

O mercado de poliolefinas, apesar de variável como mostra a Figura 1.2, continua em expansão. Isso requer a instalação de novas unidades em diversos lugares do mundo, gerando uma forte demanda por informações para elaboração e execução dos projetos e para o desenvolvimento de novas tecnologias. Apesar da indústria de poliolefinas estar plenamente estabelecida, existe ampla necessidade por modelos e dados cinéticos que melhor reproduzam o comportamento das plantas industriais. Neste cenário dinâmico, competitivo e inovador, as ferramentas computacionais, tais como modelagem matemática, estimação de parâmetros e simulação de processos, podem ser uma fonte economicamente interessante de informações, para auxiliar a confecção de novos projetos e desenvolvimento de novas tecnologias (desde que a eficiência e a eficácia do método estejam comprovadas) (MERQUIOR, 2003).

As indústrias de poliolefinas surgiram no início dos anos 1950, com a descoberta dos catalisadores organometálicos nos laboratórios de Ziegler e de Natta, entretanto, a atividade catalítica e a estereoespecificidade eram muito baixas e enormes esforços foram investidos para aumentar ambos (KASHIWA, 2004). Desde então, vem ocorrendo uma evolução constante nos processos da indústria de polimerização de

olefinas. Em 1968, por exemplo, iniciou-se a utilização do catalisador de Ziegler-Natta suportado em cloreto de magnésio ( $TiCl_4/MgCl_2$ ). Essa mudança causou um avanço tecnológico na indústria de poliolefinas, pois as propriedades dos polímeros melhoraram significativamente, bem como foi também obtida uma drástica diminuição nos custos de produção (KASHIWA, 2004).

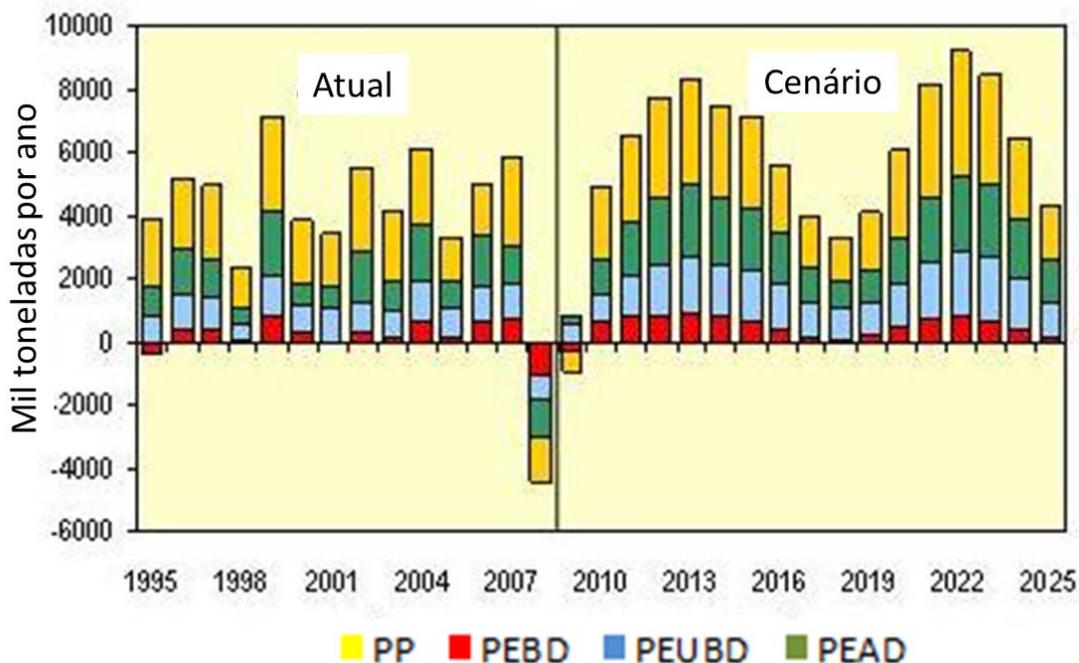


Figura 1.2. Crescimento no mercado de poliolefinas 1995-2025 (adaptado de CHEMSYSTEMS, 2010)

O desenvolvimento continuado dos catalisadores utilizados na polimerização de olefinas levou ao surgimento de uma nova geração de organometálicos, conhecida por metallocenos, que se tornou atrativa comercialmente a partir da década de 1990 (KAMINSKY, 1998). Estes catalisadores abriram novos horizontes, permitindo a síntese de polímeros com novas estruturas e com altíssima atividade catalítica, até 100 vezes superior à dos catalisadores Ziegler- Natta (CHUM & SWOGGER, 2008).

Atualmente, na maioria dos processos industriais, a reação de polimerização de olefinas é realizada em meio heterogêneo, sendo que os sítios ativos dos catalisadores estão depositados num suporte poroso, sendo este normalmente constituído por cloreto de magnésio ou sílica. Portanto, a reação química depende fundamentalmente do que ocorre no interior dessas diminutas partículas de catalisador. Na verdade, cada uma delas comporta-se como um micro-reator imerso em um processo macroscópico, o que

ressalta a importância de investigar os fenômenos químicos e físicos relacionados à transferência de massa e de energia em nível microscópico (MERQUIOR, 2003).

No início do desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, tanto a atividade catalítica era baixa como a morfologia era irregular. Portanto, não se considerava a possibilidade de quebra do catalisador durante a reação de polimerização, e sim que o polímero crescia ao redor de um núcleo sólido de catalisador.

Mais tarde, no início dos anos 1970, admitiu-se que o polímero e os fragmentos de catalisador formavam uma fase contínua na forma de uma matriz polimérica pseudo-homogênea, de modo que a difusão do monômero e transferência de calor ocorreriam através dessa matriz. Os fragmentos de catalisador dispersos na matriz seriam os responsáveis pela continuidade da polimerização. Nesse modelo, não se considera explicitamente a fragmentação do catalisador nem a natureza heterogênea da partícula formada (McKENNA & SOARES, 2001).

Para considerar a natureza heterogênea do catalisador, e dessa forma tentar prever com maior precisão os fenômenos que ocorrem durante a polimerização de olefinas, o modelo multi-grãos (MultiGrain Model – MGM) começou a ser aplicado. Nesse modelo, a macro-partícula é descrita como um conjunto de pequenas micro-partículas que consistem de fragmentos de catalisador, com os centros ativos cobertos de polímero. O monômero primeiro difunde nos poros vazios da macro-partícula, sendo sorvido pelo polímero, e depois difunde através da camada de polímero que cobre o fragmento de catalisador até chegar na superfície da partícula, onde efetivamente ocorre a polimerização. O polímero formado “empurra” o polímero já existente no sentido radial, aumentando assim o tamanho (raio) da partícula (macro-partícula) (McKENNA & SOARES, 2001).

À medida que o polímero é formado e empurra o polímero existente no sentido radial, os espaços vazios vão sendo preenchidos, até o momento em que não há mais espaço. Nesse momento ocorre a quebra da partícula, devido ao fato de que a energia mecânica gerada por compressão é maior que a capacidade da partícula em absorver tal energia (MERQUIOR, 2003).

Hoje, entende-se que este fenômeno, conhecido por fragmentação, viabiliza a polimerização de olefinas via catálise heterogênea e determina a morfologia da partícula de polímero em formação. O fenômeno da fragmentação caracteriza-se pela quebra da partícula original de catalisador, devido à tensão gerada pelo acúmulo do próprio polímero em formação dentro dos poros da partícula, que num determinado momento

ultrapassa o limite de resistência mecânica do suporte. Este fenômeno envolve a fratura das paredes dos poros e a consequente desintegração da estrutura original do catalisador (MERQUIOR, 2003).

A fragmentação do conjunto suporte/partícula deve ocorrer de forma adequada, conferindo boas propriedades morfológicas à partícula final. Entende-se por boas propriedades morfológicas a réplica da partícula inicial (que é o próprio catalisador), diferenciada da partícula final apenas pelo tamanho, que deve ser superior e proporcional à quantidade de polímero formado nos sítios ativos (KAKUGO *et al.*, 1989).

A depender das condições iniciais de polimerização, a fragmentação pode não ocorrer da forma desejada, causando a quebra excessiva da partícula, gerando grande quantidade de partículas com tamanho reduzido (conhecidas como “finos” na indústria de fabricação de polímeros). A ocorrência dessas partículas pode provocar diminuição da atividade dos sítios ativos do catalisador, bem como causar sérios problemas no processo de fabricação dessa resina nas etapas posteriores à etapa de reação (McKENNA & SOARES, 2001).

Para evitar tal problema, destaca-se o emprego corrente na indústria de uma etapa chamada de pré-polimerização (WEBB *et al.*, 1991). Esta técnica consiste em polimerizar a partícula de catalisador em condições brandas, antes da partícula ser colocada na corrente principal de polimerização. Intuitivamente, em condições operacionais menos severas, a fragmentação ocorre de forma suave e controlada, garantindo-se, assim, a produção de partículas de pré-polímero com boas qualidades morfológicas. Em seguida, as partículas de pré-polímero, que contêm as partículas de catalisador fragmentadas, podem ser submetidas com segurança a condições mais drásticas de polimerização, visando alcançar alta produtividade e um produto final com boas características morfológicas.

Este trabalho tem como objetivo contribuir com a pesquisa do tema de fragmentação de catalisadores heterogêneos, validando experimentalmente o modelo de fragmentação baseado no modelo de polimerização em duas fases (MERQUIOR, 2003) e no modelo de quebramento baseado no balanço de energia mecânica gerada e dissipada pela partícula em formação originalmente proposto por MERQUIOR (2003). Possíveis melhorias do modelo de quebramento, baseadas na observação dos resultados experimentais, também são propostas. Também baseado nos resultados experimentais e

posteriores resultados do modelo, o trabalho apresenta uma nova visão de como ocorre a etapa de fragmentação da partícula na etapa de pré-polimerização.

O primeiro capítulo dessa dissertação traz uma breve descrição do contexto no qual se insere o assunto em questão, de forma a introduzir o leitor ao tema de uma forma geral, iniciando pela importância das poliolefinas nos dias atuais e o mercado atual das resinas. A seguir os principais processos de polimerização são apresentados, seguidos de uma introdução do conceito de fragmentação, bem como sua importância no processo de fabricação de poliolefinas. Ao final do capítulo, o objetivo do trabalho é formalmente apresentado.

O segundo capítulo mostra uma revisão bibliográfica sobre o processo de fragmentação da partícula e os assuntos que o envolvem. Discute-se o surgimento dos catalisadores Ziegler-Natta e as últimas publicações a respeito do fenômeno de fragmentação, assim como a evolução dos modelos, as suas limitações e o que existe de mais atual no campo da modelagem matemática e previsão da morfologia da partícula. Muitos trabalhos experimentais também são discutidos.

No terceiro capítulo é apresentado o conceito do modelo utilizado para previsão da morfologia do polímero obtido, abordando o modelo dinâmico de polimerização acompanhado com o estudo da fragmentação da partícula. O fenômeno de quebra do suporte é analisado por um modelo simples, que avalia o rápido desenvolvimento de tensões no interior da partícula, prevendo-se então a morfologia do pré-polímero.

No quarto capítulo, os reagentes, materiais, procedimentos experimentais e as técnicas analíticas utilizadas nos ensaios experimentais são descritas, de modo a mostrar da forma mais clara possível os recursos utilizados para a realização dos experimentos necessários ao objetivo desse trabalho. As particularidades da unidade experimental também estão descritas, para permitir a compreensão do procedimento realizado e sua replicação em caso de prosseguimento em trabalhos futuros. As técnicas analíticas utilizadas são explicadas em detalhe, para o melhor entendimento teórico sobre o seu funcionamento e a razão de sua utilização nesse trabalho.

No quinto capítulo são apresentados os principais resultados obtidos ao longo da realização desse trabalho. Primeiramente, os resultados experimentais são demonstrados com auxílio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual a superfície das partículas de polímero obtidas podem ser visualizadas, contribuindo de forma decisiva para o conhecimento da morfologia da partícula. Análises de distribuição de tamanhos de partícula do catalisador também são mostradas, de forma a

permitir a comparação entre a distribuição de tamanhos de partícula do catalisador e do polímero obtido, contribuindo também para avaliação da morfologia e do fenômeno de replicação. Além dos resultados analíticos, os resultados de predição de morfologia do modelo são apresentados e comparados com as observações experimentais, encerrando o capítulo.

No sexto capítulo, todos os resultados experimentais e do modelo do capítulo anterior são interpretados e comentados, fazendo-se uma análise crítica da metodologia de predição da morfologia bem como dos resultados experimentais obtidos à luz da literatura atual sobre o assunto. É abordada a dificuldade de definir um critério robusto para definição da réplica morfológica a partir de dados experimentais. Os resultados de predição do modelo utilizado são comparados criticamente com os resultados experimentais, e críticas e observações são feitas a esse respeito. Dados obtidos numa planta industrial de polimerização (polipropileno) são mostrados, com o objetivo de verificar a resposta do modelo de predição nas condições operacionais de reação praticadas na indústria, bem como auxiliar no critério para definição de réplica morfológica.

No sétimo e último capítulo, as conclusões desse trabalho são expostas, advindas da interpretação dos dados experimentais e dos resultados do modelo discutidos amplamente nos capítulos anteriores. Novos dados e interpretações são mencionados, relativos ao fenômeno de fragmentação da partícula catalisador/polímero, ainda não abordados na literatura técnica/acadêmica sobre o tema. É feita uma menção aos dados industriais utilizados e, por fim, sugestões de prosseguimento de trabalhos para o futuro, continuando assim o desenvolvimento desse área.

Esse trabalho foi desenvolvido no LMSCP (Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos) do PEQ (Programa de Engenharia Química) da COPPE (Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia) da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro).

## 2. Revisão Teórica e Bibliográfica

A indústria de poliolefinas tem grande relevância comercial nos dias de hoje, com movimentação aproximada de 100 milhões de toneladas de resina por ano (CHEMSYSTEMS, 2010). Dessa forma, o processo de polimerização de olefinas via catálise heterogênea para fabricação de PP e PE é de grande interesse comercial. Apesar das indústrias de poliolefinas já existirem há muito tempo, alguns aspectos da reação de polimerização ainda não foram completamente esclarecidos, embora estejam sendo frequentemente investigados por vários grupos de pesquisa ao redor do mundo. Isso motiva a área acadêmica a investir esforços com objetivo de melhor entender os fenômenos associados à polimerização de olefinas, e com isso contribuir cada vez mais com o desenvolvimento tecnológico dessa área (MERQUIOR, 2003).

Como já citado no capítulo anterior, as indústrias de poliolefinas tiveram início nos anos 1950, com a descoberta de Ziegler e Natta. Na Alemanha, Karl Ziegler descobriu que a combinação de certo metal de transição e compostos organometálicos polimerizavam eteno em condições de baixa pressão e temperatura, fazendo assim o polietileno. Na mesma época, na Itália, Giulio Natta também reconheceu que os catalisadores do tipo descrito por Ziegler eram capazes de polimerizar alfa olefinas para produzir polímeros estereorregulares. Modificando ligeiramente os catalisadores utilizados por Ziegler, Natta foi capaz de produzir polímeros lineares cristalinos altamente isotáticos a partir de alfa-olefinas não polares, como o propileno. As descobertas de Ziegler e Natta deram origem aos catalisadores Ziegler-Natta, amplamente empregados nas indústrias de poliolefinas atuais. Karl Ziegler e Giulio Natta ganharam, juntos, o prêmio Nobel de Química em 1963 pela descoberta (KASHIWA, 2004).

Os catalisadores desenvolvidos por Ziegler e Natta revolucionaram a produção de poliolefinas e vários processos foram desenvolvidos a partir dessa descoberta. Nesses processos, além da etapa de reação e recuperação de monômero, também existia a etapa de remoção do resíduo catalítico. Devido à baixa atividade, o resíduo de catalisador presente no polímero pós reator era ainda excessivo para comercialização do produto final e tinha que ser removido (KASHIWA, 2004).

No final dos anos 1960, foi desenvolvido o chamado “catalisador suportado”, no qual os sítios ativos de titânio, onde ocorre a reação de polimerização, ficam

depositados sobre um suporte poroso, com alta área específica. Essa mudança nos catalisadores Ziegler-Natta permitiu alcançar altas taxas de polimerização, melhorando o desempenho do catalisador, além de produzir polímeros mais estereorregulares (KASHIWA, 2004).

Como discutido brevemente na introdução deste trabalho, os instantes iniciais de uma polimerização são fundamentais para definição da morfologia da partícula. Esta etapa, conhecida na literatura por polimerização nascente, junto com a morfologia da partícula do catalisador empregado (suporte/catalisador) exercem papel importantíssimo sobre a dinâmica de crescimento da partícula polimérica, bem como sobre a própria cinética de polimerização. Os efeitos das etapas iniciais podem causar a desativação ou até mesmo a instabilidade térmica. Embora a polimerização nascente seja reconhecida como importante para a sequência da polimerização, nem todos os fenômenos que ocorrem nessa etapa são compreendidos pelos pesquisadores. Sendo assim, o projeto e o controle das reações podem ser deficientes, bem como as premissas a serem utilizadas para o desenvolvimento de novos processos (MERQUIOR, 2003).

Nesta revisão bibliográfica é apresentado um resumo da evolução do estudo do processo de fragmentação até os dias atuais. Primeiramente, a evolução dos catalisadores Ziegler-Natta é apresentada com o intuito de mostrar de forma abrangente os avanços que esses catalisadores sofreram desde seu aparecimento até os catalisadores chamados de última geração, utilizados nos dias de hoje. É apresentada, então, a etapa da pré-polimerização, sua concepção, seus benefícios e principais características. Em seguida, uma revisão da modelagem do crescimento da partícula é feita, apresentando-se os avanços feitos nessa área e as contribuições dos trabalhos para o entendimento atual desse fenômeno. Por fim, uma breve conclusão sobre a revisão é apresentada, inserindo o presente trabalho no contexto do tema abordado e dando continuidade às descobertas e discussões nessa área.

## 2.1. A Evolução dos Catalisadores Ziegler-Natta

Desde 1920, Karl Ziegler investigava uma nova classe de compostos organometálicos e sua aplicação na formação de ligações carbono-carbono. Em 1953, ele foi o primeiro a produzir polietileno utilizando uma mistura de  $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ . Poucos, na época, deram a devida importância às descobertas de Ziegler. Entre as exceções, estava Giulio Natta, professor do Instituto Politécnico de Milão (Itália), que

em março de 1954 conseguiu polimerizar propileno utilizando os catalisadores de Ziegler. Natta observou que o polipropileno obtido era composto de três estereoisômeros com propriedades físicas bastante diferentes (MOORE, 1996). Em outubro de 1954, Ziegler também conseguiu sintetizar polipropileno utilizando seu catalisador. Os catalisadores Ziegler-Natta são divididos em gerações e cada uma delas representa um avanço que está intrinsecamente ligado à evolução dos processos produtivos (MOORE, 1996).

### 2.1.1. Catalisadores de Primeira Geração

O catalisador de primeira geração, também conhecido como catalisador convencional, foi o primeiro a ser utilizado na polimerização estereoespecífica de olefinas. Consiste, basicamente, de tricloreto de titânio sólido ( $\text{TiCl}_3$ ) cocristalizado com um haleto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), como resultado da redução do tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) com compostos organometálicos, como, por exemplo, TEA (triethylalumínio -  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) ou DEAC (cloreto de dietilalumínio -  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ) (MOORE, 1996).

Como mostrado na Figura 2.1, o  $\text{TiCl}_3$  pode apresentar quatro tipos de estruturas cristalinas: hexagonal ( $\alpha$ ), linear ( $\beta$ ), cúbica ( $\gamma$ ) e uma estrutura intermediária (variando entre as formas hexagonal e a cúbica,  $\delta$ ). Conforme descrito por MOORE (1996), as formas  $\gamma$  e  $\delta$  são especialmente ativas na polimerização estereoespecífica de olefinas. A conversão entre as formas cristalinas do  $\text{AlCl}_3$  é feita por meio de tratamento térmico e moagem.

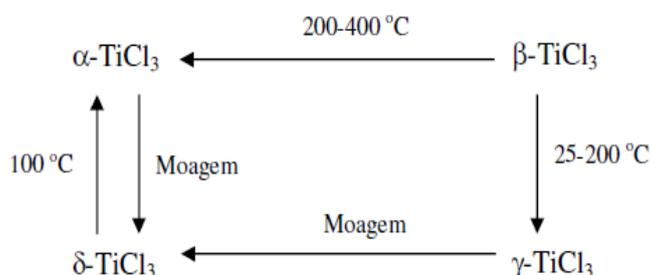


Figura 2.1 Conversão entre as formas cristalinas (MOORE, 1996).

O catalisador  $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  possui baixa produtividade, (0,8 – 1,2 kgPP/g de catalisador), grau de isotaticidade entre 90 e 94 % em massa, e uma área específica entre 30 e 40  $\text{m}^2/\text{g}$ . Em função da baixa atividade catalítica, o catalisador deve ser removido do polímero no final do processo de polimerização. A baixa isotaticidade exige a separação do polímero atático, para que o produto adquira as propriedades mecânicas desejadas. Além disso, a falta de um controle morfológico das partículas de polímero exigia processos complicados e caros para a separação do polímero formado do meio reacional (MOORE, 1996).

MATOS *et al.*(2001) estudaram um método para avaliação quantitativa das constantes cinéticas com catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração e metalocênicos nas polimerizações de polipropileno em lama. Através de um plano experimental, previamente elaborado, uma série de reações foi realizada, de modo a avaliar os parâmetros com influência nas constantes cinéticas. Os autores conseguiram interpretar e avaliar as constantes cinéticas na polimerização de olefinas em um reator em escala de laboratório. Posteriormente, os dados foram inseridos em um simulador de processo para avaliar o comportamento real de uma planta industrial.

### **2.1.2. Catalisadores de Segunda Geração**

No início da década de 1970, a Solvay desenvolveu um catalisador que apresentava uma área específica maior que 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , que proporcionou um aumento na produtividade em torno de 3,0 - 5,0 kgPP/g de catalisador e que não precisava mais ser removido do meio; porém a quantidade de material atático continuava muito alta. O aumento da produtividade observada é atribuído, principalmente, ao aumento da área específica e do número de sítios e, conseqüentemente, a uma melhor acessibilidade aos átomos de Ti. O catalisador permite certo controle morfológico das partículas do polímero formado (MOORE, 1996).

### **2.1.3. Catalisadores de Terceira Geração**

Era clara a necessidade de “expor” mais a superfície do catalisador de titânio ao meio reacional e uma das formas utilizadas era a utilização de suportes catalíticos. Desde o início da década de 1960, já se tentava obter um suporte para os catalisadores de titânio em compostos como sílica, alumina, hidróxidos e hidróxi-cloretos de magnésio. Estudos foram feitos para desenvolver novos catalisadores suportados com

altas atividades. Em 1968, descobriu-se que o catalisador  $\delta$ -TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> + cocatalisadores são muito ativos, tanto para o PE quanto para o PP. Na década de 1970, a adição de uma base de Lewis (doadores de elétrons) ao complexo catalítico conferiu alta seletividade ao sistema. A função do doador de elétrons interno é reagir com parte dos sítios ativos para modificar a distribuição de espécies ativas e alterar a especificidade do catalisador (MOORE, 1996). A coordenação superficial do TiCl<sub>4</sub> com MgCl<sub>2</sub> resulta na geração de uma variedade de sítios ativos, sendo que apenas uma fração destes sítios é altamente isoespecífica para a produção de polipropileno. O doador de elétrons externo é adicionado à lama de catalisador antes do ponto de alimentação nos reatores, com a finalidade de envenenar seletivamente os sítios não estereoespecíficos, transformar os sítios atáticos em sítios isotáticos e reagir com o alquil-alumínio, evitando reações adicionais com o doador interno (MOORE, 1996). A Figura 2.2 mostra alguns doadores de elétrons usados no sistema catalítico. A Tabela 2.1 mostra o desempenho dos catalisadores com diferentes bases de Lewis.

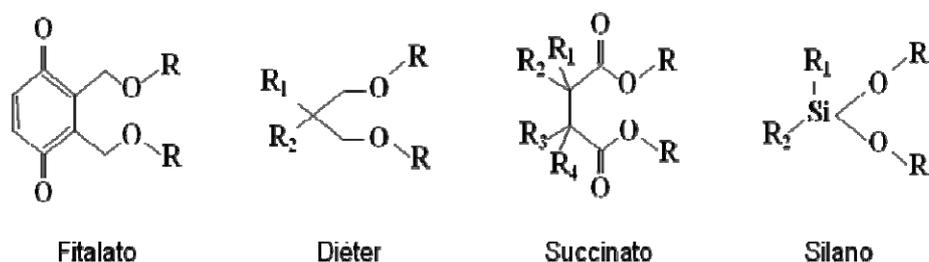


Figura 2.2 Doadores de elétrons usados no sistema catalítico (MOORE, 1996).

Tabela 2.1 Desempenho dos catalisadores com diferentes bases de Lewis (MOORE, 1996).

Catalisador	Cocatalisador	Máximo Índice de Isotaticidade (pp%)	Comentário
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub>	AlR <sub>3</sub>	50	
	AlR <sub>3</sub> / MPT	90	D <sub>e</sub> / Al ≥ 0,3
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> / EB	AlR <sub>3</sub>	60	Normal Al/Ti
	AlR <sub>3</sub> / MPT	90	Muito baixa Al/Ti
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> / DIBP	AlR <sub>3</sub>	70 a 80	Todas razões Al/Ti
	AlR <sub>3</sub> / DPMS	95 a 99	D <sub>e</sub> / Al ≥ 0,02
TiCl <sub>4</sub> / MgCl <sub>2</sub> / DE	AlR <sub>3</sub>	95 a 99	Dependendo de DE/Ti

EB – etilbenzoato, MPT – metil-p-tolueno, DIBP – diisobutilfitalato, DPMS – difenildimetoxi-silano, DE – 1,3 dieter, AlR<sub>3</sub> – trietilalumínio

#### **2.1.4. Catalisadores de Quarta Geração**

Os catalisadores de quarta geração possuíam altos rendimento e isotaticidade, sendo conhecidos como “catalisadores de atividade super alta” (Super High Activity Catalyst - SHAC). No início da década de 1980, uma nova combinação de doadores de elétrons (diésteres, como doadores internos, e silanos, como doadores externos) melhorou significativamente o rendimento e a isotaticidade do polímero formado, possibilitando a comercialização do polímero atático juntamente com o polímero isotático, sem prejudicar as propriedades mecânicas do produto (MOORE, 1996).

MATOS *et al.* (2002) estudaram um método para avaliação quantitativa das constantes cinéticas com catalisadores Ziegler-Natta de quarta geração e metalocênicos nas polimerizações de olefinas, abordado previamente no trabalho de MATOS *et al.* (2001). Os autores mostraram que o método proposto permitiu interpretar quantitativamente os dados experimentais na polimerização de olefinas e fazer uma avaliação dos parâmetros cinéticos, que foram também inseridos em um simulador de processo para avaliar o comportamento real de uma planta industrial.

#### **2.1.5. Catalisadores de Quinta Geração**

Na segunda metade da década de 1980, foi introduzido um novo tipo de doador de elétrons: os diéteres do tipo 1,3-diéteres. Se usados como doadores internos, esses compostos promovem altos índices de isotaticidade e altos rendimentos, sem a necessidade de um doador externo (MOORE, 1996).

#### **2.1.6. Catalisadores de Sexta Geração**

Os catalisadores de sexta geração também são conhecidos como catalisadores metalocênicos. Esses catalisadores são homogêneos e estereoespecíficos, obtidos pela combinação de complexos orgânicos de metais de transição (por exemplo, Hf ou Zr complexados por derivados de anel ciclopentadienila) com um cocatalisador (por exemplo, metil-aluminoxano - MAO), sendo capazes de gerar polipropileno tanto isotático como sindiotático com altos rendimentos e especificidade. Esta descoberta gerou um enorme interesse, tanto na indústria como no meio acadêmico, devido à possibilidade de gerar produtos com propriedades até então não obtidas com outros catalisadores (MOORE, 1996). Como os catalisadores metalocênicos são solúveis, desenvolvem-se esforços para a criação de técnicas eficientes para a heterogeneização

desses sistemas catalíticos (MATOS *et al.*, 2001). Na Tabela 2.2 são apresentadas as composições, produtividades, isotaticidades e a possibilidade de controle morfológico para cada geração dos catalisadores.

Tabela 2.2 Desempenho das gerações dos catalisadores (MOORE, 1996)

Geração	Composição	Produtividade <sup>a</sup> (kgPP/gcat)	Isotaticidade (pp %)	Controle morfológico
1 <sup>a</sup>	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> 0,33AlCl <sub>3</sub> + DEAC	0,8 - 1,2	90 - 94	Impossível <sup>b</sup>
2 <sup>a</sup>	$\delta$ -TiCl <sub>3</sub> + DEAC	3-5 (10-15)	94 - 97	Possível
3 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Ester/MgCl <sub>2</sub> + TEA/Ester	5-10 (15-30)	90 - 95	Possível
4 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Diester/MgCl <sub>2</sub> + TEA/Silano	10-25 (30-60)	95 - 99	Possível
5 <sup>a</sup>	TiCl <sub>4</sub> /Dieter/MgCl <sub>2</sub> + TEA	25-35 (70-120)	95 - 99	Possível
6 <sup>a</sup>	Zirconoceno + MAO <sup>d</sup>	(5–9.10 <sup>3</sup> ) (Zn) <sup>c</sup>	90 - 99	Ainda não obtido

<sup>a</sup> Polimerização em lama, 70°C, 0,7 MPa, 4 h e H<sub>2</sub> para controle de peso molecular (valores entre parênteses – polimerização em massa, 70°C, 2h e H<sub>2</sub>),<sup>b</sup> Só é possível com TiCl<sub>3</sub> reduzido com alquil-alumínio com tamanho de partícula de 200-300  $\mu$ m.

<sup>c</sup> Uma hora de polimerização, <sup>d</sup> MAO – Metil-aluminoxano, TEA – trietilaluminio

## 2.2. A Fragmentação

Na maioria dos processos atuais de produção de poliolefinas, são utilizados catalisadores heterogêneos, nos quais o sítio ativo, responsável pela reação de polimerização, está disperso em outro material, o suporte, o qual é responsável por aumentar a área específica do sítio ativo, expondo-o ao monômero e permitindo, assim, que ocorra a reação de polimerização. Dessa forma, os sítios ativos, o polímero e o monômero estão em fases distintas durante a reação, pois o monômero está na fase líquida ou gasosa, enquanto os sítios ativos estão dispersos na fase polimérica, sólida. Isso dificulta a transferência de massa e calor, em razão das resistências envolvidas no transporte entre fases distintas.

Os atuais catalisadores Ziegler-Natta são catalisadores heterogêneos. Normalmente o titânio é disperso num suporte sólido. O cloreto de magnésio é o suporte mais utilizado. Ao final do processo, o tamanho das partículas de catalisador é da ordem de alguns micrômetros. Então, as partículas são prontamente embebidas num solvente inerte (WEBB *et al.*, 1991), para evitar sua desativação antes de serem utilizadas para polimerização. Em virtude da alta atividade, qualquer contato com a umidade do ar, por

exemplo, é suficiente para desativar o catalisador. Estando imerso num solvente inerte, geralmente óleo mineral, o catalisador é preservado até o momento de sua utilização.

Ao serem introduzidas dentro de um ambiente reacional, as partículas de catalisador entram em contato com o monômero, dando início à reação de polimerização. Inicia-se então o processo de adsorção do monômero na superfície da partícula. O monômero então difunde nos poros da partícula, onde sorve no polímero e depois difunde através da camada de polímero que cobre o sítio ativo, onde ocorre a polimerização. O polímero formado “empurra” o polímero já existente no sentido radial, aumentando o tamanho da partícula (McKENNA & SOARES 2001). Se o polímero formado for cristalino, o espaçamento entre as cadeias poliméricas é diminuto; com isso, o transporte do monômero até o centro ativo é dificultado, podendo até chegar ao ponto de interromper a reação. Se a camada de polímero fosse totalmente amorfa, certamente o transporte do monômero seria facilitado; porém outras implicações operacionais poderiam causar sérios problemas, como aglomeração das partículas. Além disso, o polímero final deve atender certas propriedades, como módulo de flexão e resistência ao impacto, que definem a aplicação final. No caso de um polímero totalmente amorfo, essas propriedades não seriam atendidas. Dessa forma, pode-se entender que o polímero formado é semicristalino e que a combinação dos dois estados, cristalino e amorfo, cria resistência ao transporte do monômero na fase polimérica. Eventualmente, após determinado tempo de reação, a resistência ao transporte pode acarretar na perda prematura da atividade do catalisador. Esse fenômeno normalmente não ocorre nas indústrias de poliolefinas, pois os catalisadores são projetados para fragmentar durante o decorrer da reação, e com isso facilitar o transporte do monômero até o centro ativo da partícula, aumentando sua produtividade (MERQUIOR, 2003). Esse fenômeno, a fragmentação, será discutido a seguir. O entendimento da fragmentação é de fundamental importância para esse trabalho.

Na polimerização de olefinas via catálise heterogênea, o sistema suporte-catalisador-polímero deve acumular um nível de energia capaz de deslocar a fase polimérica ao redor do sítio ativo durante o curso da polimerização, permitindo inserção de uma nova molécula de monômero na cadeia em crescimento. Além disso, existem ainda as etapas de sorção e de transporte na fase polimérica, que podem ser encaradas como barreiras químicas e físicas do sistema (MERQUIOR, 2003). A depender do suporte e suas características morfológicas, duas situações podem ocorrer (WEBB *et al.*, 1991; McKENNA e SOARES, 2001):

- O suporte é friável e então se quebra em vários fragmentos (micro-partículas ou partículas primárias) devido à tensão mecânica nos poros, provocada pelo crescimento de polímero. Essa fragmentação produz partículas de polímero porosas, facilitando o acesso do monômero aos centros ativos;
- O suporte do catalisador não é friável (rígido) e não quebra pela tensão mecânica gerada pelo crescimento de polímero. Os poros do suporte ficam cheios de polímero e o monômero não consegue acessar o centro ativo, podendo levar a uma drástica diminuição da atividade do catalisador. Essa condição não é desejada.

A primeira situação descrita acima é o fenômeno do qual depende a continuidade das reações de polimerização realizadas via catálise heterogênea; isto é, a fragmentação do suporte do catalisador. De maneira bem objetiva, pode-se definir o fenômeno de fragmentação como sendo a quebra do suporte do catalisador devida à tensão acumulada no interior dos poros, gerada pelo polímero em formação. Ao preencher o espaço disponível dos poros do suporte, o polímero exerce uma força contra as paredes do suporte, que, sendo maior que a resistência mecânica do material, causa a quebra do suporte, dando início ao processo de fragmentação. O processo de fragmentação continua durante a polimerização, permitindo que o monômero acesse o sítio ativo do catalisador (átomos de titânio, no caso dos catalisadores Ziegler-Natta empregados para polimerização de propeno).

Esse processo de fragmentação deve ser realizado de forma controlada, permitindo que as partículas iniciais aumentem de tamanho de forma semelhante; caso contrário, a forma inicial da partícula de catalisador é destruída. Uma alternativa muito utilizada na indústria para controlar a fragmentação é a chamada etapa de pré-polimerização, que será explorada nos próximos parágrafos.

### 2.3. A Pré-Polimerização

De forma bem simples e objetiva, pode-se definir a pré-polimerização como sendo uma polimerização realizada em condições mais amenas; ou seja, em temperaturas significativamente menores que as praticadas nas reações industriais cujo objetivo é maximizar a produção de polímero. O principal objetivo da pré-polimerização é promover a fragmentação controlada da partícula suporte-polímero,

criando uma “casca” de polímero ao redor dos sítios ativos, que, em condições mais severas de reação (maiores temperaturas e altas taxas de polimerização), é capaz de absorver a energia gerada na partícula, promovendo, uma fragmentação controlada e levando à réplica morfológica da partícula.

Uma fragmentação muito rápida pode fazer com que a partícula original se rompa de forma brusca, levando à formação de finos que se espalham pelo reator. Os finos podem aderir nas paredes do reator, em virtude de seu tamanho diminuto e alta área específica, provocando fenômeno conhecido como “fouling”. Esta situação é indesejável, pois favorece a produção de polímero com baixa massa molar, morfologia irregular e ainda entope as linhas e os equipamentos de processo, além de causar incrustações e prejuízo nos trocadores de calor.

CHU *et al.* (2000) investigaram o efeito da pré-polimerização e da presença de hidrogênio na copolimerização de eteno/1-hexeno utilizando dois catalisadores com estruturas diferentes de titânio ( $Ti^{3+}$ ) suportados em cloreto de magnésio e verificaram que a pré-polimerização aumentou significativamente a taxa de polimerização. A presença de hidrogênio causou efeito oposto, diminuindo a taxa. Em ambos os catalisadores testados, a reatividade relativa do hexeno-1 aumentou na copolimerização, causando mudanças na distribuição das ramificações de cadeias curtas (SCBD), pela diminuição da fração rica em eteno, e aumento da fração borracha eteno/1-hexeno, sem alterar a distribuição de massas molares. Na presença de hidrogênio, o catalisador com o sítio ativo ( $Ti^{3+}$ ) isolado apresentou um grande aumento na reatividade do hexeno-1.

YIAGOPOULOS *et al.* (2001) desenvolveram um modelo de crescimento de partícula baseado nas transferências interna (intra-partícula) e externa (inter-partícula) de massa e energia na polimerização em fase gasosa. Os autores demonstraram que as resistências às transferências de massa e energia observadas logo nos primeiros instantes da polimerização de catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade podem acarretar na morfologia ruim da partícula, bem como na fusão da partícula e aglomeração. Os autores também verificaram que a pré-polimerização desse catalisador pode reduzir significativamente as resistências de transferência de massa e energia, minimizando significativamente os efeitos citados anteriormente. Essa etapa é fundamental para o controle da morfologia do polímero, bem como para a operabilidade do reator em questão.

PATER *et al.* (2001) realizaram polimerizações com propeno líquido utilizando catalisador Ziegler-Natta de quarta geração em taxas de reação extremamente baixas.

Dessa forma, os autores avaliaram a morfologia da partícula e a fragmentação do catalisador. Foi verificado que nos primeiros instantes da polimerização a taxa de reação diminui significativamente com o aumento da quantidade de polímero produzida (chamado rendimento da pré-polimerização, g PP/g catalisador), sendo esse fenômeno decorrência da mudança na morfologia da partícula, à medida que o polímero é produzido, a partícula passa a ser constituída por uma matriz polimérica com fragmentos de catalisador. Nos experimentos realizados, a taxa de reação permaneceu estável com o aumento do rendimento na pré-polimerização até valores de aproximadamente 2 – 4 gramas de polímero por grama de catalisador. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterização do pré-polímero obtido. Baseados nas observações, o modelo de fragmentação em camadas de “fora para dentro”, até então tido como o que melhor descrevia o fenômeno da fragmentação, não pôde ser evidenciado, sugerindo que outros modelos devessem ser estudados e que a fragmentação poderia ocorrer em qualquer posição da partícula.

PATER *et al.* (2002) estudaram a influência da temperatura de polimerização, concentração de monômero, concentração de hidrogênio e método de pré-polimerização sobre a cinética de polimerização. Foi observado que as energias de ativação dependem fortemente do método de cálculo da concentração de monômero no centro ativo. Em todos os casos, as energias de ativação são relativamente altas e a taxa de polimerização não parece ser limitada por difusão intrapartícula de monômero. Com o catalisador utilizado, com altas taxas iniciais de reação, é necessário realizar a pré-polimerização, para prevenir fusão da partícula por descontrole térmico. Quando a concentração de monômero varia, a taxa inicial de reação permanece constante durante uma faixa ampla de concentrações, porém cai drasticamente em concentrações baixas. Isso pode ser devido às diferenças de concentrações entre o centro ativo da partícula e o seio do fluido. A taxa de reação aumenta rapidamente com o aumento da concentração de hidrogênio em concentrações baixas; em altas concentrações de hidrogênio esse efeito desaparece, formando-se um platô, indicando que a máxima taxa de reação em função da concentração de hidrogênio foi encontrada.

PATER *et al.* (2003a) desenvolveram um método para observar a partícula de polímero durante a polimerização utilizando imagens em infravermelho, capaz de avaliar a temperatura da superfície das partículas de catalisador. A curva de temperatura com o tempo mostrou que a temperatura máxima foi atingida após alguns minutos, sendo a variação de temperatura máxima de 20 °C, como esperado, a variação de

temperatura dependia fortemente da taxa de reação e do tamanho da partícula. Foi verificado também aumento na taxa de polimerização quando eteno era adicionado na etapa de pré-polimerização. Três hipóteses foram sugeridas: o eteno pode agir como o hidrogênio e ativar alguns sítios ativos, aumentando o número de centro ativos do catalisador; com a adição de eteno, aumenta a fração de fase amorfa no polímero, aumentando a solubilidade do monômero e, conseqüentemente, a taxa de polimerização; o eteno ativa os sítios de titânio, aumentando a taxa de propagação.

PATER *et al.* (2003b) realizaram polimerizações em propeno líquido, com e sem a etapa de pré-polimerização, sendo a pré-polimerização realizada de duas formas: com temperatura constante e com aumento brusco de temperatura. Foi demonstrado que a realização da pré-polimerização antes da polimerização propriamente dita (conduzida a mais altas temperaturas) pode aumentar a taxa da reação. Isso seria devido à prevenção do descontrole térmico e da fusão da partícula.

MONJI *et al.* (2009) realizaram um estudo experimental comparando diferentes métodos de pré-polimerização e sua influência na polimerização final. Foram aplicadas a pré-polimerização isotérmica (IPP), na qual a reação foi mantida a temperatura constante em 10 °C durante 30 minutos antes do início da polimerização, realizada na temperatura de 70 °C, e a pré-polimerização não-isotérmica (NIPP), na qual uma rampa de temperatura foi aplicada, partindo da temperatura de pré-polimerização até a temperatura de polimerização (de 10 °C até 70 °C) em 30 minutos. Além disso, um novo método foi usado, consistindo na combinação dos outros dois métodos (INM): durante 20 minutos fez-se a pré-polimerização isotérmica a 10 °C seguidos de mais 10 minutos de aumento gradativo de temperatura até atingir a temperatura de polimerização.

O polímero obtido pela estratégia INM apresentou melhor forma esférica, se comparado com os outros métodos. O polímero obtido com IPP apresentou formato esférico mais uniforme e menor porosidade, se comprado com a NIPP. Verificou-se também que a pré-polimerização melhora a morfologia do polímero, pois uma fina camada de polímero é formada sobre o catalisador, protegendo-o de choques nas condições de polimerização normais (pressão e temperaturas mais elevadas). A morfologia do polímero também é muito afetada pela temperatura de pré-polimerização, pois notou-se uma destruição gradual da morfologia com o aumento da temperatura de pré-polimerização, em razão da taxa de polimerização aumentar com o aumento da temperatura. A atividade e estereoespecificidade do catalisador aumentaram com a pré-polimerização.

## 2.4. A Modelagem do Crescimento da Partícula

Os primeiros catalisadores de Ziegler-Natta datam dos anos 1950, conforme já citado. Naquela época, o catalisador não era suportado e não havia estudos mais profundos relacionados à fragmentação. Pode-se dizer que o primeiro modelo de fragmentação consistia no fato de que não havia fragmentação; ou seja, admitia-se que o polímero crescia ao redor de um núcleo sólido de catalisador, que permanecia intacto ao longo da polimerização, sendo esse modelo conhecido na literatura como *solid core model* (McKENNA & SOARES, 2001).

Buscando sempre o aumento da atividade do catalisador, no final dos anos 1960 foram desenvolvidos os catalisadores Ziegler-Natta suportados (KASHIWA, 2004). Com isso, novas teorias começaram a ser estudadas, pois o modelo anterior, que não considerava a quebra da partícula inicial, não era capaz de representar o crescimento da partícula, nem as propriedades do polímero final.

Em 1971, Schmeal e Street e também Sing e Merrill desenvolveram o modelo de fluxo polimérico (*Polymer Flow Model – PFM*), mais tarde, modificado por Galvan e Tirrell (McKENNA & SOARES, 2001). O modelo de fluxo polimérico admite que o polímero e os fragmentos de catalisador formam uma fase contínua, uma matriz polimérica pseudo-homogênea. A difusão do monômero e a transferência de calor ocorrem através dessa matriz. O PFM não considera explicitamente a fragmentação do catalisador nem a natureza heterogênea da partícula formada.

Na década de 1970, vários autores desenvolveram as primeiras versões do modelo multi-grãos (*Multigrain Model – MGM*), no qual dois níveis de transferência de massa e calor são considerados (McKENNA & SOARES, 2001). A macro-partícula é formada de pequenas micro-partículas, que consistem de fragmentos de catalisador com os centros ativos na superfície cobertos de polímero vivo e morto. O monômero primeiro difunde nos poros (vazios) da macro-partícula, sorvendo no polímero e depois difundindo através da camada de polímero que cobre o fragmento de catalisador até chegar na partícula, onde ocorre a polimerização. O polímero formado “empurra” o polímero já existente no sentido radial, aumentando o tamanho (raio) da partícula (macro-partícula) (McKENNA & SOARES, 2001).

A *Figura 2.3* mostra esquematicamente os modelos físicos de polimerização, núcleo sólido, fluxo polimérico e multi-grãos (respectivamente “solid core model”, “polymer flow model” e “multi-grain model”).

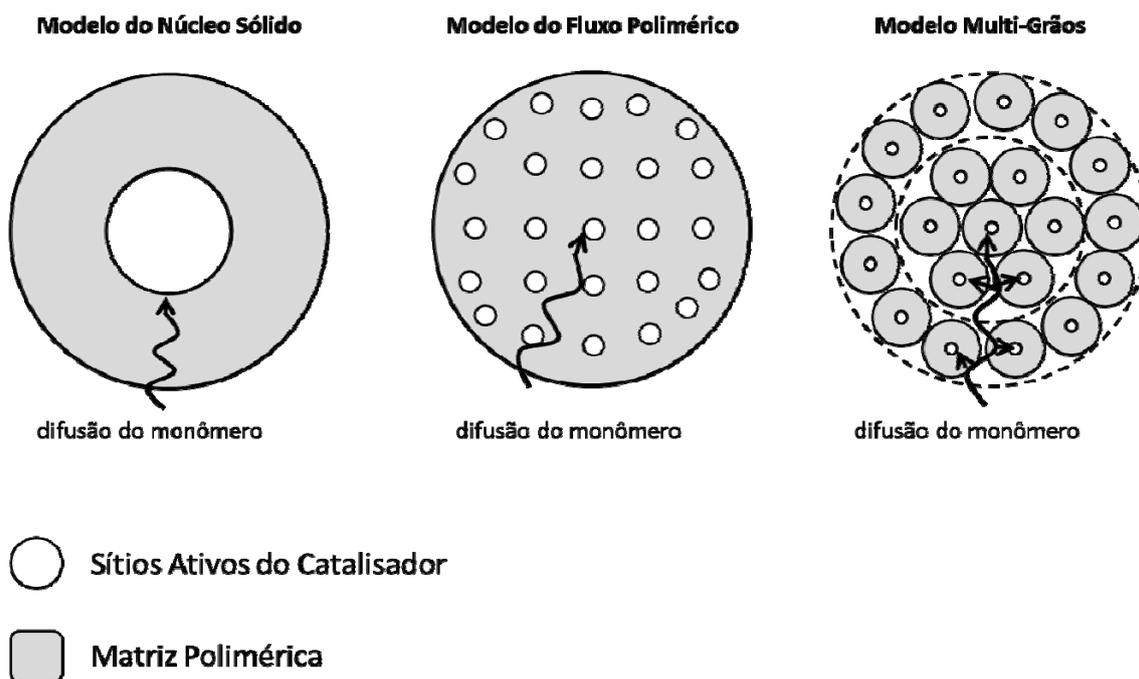


Figura 2.3 Modelos físicos de polimerização, adaptado de McKENNA & SOARES (2001)

FLOYD *et al.* (1986) avaliaram os efeitos da transferência de massa e calor na partícula, utilizando o modelo de multi-grãos (MGM) nas polimerizações de propeno e eteno em fase líquida e gasosa. Pelas análises apresentadas, na maioria das condições operacionais o gradiente de temperatura durante a polimerização pode ser considerado desprezível, tanto na micropartícula quanto na macropartícula, em polimerizações em fase gás ou em lama. Já os efeitos de transferência de massa intrapartícula são significativos tanto na micropartícula quanto na macropartícula, para polimerizações em lama; entretanto, em polimerizações em fase gasosa, o efeito da transferência de massa na micropartícula pareceu ser mais importante.

KAKUGO *et al.* (1989) examinaram partículas de polímero nascente, utilizando técnicas de difração e espalhamento de raios-x, além de microscopia eletrônica. Os autores constataram que nos primeiros estágios da polimerização os cristalitos de catalisador ficam dispersos uniformemente nas partículas de polímero. Com o progresso da polimerização, as subpartículas de polímero contendo cristalitos de catalisador se formam. Com o curso da polimerização, essas subpartículas se desintegram em partículas primárias de polímero com catalisador e continuam crescendo. A taxa de

crescimento, é proporcional à raiz cúbica da razão entre a massa de polímero produzida, e a massa de catalisador (rendimento catalítico).

FERRERO & CHIOVETTA (1991a) analisaram a importância da fragmentação do catalisador durante a polimerização do propileno em meio líquido. Verificaram que em meio líquido a densidade da partícula inicial, o tamanho da micropartícula e a cristalinidade do produto exercem influência combinada sobre o fenômeno da fragmentação, modificando as taxas de transferência de massa e de reação química, afetando a temperatura do processo. A estrutura do suporte pode afetar a polimerização, já que o descontrole térmico é mais provável de ocorrer enquanto a fragmentação está em desenvolvimento. No trabalho seguinte, FERRERO & CHIOVETTA (1991b) compararam os resultados em meio líquido e gasoso. Os resultados das simulações confirmaram as expectativas de que em meio líquido a temperatura do processo seria menos sensível à atividade do catalisador, devido a uma taxa mais baixa de transferência de massa e à grande facilidade para transferência de calor da macropartícula para o meio. Entretanto, o rendimento de polímero é menor do que em meio gasoso.

FERRERO & CHIOVETTA (1991a, 1991b) propuseram modelos de fragmentação chamados de “casca de cebola”, pois admitiam explicitamente a fragmentação em camadas de fora para dentro. Esses modelos foram questionados posteriormente por outros trabalhos.

HUTCHINSON *et al.* (1992) utilizaram o MGM para descrever o crescimento da partícula numa reação de copolimerização, considerando em detalhe os fenômenos de sorção do monômero, transferência de massa, mudança de porosidade em função do crescimento da partícula, assim como a transferência de massa e calor através do filme externo da partícula. O modelo foi capaz de prever o desempenho do catalisador, incluindo as taxas de polimerização e a morfologia da partícula em diferentes condições operacionais. O grupo concluiu também que a inserção de uma etapa de pré-polimerização melhorou a morfologia da partícula, bem como aumentou levemente a taxa de polimerização. O trabalho ratificou a utilidade do MGM e sua capacidade de representar o fenômeno de fragmentação.

FERRERO *et al.* (1992) compararam o processo de fragmentação de dois sistemas catalíticos, um baseado no suporte de cloreto de magnésio e outro no suporte de sílica. Verificou-se que, no caso do suporte de cloreto de magnésio, a partícula inicial deveria ser representada como um complexo aglomerado de pequenos cristalitos, ao

contrário da rede de poros ramificada dos catalisadores suportados em sílica. Como resultado disso, concluíram que a fragmentação inicial da partícula de cloreto de magnésio é mais uniforme, quando comparada com o suporte de sílica. Esse mecanismo de fragmentação facilita a formação de maior quantidade de polímero por massa de catalisador.

WEICKERT *et al.* (1999) apresentaram uma análise crítica do que eles chamaram de problemas enfrentados na modelagem do crescimento da partícula porosa de polipropileno. Micrografias de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para partículas obtidas em reações conduzidas a diferentes temperaturas, com o objetivo de verificar a influência dessa variável na morfologia da partícula de polímero. Eles observaram que, a baixas taxas de polimerização, uma camada densa de polímero é formada em torno das micro-partículas, envolvendo-as. Da mesma forma, verificaram que, à medida que a temperatura de polimerização aumenta, a espessura da camada de polímero diminui, tornando-se mais fina, até desaparecer completamente. Obtém-se assim uma estrutura macroporosa, aberta e de baixa densidade aparente para o polímero em crescimento (ou seja, com propriedades morfológicas ruins).

Os autores também destacaram que a estrutura interna de uma partícula quebrada de polietileno, obtida por meio de reação em fase gasosa com catalisador metalocênico suportado, é composta por vários poros interconectados. Propuseram que a fragmentação do catalisador é resultado de um balanço entre a pressão hidráulica gerada nos poros e a rigidez do suporte. Os autores ressaltaram que um rápido aumento da pressão interna levaria à formação de um grande número de fragmentos, o que é esperado com catalisadores metalocênicos. Por outro lado, argumentaram que, se os poros de um suporte rígido forem muito pequenos, a produção rápida de polímero limitaria a transferência de massa para os sítios mais internos, fazendo com que a pressão hidráulica interna resultante não fosse suficiente para romper o suporte. Por fim, os autores apontaram que a acessibilidade dos sítios ativos, a atividade inicial e a transferência de massa são fatores determinantes da fragmentação e, por consequência, da morfologia da partícula final.

Também foi observado que antes do monômero ser convertido de gás (ou líquido) para polímero sólido no sítio ativo, é necessário que ocorram as seguintes etapas de transferência: (1) transporte para a superfície da partícula; (2) transporte através da camada de polímero que envolve a macropartícula, caso exista; (3) transporte através da rede de poros interconectados; (4) sorção na camada de polímero das micro-

partículas; e (5) transporte na camada de polímero para os sítios ativos. Os autores também afirmaram que a concentração de monômero nos macroporos seria igual à concentração no leito, já que a resistência ao transporte seria praticamente inexistente na rede de poros interconectados. Dessa forma, pode-se dizer que, não havendo resistência ao transporte dentro dos poros, o consumo de monômero nos sítios ativos é imediatamente compensado por um fluxo de massa convectivo do leito para o interior da partícula, que faz a representação matemática da transferência de massa por modelo puramente difusivo falho.

Em resumo, a fragmentação da partícula depende basicamente de dois fatores: a pressão hidráulica gerada pelo polímero produzido e a rigidez do suporte catalítico. Portanto, em polimerizações catalíticas, modelos de difusão podem não ser aplicáveis. A conversão do monômero líquido ou gasoso em polímero sólido força o fluxo de fluido através dos poros. Modelos reais de morfologia em duas fases são então necessários.

MERQUIOR *et al.* (2003) apresentaram uma nova maneira de analisar o processo de fragmentação da partícula. O método é baseado na análise da capacidade da partícula em dissipar a energia gerada no interior da partícula durante a polimerização; ou seja, um balanço entre as taxas de dissipação e acúmulo de energia na partícula. A combinação do critério de fragmentação e do modelo de polimerização pode ser usada para análise da etapa de pré-polimerização. A depender das condições operacionais, a resposta do modelo pode indicar diferentes respostas com relação à morfologia final da partícula: 1 - a partícula de polímero permanece intacta; 2 - a partícula deforma; 3 - a partícula quebra em várias partes pequenas (finos); 4 - a partícula funde.

O autor também realizou simulações manipulando as variáveis temperatura, pressão, concentração de monômero, diâmetro da partícula de catalisador e concentração de centros ativos. De acordo com os resultados obtidos, três perfis distintos de concentração de polímero podem ser obtidos durante a fragmentação da partícula:

1. Perfil decrescente, do centro da partícula para superfície, com a concentração máxima no centro. Como consequência, a fragmentação ocorre de “dentro para fora”. Esse tipo de perfil é obtido quando a resistência à transferência de massa não é significativa e a taxa de reação não é muito alta. Isso ocorre quando o tamanho da partícula de catalisador é pequena e a concentração de

centros ativos é baixa. Nesses casos, a taxa de reação é maior no centro da partícula devido à temperatura mais alta de reação, já que na superfície da partícula a temperatura é praticamente a mesma do seio do fluido.

2. Perfil crescente, do centro da partícula para superfície, com a concentração máxima na superfície da partícula. Como consequência, a fragmentação ocorre “de fora para dentro”. Esse tipo de perfil é obtido quando a resistência à transferência de massa é significativa e a taxa de reação é alta. Isso ocorre quando o tamanho da partícula de catalisador é grande e a concentração de centros ativos é alta. Nesses casos, a taxa de reação é maior na superfície da partícula devido à alta temperatura nessa região.
3. Concentração máxima de polímero localizada entre o centro e a superfície da partícula. Como consequência, a fragmentação ocorre nos dois sentidos de “dentro para fora” e “de fora para dentro”. Isso pode ser considerado como uma transição entre as duas condições descritas anteriormente. Entretanto, tal perfil pode ser observado quando tamanho da partícula de catalisador e a concentração de centros ativos são moderadas.

É interessante observar que, usualmente, é aceito que a fragmentação sempre ocorre de fora para dentro. Porém as simulações indicaram que outros dois modos de fragmentação podem ocorrer em polimerizações em condições mais brandas. Essas duas formas diferentes de fragmentação podem levar a propriedades morfológicas melhores.

O efeito da variação do coeficiente de troca térmica sobre os efeitos térmicos foi investigado. Verificou-se que a concentração máxima de polímero se move da superfície para o centro com o aumento do coeficiente de troca térmica entre o fluido e a partícula. Esse resultado indica que as condições de troca térmica têm grande efeito sobre as propriedades morfológicas finais do polímero.

Em uma das análises, foi evidenciado que o aumento na concentração de monômero e de centros ativos requer menores diâmetros de partícula, com objetivo de manter a fragmentação sob controle. Em alguns casos, pode ocorrer fusão do polímero antes mesmo da fragmentação, caso a taxa de reação seja muito alta, o que eleva a temperatura e, conseqüentemente, aumenta mais ainda a taxa de polimerização. Nesse caso, pode ocorrer aglomeração de partículas.

Com relação às condições de polimerização, na fase líquida o comportamento é similar ao da fase gasosa; porém, na fase líquida a sensibilidade ao tamanho da partícula

é menor, quando comparada à fase gasosa, devido ao maior coeficiente de troca térmica na fase líquida. Entretanto, é importante ressaltar que pré-polimerizações em fase líquida devem ser feitas em condições mais brandas do que em fase gasosa. Nesse caso, dependendo das condições de pré-polimerização, fusão pode ocorrer antes da fragmentação da partícula.

Dando continuidade ao trabalho anterior, MERQUIOR *et al.* (2005) propuseram um modelo dinâmico de duas fases, considerando a fase sólida (partícula) e a fase fluida (monômero, gás ou líquido) com objetivo de melhorar as previsões da morfologia da partícula, feitas até então com modelos que consideravam apenas uma fase.

Segundo os resultados obtidos, tanto para polimerizações em fase líquida como em fase gasosa, o modelo tradicional meramente difusivo apresentou resultados muito parecidos com o modelo proposto de duas fases em condições brandas de polimerização. Porém, quando condições mais severas de polimerização são utilizadas, o desempenho dos modelos é bem diferente, devido ao desenvolvimento de grandes fluxos convectivos quando a taxa de polimerização é elevada. O fluxo convectivo pode exercer grande influência no curso da polimerização e, conseqüentemente, na morfologia final do polímero. Geralmente, a consideração do fluxo convectivo leva ao cálculo de maiores taxas de polimerização e, assim de maiores temperaturas nos primeiros momentos da reação. Por conseqüência, uma fragmentação mais rápida do suporte é esperada. Foi mostrado ainda que, quando a partícula inicial de catalisador contém material inerte, a concentração do inerte aumenta em certos pontos da partícula, enquanto a concentração de monômero diminui muito rapidamente no momento da fragmentação. Dessa forma, o material inerte pode contribuir com a redução da taxa de reação local, contribuindo para uma fragmentação mais uniforme.

KANELLOPOULOS *et al.* (2004) analisaram os efeitos do tamanho inicial da partícula de catalisador, concentração de monômero no sítio ativo, morfologia do catalisador (como porosidade, e extensão da pré-polimerização) e condições hidrodinâmicas sobre o crescimento e superaquecimento de catalisadores Ziegler-Natta com alta atividade, usados em polimerizações em fase gasosa. A equação de Stefan-Maxwell para sólidos porosos foi combinada com balanços de massa das espécies envolvidas e balanços de energia para prever a evolução espacial de concentração e temperatura e a taxa de polimerização da partícula de catalisador.

Os autores concluíram que a taxa de polimerização e o superaquecimento aumentam com o aumento do tamanho inicial da partícula de catalisador. A adição de

diluyente introduz uma resistência à transferência de monômero da fase “bulk” para a partícula, resultando num decréscimo inicial na taxa de polimerização e aumento do superaquecimento. A sorção de monômero afeta muito a taxa de polimerização e a fusão da partícula, especialmente no início da polimerização. A correlação de Ranz-Marshall subestima o valor de coeficiente de película de transferência de calor para sólido-gás, resultando em sobre-estimação da temperatura da partícula. Finalmente observou-se que a cristalinidade do polímero pode afetar fortemente a taxa de polimerização e o superaquecimento da partícula; portanto, para catalisadores com altas atividades, é necessário o controle da morfologia antes de injetar o catalisador no meio reacional.

AGARWAL (2004) avaliou a influência do crescimento da camada de polímero nos perfis de tensão e concentração e, portanto, na taxa de polimerização, através da modelagem do transporte de monômero através do polímero em deformação. O polímero forma uma camada que encapsula a partícula de catalisador. Com isso, ocorre a resistência à difusão do monômero, criando-se uma resistência viscoelástica, por causa da necessidade de ocorrer a deformação da fase polimérica para que se crie espaço adicional para acomodar o polímero em formação.

PIMPLAPURE *et al.* (2005) realizaram experimentos e fizeram medições da taxa de polimerização ao longo da reação. Verificou-se que, nos momentos iniciais da polimerização, ocorre uma queda na taxa de polimerização, em consequência da formação de uma camada de polímero ao redor dos sítios ativos do catalisador, que os autores denominaram de encapsulamento. A causa para a queda na atividade do catalisador seria a baixa concentração de monômero na partícula. Esse efeito inicia-se logo que os centros ativos entram em contato com o monômero e a primeira cadeia de polímero é formada, permanecendo até que o rendimento da reação atinja 2 a 3 g PP/ g catalisador. Verificou-se a existência de um platô na atividade, indicando que não haveria mais limitações na transferência de massa.

ZHENG & LOOS (2006) realizaram polimerizações com catalisadores metalocênicos suportados em sílica e catalisadores Ziegler-Natta suportados em cloreto de magnésio em condições brandas de reação, e interrompendo a polimerização logo nos primeiros instantes, de modo que a reação tivesse rendimento bem baixo, e a pouca quantidade de polímero formada por quantidade de catalisador fosse baixa. Essas partículas foram caracterizadas com a utilização de microscopia eletrônica de varredura. Os autores concluíram que o fenômeno da fragmentação é governado pela “competição”

entre o acúmulo e o alívio de tensões na partícula em crescimento. Em condições similares de polimerização, catalisadores menos porosos tendem a fragmentar na superfície, devido à limitação na difusão do monômero até os sítios ativos. Por outro lado, catalisadores mais porosos impõem menos limitações à difusão do monômero e a polimerização ocorre em todo o suporte da partícula de catalisador, acarretando na fragmentação instantânea em toda a partícula. Por fim, a adição de um comonômero retarda o processo de fragmentação, em razão da alta mobilidade das cadeias de copolímero.

HORÁCKOVÁ *et al.* (2007) realizaram a modelagem dos primeiros estágios do crescimento da partícula catalisador/polímero. O polímero, o suporte poroso e a fração de vazios foram discretizados e acoplados por interações de força e transferência de massa. O modelo de morfogênese foi aplicado para prever as observações experimentais selecionadas, utilizando dois padrões de fragmentação: o “encolhimento”, no qual a partícula fragmenta de fora para dentro; e a biseção contínua. Concluíram que uma variedade de padrões morfológicos podem ocorrer durante a fragmentação da partícula, devido às interações complexas entre reação, transporte de monômero e propriedades viscoelásticas do polímero. O estágio chave para a evolução da morfologia do polímero é a fragmentação do suporte do catalisador.

MACHADO *et al.* (2010) realizaram um estudo experimental dos primeiros estágios da polimerização de propileno e etileno em fase gasosa, utilizando um reator de leito fixo, no qual a reação foi interrompida em seus primeiros instantes. Catalisadores Ziegler-Natta suportados em cloreto de magnésio e metallocenos suportados em sílica foram avaliados. Os autores mostraram que, dependendo das condições operacionais utilizadas, padrões distintos e não uniformes de fragmentação podem ser encontrados, confirmando diferentes cenários descritos por publicações anteriores (MERQUIOR *et al.*, 2003). Condições brandas de polimerização favorecem o desenvolvimento de uma fragmentação uniforme, enquanto condições mais severas levam à fragmentação abrupta da partícula. Também mostraram que a distribuição de massas molares e atividades catalíticas obtidas nos primeiros instantes sugerem a existência de gradientes de temperatura significantes na partícula em crescimento.

## 2.5. Conclusões

Pelo material apresentado, discutido e analisado nesta revisão bibliográfica, que abrange desde os primeiros trabalhos em polimerização de olefinas até os atuais, fica evidente a extrema importância da etapa de pré-polimerização para o sucesso da polimerização de olefinas e obtenção de boas propriedades morfológicas do polímero.

A modelagem da partícula de polímero em crescimento parece constituir um horizonte ainda aberto, já que modelos vêm sendo criados e aperfeiçoados. Por exemplo, as ideias introduzidas por WEICKERT *et al.* (1999) deram um novo rumo para a modelagem de fragmentação da partícula. Contudo, cabe salientar que as críticas de WEICKERT *et al.* (1999) fazem sentido para a partícula já fragmentada, em que a presença de macro porosidade permite um fluxo de massa convectivo. Nos momentos iniciais da polimerização, a partícula conta com uma distribuição de poros na faixa de micro e mesoporosidade (WEBB *et al.*, 1991, FERRERO *et al.*, 1992, 1991, WEICKERT *et al.*, 1999). Deve-se verificar a validade destes últimos resultados para este período, correspondente às primeiras frações de segundo, já que os poros estreitos podem oferecer resistência ao estabelecimento do fluxo convectivo. Portanto, os modelos tradicionais ainda estão sujeitos a uma avaliação mais criteriosa para verificar se a hipótese a respeito do regime difusivo é válida nos momentos que precedem a fragmentação do suporte de catalisador.

Pode ser destacado o trabalho de MERQUIOR *et al.* (2003), que apresentou uma nova maneira de analisar o processo de fragmentação da partícula. O método é baseado na análise da capacidade da partícula em dissipar a energia gerada no interior da partícula durante a polimerização. A combinação do critério de fragmentação e do modelo de polimerização pode ser usada para análise da etapa de pré-polimerização.

No meio científico, diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para o estudo da polimerização, com objetivo de obter dados mais precisos e confiáveis. PATER *et al.* (2003a) desenvolveram um método para observar a partícula de polímero durante a polimerização utilizando imagens em infravermelho. As imagens dão informações a respeito das propriedades do catalisador, do fenômeno da réplica morfológica, da distribuição de centros ativos e da ativação do catalisador. A técnica de infravermelho forneceu a temperatura da superfície das partículas de catalisador e os dados obtidos alimentaram os modelos matemáticos que descrevem o crescimento da partícula. A curva de temperatura por tempo mostrou que a temperatura máxima foi

atingida após alguns minutos e não em segundos como era esperado. A variação máxima de temperatura foi de 20°C, dependendo fortemente da taxa de reação e do tamanho da partícula. Tais exemplos reforçam a ideia de que a polimerização nascente e, conseqüentemente, o fenômeno da fragmentação não são completamente compreendidos pela comunidade científica, indicando que ainda há um caminho a percorrer nessa área.

Concluindo esta revisão, percebe-se que o modelo proposto por MERQUIOR *et al.* (2003) representa de forma eficiente e simples o processo de pré-polimerização de olefinas via catálise heterogênea, considerando os efeitos de transporte de massa e calor intimamente relacionados ao fenômeno da fragmentação. Essa característica do modelo é conveniente porque permite relacionar de forma simples as condições de reação com a morfologia final das partículas. Por isso, para continuação desse trabalho, torna-se fundamental a validação experimental do modelo, com auxílio de reações conduzidas em condições controladas e análises posteriores da morfologia do polímero obtido. Esse é o caminho pretendido por essa dissertação de mestrado.

## 3. A Modelagem da Fragmentação

Nesse capítulo será apresentado o modelo de fragmentação utilizado no trabalho para prever a morfologia final do polímero. A metodologia original foi proposta por MERQUIOR *et al.* (2003) e consta de um modelo dinâmico de polimerização a uma fase, um modelo dinâmico de polimerização a duas fases e um modelo de quebramento da partícula. Para o propósito do presente trabalho foram utilizados o modelo dinâmico de polimerização a duas fases e o modelo de quebramento. Mediante as previsões de morfologia, obtidas utilizando essa metodologia, será discutida a validade e aplicabilidade da mesma. Para maiores detalhes a respeito do modelo e da metodologia apresentados, o trabalho de MERQUIOR *et al.* (2003) deve ser consultado.

### 3.1. O Modelo Dinâmico de Polimerização a Uma Fase

Para a análise do processo de fragmentação, os perfis de concentração e temperatura no interior das partículas devem ser conhecidos e/ou determinados. Estes perfis podem ser calculados a partir de um modelo dinâmico, no qual os efeitos de transferência de massa e calor são considerados, sem desprezar também a evolução da morfologia do polímero em formação durante o curso da reação.

O modelo descrito por MERQUIOR (2003) e apresentado de forma resumida nesse capítulo baseia-se em um processo de difusão seguido de reação, comumente aplicado na catálise heterogênea. Admite-se que o início da reação se dá quando as moléculas de monômero alcançam os sítios ativos.

Segundo WEBB *et al.* (1991), as partículas de catalisadores são mantidas sob atmosfera inerte, em suspensão de líquidos inertes, geralmente óleo mineral, ou em contato com gases inertes, como o nitrogênio, com objetivo de evitar a desativação antes da utilização. Em consequência desse procedimento, fundamental para preservação do catalisador, as partículas de catalisador contêm material inerte em seus poros, quando são introduzidas no reator. Esse material precisa ser deslocado pelo monômero, para que o monômero acesse o sítio ativo e inicie a reação. Portanto, pode-se pensar que o material inerte pode exercer influência no processo de transferência de massa envolvido na reação de polimerização, não sendo prudente desprezar sua

existência *a priori*. WEICKERT *et al.* (1999) verificaram que a composição do meio reacional altera as taxas de transporte e que a presença de inertes influencia fortemente o processo de transferência de massa. Os autores também citaram que o aumento excessivo na concentração de inertes poderia causar uma drástica diminuição na taxa de reação. O fluxo de monômero em direção aos sítios ativos e o crescimento de partícula, através do aumento da camada de polímero, podem aumentar a resistência para a saída do componente inerte da partícula.

A transferência de massa no interior da partícula pode ser representada por um coeficiente de difusão efetiva, descrito por:

$$D_i = \frac{D_{ib}\varepsilon}{\tau} \quad (3.1)$$

onde  $D_{ib}$  é o coeficiente de difusão para a espécie química  $i$  na fase contínua do reator,  $\varepsilon$  é a porosidade e  $\tau$  é a tortuosidade da partícula de catalisador original.

Considerando as partículas de catalisador esféricas, pode-se escrever a polimerização com difusão pelas seguintes equações de balanços de massa para cada espécie.

*Monômero*

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_M r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - R_p \quad (3.2)$$

*Polímero*

$$\frac{\partial P}{\partial t} = R_p \quad (3.3)$$

*Solvente*

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_S r^2 \frac{\partial S}{\partial r} \right) \quad (3.4)$$

As quais os símbolos  $M$ ,  $P$  e  $S$  representam, respectivamente, as concentrações mássicas de monômero, polímero e solvente.  $R_p$  é a taxa de polimerização, que pode ser expressa pela equação:

$$R_p = k_p C^* M \quad (3.5)$$

em que  $k_p$  é a constante da taxa de propagação e  $C^*$  é concentração de sítios ativos na partícula de catalisador. Como a reação de polimerização de olefinas é altamente

exotérmica, espera-se que  $k_p$  varie de acordo com a equação de Arrhenius (MATOS *et al.*, 2001), na forma:

$$k_p = k_{p0} \exp \left[ -\frac{E_{ap}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.6)$$

que representa a variação de  $k_p$  em função da temperatura da partícula  $T$ . Os parâmetros  $k_{p0}$  e  $E_{ap}$  são, respectivamente, a constante da taxa de propagação e a energia de ativação para a propagação na temperatura de referência  $T_0$ .

Vale lembrar que para esse trabalho será considerado modelo simples de polimerização, conforme Equação (3.5), a qual admite que todos os sítios ativos estão ativos, ou seja, a etapa de ativação pelo co-catalisador é considerada instantânea, não tendo influência com o fenômeno da fragmentação.

O perfil de temperatura na partícula de catalisador durante a polimerização pode ser determinado pelo balanço de energia, que considera as contribuições de condução de calor e de geração de calor, pela seguinte equação:

$$\rho_{cat} C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( k_e r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \Delta H R_p \quad (3.7)$$

na qual  $\rho_{cat}$ ,  $C_p$  e  $k_e$  representam a densidade, o calor específico e a condutividade térmica da partícula.  $\Delta H_p$  é o calor da reação de polimerização.

Considera-se, que inicialmente apenas material inerte esteja presente nos poros da partícula de catalisador. Nesse trabalho o hexano é o material inerte usado para preservar o catalisador. Além disso, admite-se que a temperatura inicial da partícula seja uniforme e conhecida:

$$t = 0, \quad \forall r: \quad \begin{aligned} M = P = S = 0 \\ I = I_0; \quad T = T_{p0} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Considera-se ainda que a partícula é simétrica, podendo-se escrever as condições de contorno no centro da partícula:

$$\begin{aligned}
t > 0, \quad r = 0: \quad \frac{\partial M}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial S}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\
\frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Na superfície da partícula, as restrições de transferência de massa e calor são usadas como condições de contorno:

$$\begin{aligned}
t > 0, \quad r = R; \quad D_M \frac{\partial M}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_M \cdot (M_b - M) \\
D_S \frac{\partial S}{\partial r} \Big|_{r=R} = k_S \cdot (S_b - S) \\
k_e \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h \cdot (T_b - T)
\end{aligned} \tag{3.10}$$

onde  $k_M$ ,  $k_S$  e  $h$  são respectivamente os coeficientes de transferência de massa para o monômero, para o solvente e de transferência de calor no filme externo.

É necessário ainda que uma equação de estado seja utilizada para calcular a concentração mássica de inerte  $I$ , considerando a restrição volumétrica imposta pela estrutura porosa da partícula de catalisador. Admitindo a validade da propriedade de adição de volumes, pode-se escrever:

$$\frac{M}{\rho_M^0} + \frac{P}{\rho_P^0} + \frac{S}{\rho_S^0} + \frac{I}{\rho_I^0} = 1 \tag{3.11}$$

onde  $\rho_j^0$  é a densidade da espécie química  $j$  pura em consideração.

### 3.2. O Modelo Dinâmico de Polimerização a Duas Fases

No início dos anos 1990, questionamentos com relação à consideração de existência de apenas uma única fase nos modelos de polimerização foram feitos, criticando-se a hipótese de que o fluxo de monômero através do polímero tinha carácter apenas difusivo. McKENNA *et al.*(1995) verificaram que a hipótese da contribuição convectiva ser desprezível, usualmente feita nos modelos até então, poderia não ser adequada. Segundo os autores, em caso de pequenos gradientes de concentração de monômero no interior da partícula, essa hipótese não resultaria em grandes problemas,

porém; no caso de existência de grandes gradientes, a hipótese poderia introduzir erros significativos na predição. WEICKERT *et al.* (1999) foram mais críticos ainda, sugerindo que os modelos até então, baseados apenas em fluxo difusivo, não deveriam ser considerados, e que modelos de duas fases seriam necessários. De acordo com as observações desses autores, a força motriz pela qual o monômero é forçado a passar através dos poros não pode ser difusiva, mas causada por diferencial de pressão resultante da própria reação. Esse diferencial de pressão é causado pelo consumo do monômero no centro ativo, resultando na diminuição da pressão local, fazendo com que o gradiente de pressão aumente e gerando assim a força motriz que promove o fluxo do monômero.

Diante das afirmações dos autores citados anteriormente, o modelo a duas fases foi introduzido por MERQUIOR *et al.* (2003). Nessa abordagem, a partícula de polímero é considerada um sistema de duas fases: uma fase sólida e outra fluida. São constituintes da fase sólida o suporte do catalisador, os sítios ativos dispersos em sua superfície e o polímero. A fase fluida é constituída basicamente pelo monômero (líquido ou gasoso) e os demais componentes da reação, tais como solvente, inerte, co-catalisadores, co-monômeros, *etc.*

Considera-se inicialmente a partícula de catalisador utilizado na polimerização de olefinas como apresentado no lado esquerdo da Figura 3.1. O catalisador é considerado uma macro-partícula composta de várias micro-partículas, conforme o modelo MGM (McKENNA & SOARES, 2001). Sabe-se também que a partícula é porosa, possuindo então espaços vazios, representados ao lado direito da Figura 3.1. Esses espaços vazios constituem a região em que o polímero deve crescer durante a reação de polimerização.

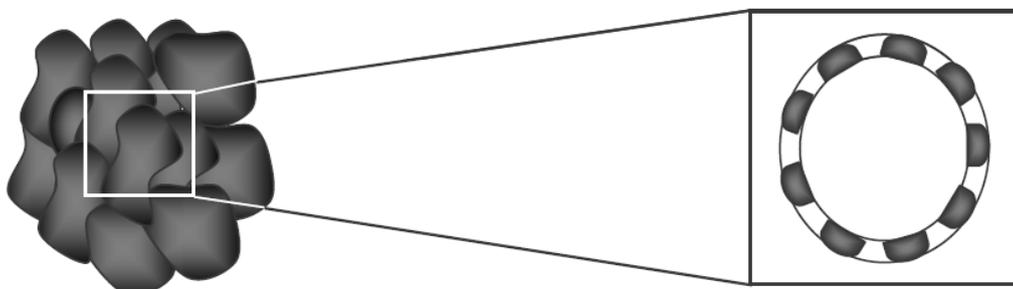


Figura 3.1: Representação gráfica de uma partícula de catalisador heterogênea, destacando à direita uma camada esférica qualquer. Mostra-se de forma esquemática a estrutura do suporte, permeado por espaços vazios, (MERQUIOR, 2003)

A concentração mássica de sólidos,  $\rho_s$ , varia ao longo do tempo, sendo função da quantidade de polímero em formação. Entretanto, o espaço disponível para o polímero ocupar é dado pela porosidade do suporte. A Figura 3.2 mostra o polímero crescendo em volta de cada micro-grão, levando ao encapsulamento. Desse modo,  $\rho_s$  é dada por:

$$\rho_s = \varepsilon_s \rho_p \varepsilon_p \quad (3.12)$$

onde  $\varepsilon_s$  é a fração de espaço ocupado pelo polímero na camada,  $\rho_p$  é a densidade do polímero e  $\varepsilon_p$  é a porosidade do suporte do catalisador.

A Equação (3.12) mostra que a concentração de sólidos é função direta da quantidade de polímero formado, não se esquecendo da porosidade do suporte e densidade do polímero. No início da reação,  $\varepsilon_s$  é igual à zero (Figura 3.1), pois ainda não há polímero na partícula. Conforme a reação avança, o polímero produzido nos sítios ativos ocupa os espaços, que antes estavam vazios, conforme representado na Figura 3.2. Portanto, a fração  $\varepsilon_s$  aumenta com o tempo, sendo a unidade o seu valor máximo, que corresponde, teoricamente, ao preenchimento total dos espaços vazios por polímero. Neste instante, um pequeno aumento da densidade do polímero, em razão da própria reação, dentro dos canais porosos da partícula, provoca um grande acúmulo de tensão mecânica, pois praticamente não há mais espaço para ser ocupado.

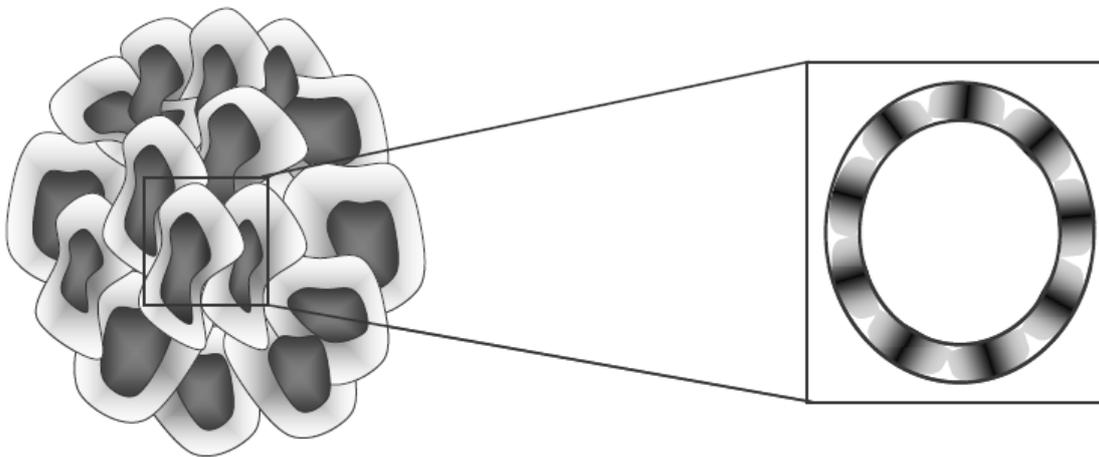


Figura 3.2: Representação esquemática de uma partícula nascente, onde o material polimérico forma-se em volta dos microgrãos. Mostra-se em destaque a camada esférica com o polímero ocupando os espaços antes vazios, como mostrado na Figura 3.1. (MERQUIOR, 2003)

A tensão acumulada pode ser maior do que a resistência mecânica do suporte, indicando que o suporte sólido do catalisador pode romper, iniciando o processo de fragmentação. A condição para que ocorra a quebra do suporte é que os poros estejam totalmente preenchidos; ou seja, quando a fração de polímero calculada,  $\varepsilon_s$ , está próxima

da unidade, ocorre a “primeira quebra”. De acordo com MERQUIOR (2003), esse instante pode ser chamado de tempo de quebra,  $t_q$ .

O balanço de massa para o polímero em crescimento numa camada esférica qualquer de espessura  $\Delta r$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$4\pi r^2 \Delta r \rho_s \Big|_t - 4\pi r^2 \Delta r \rho_s \Big|_{t-\Delta t} = 4\pi r^2 \Delta r \rho_s \Delta t R_p \quad (3.13)$$

Pela expressão acima, verifica-se que o acúmulo de polímero na camada de espessura  $\Delta r$  num intervalo de tempo  $\Delta t$  é igual à massa de polímero gerada na reação. A forma diferencial do balanço de massa para a fase sólida da partícula de polímero é então:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} = R_p \quad (3.14)$$

Substituindo  $\rho_s$  pelo termo da direita da Equação (3.12), e considerando  $\rho_p$  e  $\varepsilon_p$  constantes, chega-se à expressão para cálculo do perfil de preenchimento da partícula pelo polímero até o momento da fragmentação:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = \frac{R_p}{\varepsilon_p \rho_p} \quad (3.15)$$

Conforme já foi mencionado, o momento da quebra, ou o tempo de quebra  $t_q$ , ocorre quando a fração de ocupação do polímero chega próximo ao valor unitário; ou seja, quando  $\varepsilon_s$  chega a valores próximos de 1.

Feita a modelagem da fase sólida, o mesmo deve ser feito para fase fluida. Seja  $\eta_i$  a concentração mássica da espécie  $i$  na camada esférica, dada por:

$$\eta_i = \varepsilon_p (1 - \varepsilon_s) \rho_i \quad (3.16)$$

na qual  $\rho_i$  é a concentração mássica da espécie  $i$  na fase fluida. Vale lembrar que  $(1 - \varepsilon_s)$  representa a fração de poros ainda não preenchida pelo polímero. A ponderação de  $(1 - \varepsilon_s)$  por  $\varepsilon_p$  faz com que as duas fases envolvidas (fluida e sólida) constituam um mesmo referencial.

Fazendo o balanço material para o componente  $i$  na fase fluida, numa camada esférica de espessura  $\Delta r$  e num intervalo de tempo  $\Delta t$  tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de} \\ i \text{ que acumula} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de } i \\ \text{devido ao fluxo} \\ \text{convectivo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de } i \\ \text{devido ao fluxo} \\ \text{difusivo} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de } i \\ \text{devido à reação} \\ \text{química} \end{array} \right\} \quad (3.17)$$

Desenvolvendo cada termo da Equação (3.17), usando a definição de  $\eta_i$  dada pela Equação (3.17), chega-se na equação diferencial do balanço de massa da espécie  $i$ :

$$\frac{\partial [(1-\varepsilon_s)\rho_i]}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2(1-\varepsilon_s)v_r\rho_i] + D_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2(1-\varepsilon_s) \frac{\partial \rho_i}{\partial r} \right] + \frac{R_i}{\varepsilon_p} \quad (3.18)$$

Para preservar os sítios ativos, a partícula de catalisador é armazenada em material inerte, que pode estar no estado líquido ou gasoso. Portanto, os poros da partícula estão cheios de material inerte. Essa condição inicial é representada na forma:

$$\begin{aligned} t = 0; \quad \forall r: \quad \rho_i &= 0 & \text{para } i \neq \text{inerte} \\ \rho_i &= \rho_{\text{inerte}} & \text{para } i = \text{inerte} \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde  $\rho_{\text{inerte}}$  é a densidade do inerte nas condições iniciais.

De forma análoga à realizada para cada espécie  $i$ , faz-se o balanço material para o fluido de forma global. Considerando o fluido como um todo, a contribuição difusiva é nula. Seja  $\eta_L$  a concentração mássica do fluido na camada esférica dada por:

$$\eta_L = \varepsilon_p (1-\varepsilon_s) \rho_L \quad (3.20)$$

onde  $\rho_L$  é a concentração mássica do fluido. Fazendo da forma análoga ao balanço de massa de cada espécie  $i$ , chega-se à forma diferencial do balanço global:

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1-\varepsilon_s)\rho_L] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2(1-\varepsilon_s)\rho_L v_r] - \frac{R_p}{\varepsilon_p} \quad (3.21)$$

com as condições iniciais descritas a seguir:

$$\begin{aligned}
 t = 0; \quad \forall r: \quad v_r &= 0 \\
 \rho_L &= \rho_{inerte}
 \end{aligned}
 \tag{3.22}$$

A concentração mássica do fluido é dada pelo somatório das concentrações de cada um dos seus  $N$  componentes:

$$\rho_L = \sum_{i=1}^N \rho_i
 \tag{3.23}$$

A restrição volumétrica é considerada, admitindo-se que a de adição de volumes seja válida, conforme discutido anteriormente. Portanto:

$$\sum_{i=1}^N \frac{\rho_i}{\rho_i^0} = 1
 \tag{3.24}$$

onde  $\rho_i^0$  é a densidade da espécie química  $i$  pura nas condições do processo.

Para o balanço de energia, pode-se considerar:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de} \\ \text{acúmulo} \\ \text{de calor} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de calor} \\ \text{devido à} \\ \text{condução} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de calor} \\ \text{devido à} \\ \text{convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de calor} \\ \text{devido à} \\ \text{reação química} \end{array} \right\}
 \tag{3.25}$$

Primeiro, será efetuado o balanço de energia para a fase sólida. Admite-se que não há geração de calor nem transferência de massa no suporte do catalisador. Portanto, o balanço de energia para a fase sólida refere-se à fração do suporte na partícula dada por  $(1 - \varepsilon_p)$ . Também de forma resumida e análoga (os detalhes encontram-se no trabalho de MERQUIOR, 2003), chega-se à forma diferencial do balanço de energia para o suporte, sendo:

$$\rho_{cat} C_{p_{cat}} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_{cat}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)
 \tag{3.26}$$

Na fase polimérica há geração de calor, em consequência da transformação do monômero em polímero; porém, não há transferência de massa por convecção. Dessa forma, tem-se:

$$\rho_p C p_p \frac{\partial(\varepsilon_s T)}{\partial t} = \frac{k_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \varepsilon_s \frac{\partial T}{\partial r} \right) + (-\Delta H_p) R_p \varepsilon_s \quad (3.27)$$

Para a fase fluida, a influência do fluxo convectivo para o mecanismo de transferência de calor será considerada. Como explicado antes, neste caso ocorre também geração de calor. Portanto, de maneira análoga, a forma diferencial do balanço de energia para a fase fluida é apresentada na forma:

$$\begin{aligned} C p_L \frac{\partial}{\partial t} [\rho_L (1 - \varepsilon_s) T] &= \frac{C p_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 (1 - \varepsilon_s) v_r \rho_L T] + \\ &+ \frac{k_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 (1 - \varepsilon_s) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + (-\Delta H_p) R_p (1 - \varepsilon_s) \end{aligned} \quad (3.28)$$

Considerando o equilíbrio térmico entre o suporte, o polímero e o fluido, em cada posição  $r$ , dentro da partícula, o balanço de energia pode ser feito na camada esférica pela soma termo a termo das Equações (3.26), (3.27) e (3.28). Portanto:

$$\begin{aligned} \rho_{cat} C p_{cat} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_p C p_p \frac{\partial(\varepsilon_s T)}{\partial t} + C p_L \frac{\partial}{\partial t} [\rho_L (1 - \varepsilon_s) T] &= \\ = \frac{C p_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [r^2 (1 - \varepsilon_s) v_r \rho_L T] + (-\Delta H_p) R_p + \\ + \frac{k_{cat}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{k_p}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \varepsilon_s \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{k_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 (1 - \varepsilon_s) \frac{\partial T}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Também de forma análoga, as condições iniciais e de contorno para a Equação (3.29), considerando a calota circular em questão, podem ser descritas da seguinte forma:

$$t = 0 \quad \forall r : T = T_0 \quad (3.30)$$

$$t > 0 \quad r = 0 \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.31)$$

$$t > 0 \quad r = R_{cat} : (k_{cat} + k_p + k_L) \frac{\partial T}{\partial r} + v_r \rho_L C p_L (T_b - T) = h(T_b - T) \quad (3.32)$$

onde  $h$  é o coeficiente de transferência de calor no filme externo e  $T_b$  é a temperatura do fluido no seio do reator.

### 3.3. O Modelo de Quebramento

Catalisadores heterogêneos são normalmente constituídos por compostos ativos suportados em material poroso, como sílica ou cloreto de magnésio. Os centros ativos do catalisador estão distribuídos uniformemente nesse suporte. Quando o catalisador é exposto ao meio reacional, ocorre o fluxo de monômero da superfície para o centro da partícula. Nesse processo, ocorre a produção de polímero nos centros ativos do catalisador. A produção rápida de polímero causa tensões mecânicas devido ao acúmulo de polímero nos poros do catalisador. À medida que a reação ocorre, o acúmulo de forças e tensões pode provocar a quebra (ruptura) da partícula de catalisador. Dessa forma, a quebra do catalisador ocorre no ponto de maior acúmulo de tensão, que não necessariamente está na superfície do catalisador. Pode-se dizer que a posição exata da ruptura do suporte do catalisador depende das condições reacionais empregadas (PATER *et al.*, 2001).

Conforme já abordado anteriormente, o fenômeno da fragmentação ainda provoca discussões no meio acadêmico. As particularidades do fenômeno, como dimensões submicroscópicas e o curtíssimo período de tempo, intrínsecos ao processo de fragmentação, dificultam sua observação experimental (MERQUIOR, 2003).

A modelagem proposta por MERQUIOR (2003) para a fragmentação da partícula será apresentada de forma a propiciar o conhecimento e entendimento dos conceitos e fundamentos nos quais a mesma está baseada. Essa modelagem será utilizada para predição da morfologia do polímero, a ser produzido em reator de bancada em laboratório. Os resultados encontrados pelo modelo serão comparados com as observações experimentais, a fim de validar sua aplicabilidade. O modelo consiste na investigação da capacidade de uma partícula em dissipar a quantidade de energia mecânica acumulada em seus poros devido às altas taxas de produção de polímero (MERQUIOR *et al.*, 2003). Alguns trabalhos na literatura (McKENNA & SOARES, 2001) já identificaram a necessidade de estudar o balanço de energia mecânica relacionando resistência mecânica da partícula e à energia gerada no processo de polimerização, como forma de garantir a obtenção de boas propriedades morfológicas.

Admite-se que o catalisador é esférico, poroso, isotrópico e indeformável. No momento em que os poros da partícula estão completamente ocupados por polímero, a partícula está na iminência de quebrar. A energia acumulada  $E_{ac}$  num elemento de volume  $\Delta V$  da partícula é dada por:

$$E_{ac} = p \cdot \Delta V \quad (3.33)$$

onde  $p$  é a pressão que é gerada pela massa de polímero formada contra as paredes dos poros (canais) da partícula de catalisador.

Entretanto a taxa de acúmulo de energia dentro do elemento de volume  $\Delta V$  de espessura  $\Delta r$  é:

$$\frac{dE_{ac}}{dt} = 4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta r \cdot \frac{dp}{dt} \quad (3.34)$$

Admitindo-se que uma equação de estado pode descrever como a concentração mássica de polímero  $P$  varia com a pressão e temperatura local, aplicando a regra da cadeia chega-se a:

$$\frac{dP}{dt} = \left( \frac{\partial P}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dt} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_p \frac{dT}{dt} \quad (3.35)$$

Admitindo-se que o acúmulo de pressão é bem mais rápido que o efeito térmico, pois o material é incompressível, o segundo termo da Equação (3.35) pode ser desprezado. Desse modo, a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{dp}{dt} = \left( \frac{\partial p}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dt} \quad (3.36)$$

que fornece a variação de  $p$  com o tempo na partícula de polímero em formação. Porém, os dois termos do lado direito da Equação (3.36) podem ser definidos em termos de grandezas físicas bem conhecidas. O primeiro termo pode ser definido como o módulo de compressão específico  $K$  do polímero em questão:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = K \quad (3.37)$$

O segundo termo representa a taxa local de polimerização  $R_p$ :

$$\frac{dP}{dt} = R_p \quad (3.38)$$

Portanto, a Equação (3.36) pode ser reescrita como

$$\frac{dp}{dt} = R_p \cdot K \quad (3.39)$$

Substituindo a Equação (3.39) na Equação (3.34), obtém-se:

$$\frac{dE_{ac}}{dt} = 4\pi r^2 \cdot \Delta r \cdot R_p \cdot K \quad (3.40)$$

A Equação (3.40) mostra a taxa de acúmulo de energia na camada esférica de espessura  $\Delta r$  como função das condições de polimerização e propriedades do polímero formado.

Segundo (WEBB *et al.*, 1991), a partícula de catalisador deve ser projetada para quebrar nos primeiros instantes da reação, a fim de alcançar alta atividade de polimerização. O suporte do catalisador não pode oferecer muita resistência à ruptura, mas também não pode quebrar muito facilmente; caso contrário, finos podem ser formados ou a partícula pode quebrar devido aos esforços mecânicos do meio antes mesmo do início da reação. Por essa razão, as propriedades do material do suporte devem ser escolhidas de tal forma a propiciar que a partícula seja friável. Entretanto, acredita-se que a energia acumulada pode ser dissipada tanto pela ruptura do material quanto pela deformação do polímero acumulado. Considerando que a taxa de dissipação de energia depende da quantidade de polímero dentro da casca de catalisador de espessura  $\Delta r$ , tem-se:

$$\frac{dE_{ac}}{dt} = f(P) \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta r \quad (3.41)$$

onde  $f(P)$  é a capacidade volumétrica local de dissipação de energia da partícula de catalisador/polímero, que é função da concentração de polímero local  $P$ . É esperado que a capacidade de dissipação de energia do polímero seja muito maior que a capacidade de dissipação do suporte do catalisador. Por isso, para razões práticas,  $f(P)$  depende basicamente das propriedades do polímero. Quando a partícula não contém polímero, o  $f(P)$  é função apenas das propriedades do suporte, representado como  $f(0)$  na equação abaixo:

$$f(P) = f(0) + \alpha \cdot P \quad (3.42)$$

na qual  $\alpha$  é a capacidade máxima do polímero absorver energia por unidade de massa e por unidade de tempo (ou seja, energia máxima possível que o material pode absorver sem quebrar). Antes do rompimento do material polimérico, a dissipação de energia ocorre por deformação da massa. Na prática, o polímero tem capacidade de absorver energia maior que o suporte do catalisador. Portanto, no momento da quebra da partícula suporte/polímero, o suporte já estaria rompido, devido a sua baixa capacidade de absorção de energia. Assim, admite-se que,  $\alpha \cdot P$  seja muito maior que  $f(0)$  e, por essa razão,  $f(P)$  dependa principalmente das propriedades do polímero. Dessa forma temos:

$$f(P) = \alpha \cdot P \quad (3.43)$$

Admite-se que a energia acumulada poder ser dissipada apenas na camada de espessura  $R - r_f$ , a qual inclui o ponto de acúmulo de tensão.  $R$  é o raio externo da partícula de catalisador e  $r_f$  representa a posição da camada de acúmulo de tensões. Nesse caso, a máxima capacidade de dissipação de energia  $E_{dis}$ , na partícula de catalisador é:

$$\frac{dE_{dis}}{dt} = \int_{r_f}^R f(P) \cdot 4\pi \cdot r^2 dr \quad (3.44)$$

Na Figura 3.3 está representada conceitualmente a partícula de catalisador no momento em que a partícula está na iminência de quebrar numa certa posição interna,  $r_f$ , juntamente com a taxa de acúmulo de energia e a taxa de dissipação de energia. É importante notar que a camada de acúmulo de tensões,  $r_f$ , pode estar em qualquer lugar

da partícula ao longo do raio, sendo que a posição exata determinada pelo modelo depende do valor máximo de  $\epsilon_s$ , que indica o instante da fragmentação.

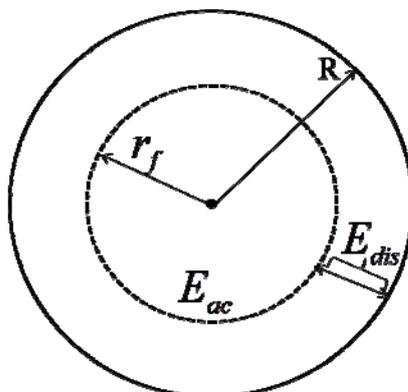


Figura 3.3 Representação esquemática do instante em que ocorre a fragmentação, com a indicação da camada de acúmulo de tensões e as taxas de acúmulo e dissipação de energia (MERQUIOR, 2003).

De acordo com a Figura 3.3, pode-se deduzir que o processo de fragmentação depende da relação entre a taxa local de acúmulo de energia e a taxa máxima de dissipação de energia no momento da quebra. Analisando a evolução temporal de pressão gerada pelo crescimento de polímero e a capacidade local de dissipação de energia na camada de acúmulo de tensões, o primeiro critério para análise do fenômeno de fragmentação pode ser estabelecido.

- *Cenário 1 – Se*

$$K \cdot R_p < f(P) \quad (3.45)$$

a partícula quebra localmente e a deformação não se propaga. Nesse caso, a partícula de polímero fragmenta uniformemente. Isso pode ser considerado como uma pré-polimerização ideal, levando à réplica morfológica da partícula do catalisador.

A Figura 3.4 mostra uma representação deste mecanismo de fragmentação. Uma partícula original de catalisador é representada como uma macro-partícula, constituída de várias micro-partículas. Ao se iniciar a reação de polimerização, a massa polimérica é formada ao redor das micro-partículas, encapsulando toda a partícula. Dessa maneira, a partícula fragmenta de forma controlada, fazendo com que a partícula cresça uniformemente. Assim, ao final da polimerização, a partícula original teve sua forma

preservada, ficando apenas maior em tamanho. Esse fenômeno é conhecido como réplica morfológica.

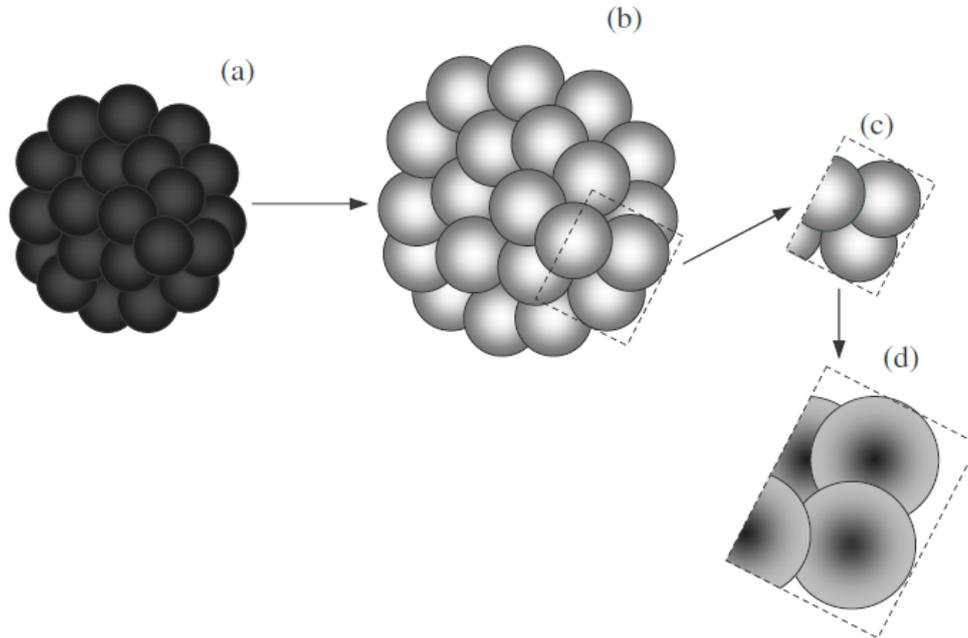


Figura 3.4 Representação esquemática do Cenário 1 para a fragmentação da partícula de catalisador e crescimento da partícula de pré-polímero, que no final da reação é uma réplica morfológica do original. (a) Partícula de catalisador original; (b) Partícula fragmentada coberta de polímero; (c) Em destaque, alguns microgrãos da partícula de polímero fragmentada; (d) Corte e ampliação do destaque em (c), para mostrar que os microgrãos originais encontram-se cobertos de polímero (MERQUIOR, 2003).

- *Cenário 2 – Se*

$$K \cdot R_p > f(P) \quad (3.46)$$

a partícula quebra e deforma e o resultado do processo de fragmentação depende do balanço entre as taxas de acúmulo e dissipação de energia, como segue:

- o *Cenário 2.1 – Se*

$$r^2 \cdot \Delta r \cdot K \cdot R_p < \int_{r_f}^R f(P) \cdot r^2 dr \quad (3.47)$$

então a deformação se propaga em direção à superfície do catalisador, mas a partícula de catalisador é capaz de dissipar a energia acumulada. A partícula deforma, mas não quebra em pequenos pedaços. O movimento de fragmentação é descontínuo e depende da taxa de polimerização e concentração de polímero em toda a camada onde a energia

é dissipada. Não é esperada geração de finos, porém também não é esperada boa morfologia. Partículas do tipo “pipoca” (popcorn particles – aglomerados) são esperadas. Como na Figura 3.4, o polímero cresce em volta dos grãos; porém, neste caso a forma original não é mantida, conforme pode ser visto na representação desse cenário na Figura 3.5.

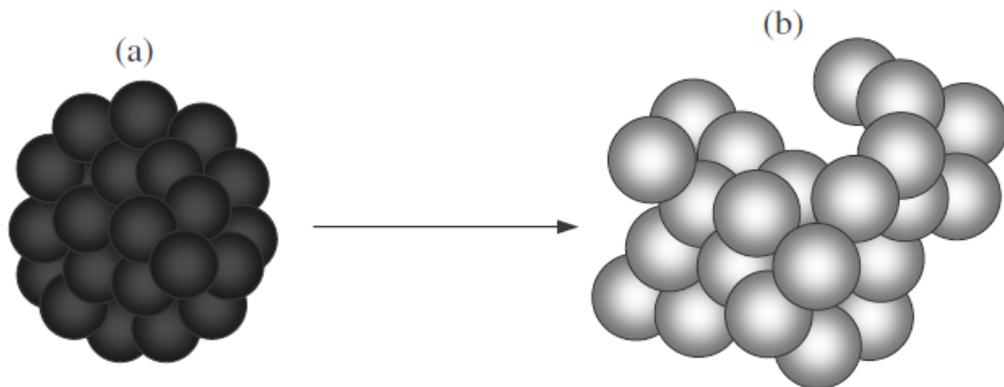


Figura 3.5 Representação esquemática do *Cenário 2.1* para a fragmentação da partícula de catalisador e crescimento da partícula de polímero. Neste caso, a partícula apresenta-se deformada, perdendo a forma original (MERQUIOR, 2003).

o *Cenário 2.2* – Se

$$r^2 \cdot \Delta r \cdot K \cdot R_p > \int_{r_f}^R f(P) \cdot r^2 dr \quad (3.48)$$

nesse cenário a partícula de catalisador quebra em pequenos pedaços, também conhecidos como “finos”, porque a capacidade de dissipação de energia total da partícula é menor que a taxa de acúmulo de energia. Esse é o pior cenário de pré-polymerização. O polímero cresce em volta dos grãos, como nos casos anteriores; porém, a fragmentação ocorre de forma descontrolada, fazendo com que a partícula original se desintegre, formando finos. Esse processo é extremamente indesejável para o aspecto operacional, pois pode causar sérios problemas de operabilidade, chegando inclusive a interromper a produção industrial, causando sérios prejuízos. A Figura 3.6 mostra como seria o resultado desse cenário.

As Equações (3.45) a (3.48) indicam como o processo de fragmentação depende das características do suporte, do polímero e das condições de polimerização. Essas equações podem ser úteis para análise e projeto de pré-polymerizações, dado que é possível estimar  $K$ ,  $\Delta r$ ,  $f(P)$ ,  $r$  e  $R_p$ . O valor de  $K$  pode ser estimado de dados de PVT,

$f(P)$  pode ser estimado através de testes mecânicos, como impacto Izod, e  $r$  e  $R_p$  podem ser calculados com os modelos de reações de polimerização.

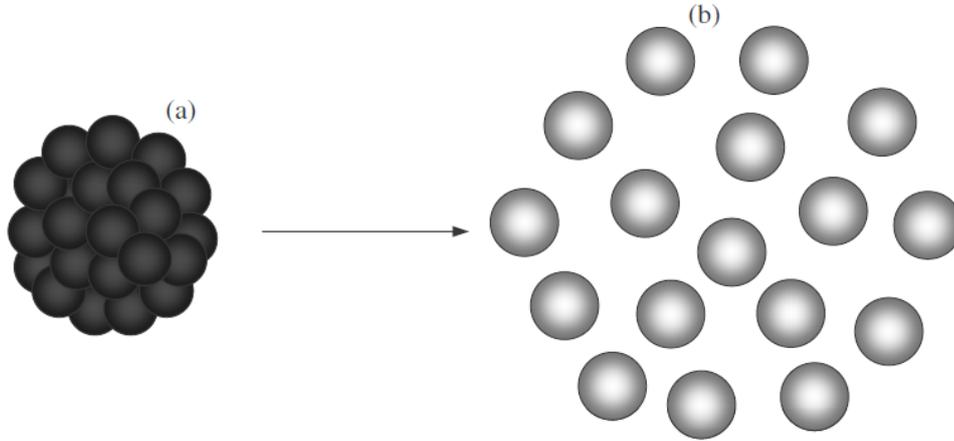


Figura 3.6 Representação esquemática do Cenário 2.2 para a fragmentação da partícula de catalisador e crescimento da partícula de pré-polímero. Neste caso, a partícula de catalisador é desintegrada, formando finos (MERQUIOR, 2003).

A camada de espessura  $\Delta r$ , que limita a camada onde o balanço de energia gerada e dissipada ocorre, é calculada considerando que o perfil de pressões dentro da partícula de catalisador pode ser descrito pela aproximação de primeira ordem, na forma:

$$p(r + \Delta r) = p(r) + \left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_r \Delta r \quad (3.49)$$

Rearranjando, chega-se a:

$$p(r + \Delta r) = p(r) + K \left. \frac{\partial P}{\partial r} \right|_r \Delta r \quad (3.50)$$

No momento da quebra, admite-se que a pressão exercida no ponto de acúmulo de tensões é igual a  $p_{max}$ , que é a pressão máxima admissível para o suporte sem quebrá-lo, enquanto a pressão no limite ( $r_f + \Delta r$ ) de acúmulo de tensões é igual a zero. Portanto:

$$0 = p_{max} + K \left. \frac{\partial P}{\partial r} \right|_{r_f} \Delta r \quad (3.51)$$

que permite calcular a espessura da camada  $\Delta r$  da seguinte forma:

$$\Delta r = -\frac{P_{\max}}{K \left. \frac{\partial P}{\partial r} \right|_{r_f}} \quad (3.52)$$

Na ocasião em que  $\left[ \frac{\partial P}{\partial r} \right]_{r_f} = 0$ , a espessura da camada  $\Delta r$  não pode ser calculada pela Equação (3.52). Assim sendo, de forma análoga, mas com uma aproximação de segunda ordem do perfil de pressões, chega-se na seguinte expressão:

$$\Delta r = \sqrt{\frac{2P_{\max}}{K \left. \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} \right|_{r_f}}} \quad (3.53)$$

Vale lembrar que as expressões deduzidas levam em consideração as características dos materiais envolvidos,  $p_{\max}$  é característica do material poroso,  $K$  é uma característica do material polimérico e  $\left[ \frac{\partial P}{\partial r} \right]_{r_f}$  ou  $\left[ \frac{\partial^2 P}{\partial r^2} \right]_{r_f}$  caracteriza as condições da reação de polimerização. É importante observar que a definição de  $\Delta r$  é função direta da variável  $p_{\max}$ , que por sua vez depende do material do suporte utilizado. Portanto, caso uma reação de polimerização seja realizada nas mesmas condições, porém com dois suportes distintos, caracterizados por valores de  $p_{\max}$  diferentes, a fragmentação ocorrerá de forma diferente em cada suporte, conforme esperado e já relatado por FERRERO *et al.* (1992).

Quando o ponto de acúmulo de tensão estiver localizado na superfície da partícula ou quando  $r + \Delta r > R$ , então  $\Delta r$  poderá ser corrigido para  $\Delta r = R - r$ .

$$\Delta r = R - r_f \quad (3.54)$$

De acordo com a estrutura do modelo de quebramento desenvolvido, MERQUIOR (2003) definiu dois novos índices: da frente de dissipação,  $\Delta r_d$ , e o índice de deformação ID. O primeiro estima a espessura de uma camada hipotética que seria necessária para dissipar toda a energia acumulada na camada  $\Delta r$  inicial, no caso de deformação ou desintegração da partícula. Já o segundo é uma relação entre a taxa de energia acumulada e a capacidade de dissipação da partícula.

No caso em que a taxa local de acúmulo de energia  $K \cdot R_p$  é inferior à capacidade local de dissipação  $f(P)$ , não há frente de dissipação e  $\Delta r_d$  é nulo (Cenário 1, de réplica morfológica). Caso contrário, quando ocorre o Cenário 2, calcula-se a espessura da frente de dissipação, igualando-se os termos das taxas de acúmulo e dissipação de energia e definindo o limite superior da integral como a soma de  $r_f$  mais  $\Delta r_d$ . Assim:

$$\Delta r_d = 0 \quad \text{para} \quad K \cdot R_p < f(P) \quad (3.55)$$

$$r^2 \cdot \Delta r \cdot K \cdot R_p = \int_{r_f}^{r_f + \Delta r_d} f(P) \cdot r^2 \cdot dr \quad \text{para} \quad K \cdot R_p > f(P) \quad (3.56)$$

De maneira análoga à frente de dissipação, o índice de deformação é nulo na ocorrência do Cenário 1. No caso de ocorrência do Cenário 2, o índice de deformação ( $ID$ ) é dado pela razão entre as taxas de energia acumulada e de energia dissipada, conforme mostram as equações abaixo:

$$ID = 0 \quad \text{para} \quad K \cdot R_p < f(P) \quad (3.57)$$

$$ID = \frac{r^2 \cdot \Delta r \cdot K \cdot R_p}{\int_{r_f} f(P) \cdot r^2 \cdot dr} = \quad \text{para} \quad K \cdot R_p > f(P) \quad (3.58)$$

Os parâmetros citados na metodologia de cálculo elaborada por MERQUIOR (2003) e demonstrada aqui, os parâmetros  $p_{m\acute{a}x}$ ,  $f(0)$ ,  $\alpha$ ,  $K$ , possuem definições e formas de cálculos distintas, sendo importantes para predição final da morfologia do polímero obtido.

O módulo de compressão específico,  $K$ , é análogo ao módulo de compressibilidade. E pode ser caracterizado experimentalmente. Para o polipropileno sólido, com massa específica igual a  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , o valor de  $K$  é de  $3,8 \times 10^6 \text{ N.m/kg}$  (MERQUIOR, 2003).

Já o parâmetro  $\alpha$  refere-se à capacidade máxima de absorção de energia do polímero por unidade de massa e tempo.

$$f(P) = \alpha \cdot P \quad (3.43)$$

onde  $P$  é a concentração mássica de polímero em formação e  $\alpha$  representa a quantidade máxima de energia que pode ser absorvida pelo material sem que o mesmo se quebre. Esse parâmetro está relacionado com a rigidez do material. A rigidez dos materiais também é medida através de testes mecânicos (teste de impacto). Para esse trabalho, será utilizado o valor de 396,8 kJ/kg.s para o parâmetro  $\alpha$  (MERQUIOR, 2003).

Por fim, o parâmetro  $p_{máx}$ , a pressão máxima que pode ser exercida contra as paredes internas da partícula de catalisador (suporte) sem quebrá-lo, varia de acordo com o material utilizado no suporte do catalisador. Para a modelagem descrita, considerou-se como o parâmetro  $p_{máx}$  o valor de resistência à tração do material, na faixa de 5 a 40 MPa (MERQUIOR, 2003).

### 3.4. Métodos Numéricos

Para solução do sistema de equações diferenciais parciais (EDP), a variável dimensão espacial é discretizada utilizando a técnica de resíduos ponderados e o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) é integrado no tempo.

De modo a facilitar a manipulação das equações, realizou-se o procedimento de adimensionamento das variáveis. Será abordado aqui apenas o adimensionamento do modelo de polimerização a duas fases, que foi utilizado nesse trabalho. Para o modelo de polimerização a uma fase o procedimento é análogo. Para maiores detalhes o trabalho de MERQUIOR (2003) deve ser consultado, assim como livros e textos sobre o tema (PINTO & LAGE, 2001).

Escrevendo-se as variáveis de forma adimensional tem-se:

$$x = \frac{\rho_M}{\rho_M^0} \quad (3.59)$$

$$y = \frac{\rho_S}{\rho_S^0} \quad (3.60)$$

$$z = \frac{\rho_I}{\rho_I^0} \quad (3.61)$$

$$w = \frac{\rho_L}{\rho_L^0} \quad (3.62)$$

$$\theta = \frac{T}{T_b} \quad (3.63)$$

$$\xi = \frac{r}{R_{cat}} \quad (3.64)$$

onde  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e  $w$  representam a concentração mássica adimensional de monômero, do solvente, do inerte e do fluido. Os símbolos  $\theta$  e  $\xi$  representam a temperatura e o raio da partícula adimensionais, respectivamente.

Fazendo as substituições necessárias, chega-se nas seguintes equações adimensionais para o modelo de polimerização a duas fases.

$$\frac{\partial \varepsilon_S}{\partial t} = \frac{k_p \rho_M^0 C^*}{\varepsilon_P \rho_P} \quad (3.65)$$

$$\frac{\partial [(1-\varepsilon_S)x]}{\partial t} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1-\varepsilon_S) v_\xi x \right] + D_M \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1-\varepsilon_S) \frac{\partial x}{\partial \xi} \right] - \frac{k_p C^*}{\varepsilon_P} x \quad (3.66)$$

$$\frac{\partial [(1-\varepsilon_S)y]}{\partial t} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1-\varepsilon_S) v_\xi y \right] + D_S \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1-\varepsilon_S) \frac{\partial y}{\partial \xi} \right] \quad (3.67)$$

$$\frac{\partial [(1-\varepsilon_S)w]}{\partial t} = -\frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1-\varepsilon_S) v_\xi w \right] - \frac{k_p \rho_M^0 C^*}{\rho_L^0 \varepsilon_P} x \quad (3.68)$$

$$\begin{aligned} \rho_{cat} C_{P_{cat}} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \rho_P C_{P_P} \frac{\partial (\varepsilon_S \theta)}{\partial t} + C_{P_L} \rho_L^0 \frac{\partial}{\partial t} [w(1-\varepsilon_S)\theta] = \\ = -\frac{C_{P_L} \rho_L^0}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi^2 (1-\varepsilon_S) v_\xi w \theta \right] + \frac{(-\Delta H_P) k_p \rho_M^0 C^*}{T_b} x + \end{aligned} \quad (3.69)$$

$$\frac{1}{R_{cat}^2 \xi^2} \left[ k_{cat} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + k_p \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 \varepsilon_S \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) + k_L \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^2 (1-\varepsilon_S) \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) \right]$$

$$w = \frac{\rho_M^0 x + \rho_S^0 y + \rho_I^0 z}{\rho_M^0 + \rho_S^0 + \rho_I^0} \quad (3.70)$$

$$x + y + z = 1 \quad (3.71)$$

Condições iniciais:

$$\begin{aligned}
 t = 0, \quad \forall \xi: \quad & x = y = 0 \\
 & z = \rho_i^0 \\
 & \varepsilon_S = 0 \\
 & \theta = \theta_0 \\
 & v_\xi = 0
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Condições de contorno:

$$t > 0, \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{\partial y}{\partial \xi} = 0; \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \tag{3.73}$$

$$\begin{aligned}
 t > 0, \quad \xi = 1: \quad & v_\xi x - \frac{D_M}{R_{cat}^2} \rho_M^0 \frac{\partial x}{\partial \xi} = \frac{k_M}{R_{cat}} (x - x_b) \\
 & v_\xi y - \frac{D_S}{R_{cat}^2} \rho_S^0 \frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{k_S}{R_{cat}} (y - y_b) \\
 & \frac{k_{cat} + k_P + k_L}{R_{cat}^2} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + v_\xi \rho_L^0 w C p_L \theta = \frac{h}{R_{cat}} (1 - \theta)
 \end{aligned} \tag{3.74}$$

onde  $v_\xi$  é dado pela equação:

$$v_\xi = \frac{v_r}{R_{cat}} \tag{3.75}$$

Após o adimensionamento das EDPs, representadas pelas Equações (3.65) a (3.75), emprega-se o método das linhas. Esse método baseia-se na discretização parcial de uma EDP, de tal forma que as variáveis da equação são discretizadas, com exceção de uma. A variável não discretizada fica como um termo da derivada primeira na EDP original. As EDOs resultantes são integradas no tempo por meio de rotina computacional. A discretização é executada pelo método dos resíduos ponderados com a técnica da colocação ortogonal, e a integração numérica é feita pelo código computacional DASSL (PETZOLD, 1989).

A técnica de colocação ortogonal consiste na anulação do resíduo em alguns pontos do intervalo definido para o problema em questão, ou seja, a equação original do problema é satisfeita nesses pontos com solução aproximada (PINTO & LAGE, 2001).

Definindo-se uma malha composta por N pontos internos de colocação e dois pontos nas extremidades (condições de contorno), pode-se propor a aproximação de  $x(\xi, \tau)$  por um polinômio de Lagrange de grau N+1, como segue:

$$x(\xi, \tau) = \sum_{i=0}^{N+1} l_i(\xi) x_i(\tau) \quad (3.76)$$

na qual  $l_j$  são os coeficientes dos polinômios interpoladores de Lagrange, definidos da seguinte forma:

$$l_j(\xi) = \prod_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^{N+1} \frac{(\xi - \xi_i)}{\xi_j - \xi_i} \quad (3.77)$$

De modo a exemplificar o método, considera-se a equação (3.2) do modelo de polimerização a uma fase, adimensionada como segue:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{2}{\xi} \cdot \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} - \alpha_p^2 x \quad (3.78)$$

Substituindo a aproximação da Equação (3.76) na Equação (3.78), chega-se na seguinte expressão de resíduo:

$$Res(\xi, \tau) = \sum_{i=0}^{N+1} l_i(\xi) \frac{dx_i(\tau)}{d\tau} - \sum_{i=0}^{N+1} x_i(\tau) \frac{2}{\xi} \cdot \frac{dl_i(\xi)}{d\xi} + \sum_{i=0}^{N+1} x_i(\tau) \frac{d^2 l_i(\xi)}{d\xi^2} + \sum_{i=0}^{N+1} \alpha_p^2 x_i(\tau) \quad (3.79)$$

Lembrando que:

$$l_i(\xi_i) = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (3.80)$$

Fazendo-se com que o resíduo seja nulo nos N pontos de colocação, chega-se a:

$$\frac{dx_j(\tau)}{d\tau} = \frac{2}{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{ji} x_i(\tau) + \sum_{i=0}^{N+1} B_{ji} x_i(\tau) - \alpha_p^2 x_j(\tau), \quad j=1K \quad N \quad (3.81)$$

na qual  $A_{j,i}$  e  $B_{j,i}$  são as derivadas primeira e segunda dos polinômios de interpolação nos pontos de colocação. As condições de contorno completam as  $N + 2$  equações, na forma:

$$\tau > 0, \quad \xi_0 = 0: \quad \sum_{i=0}^{N+1} A_{i,i} x_i(\tau) = 0 \quad (3.82)$$

$$\xi_{N+1} = 1: \quad \sum_{i=0}^{N+1} A_{N+1,i} x_i(\phi) = \kappa_M \cdot [x_b - x_{N+1}(\tau)] \quad (3.83)$$

Fazendo esse procedimento para as Equações (3.65) a (3.74), obtém-se o sistema de EDO referente ao modelo de polimerização a duas fases para obtenção da solução numérica do problema.

$$\frac{d\varepsilon_{sj}}{dt} = \frac{k_p \rho_M^0}{\varepsilon_p \rho_p} x_j \quad (3.84)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [(1 - \varepsilon_{sj}) x_j] = & -(1 - \varepsilon_{sj}) \left[ \frac{2}{\xi} v_{\xi_j} x_j + x_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} v_{\xi_j} + v_{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} x_i \right] + \\ & + v_{\xi_j} x_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{si} + \end{aligned} \quad (3.85)$$

$$+ D_M \left\{ (1 - \varepsilon_{sj}) \left[ \frac{2}{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} x_i + \sum_{i=0}^{N+1} B_{j,i} x_i \right] - \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{si} \cdot \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} x_i \right\} - \frac{k_p C^*}{\varepsilon_p} x_j$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [(1 - \varepsilon_{sj}) y_j] = & -(1 - \varepsilon_{sj}) \left[ \frac{2}{\xi} v_{\xi_j} y_j + y_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} v_{\xi_j} + v_{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} y_i \right] + \\ & + v_{\xi_j} y_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{si} + \end{aligned} \quad (3.86)$$

$$+ D_S \left\{ (1 - \varepsilon_{sj}) \left[ \frac{2}{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} y_i + \sum_{i=0}^{N+1} B_{j,i} y_i \right] - \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{si} \cdot \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} y_i \right\}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ (1 - \varepsilon_{sj}) w_j \right] = & -(1 - \varepsilon_{sj}) \left[ \frac{2}{\xi} v_{\xi_j} w_j + w_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} v_{\xi_j} + v_{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} w_i \right] + \\ & + v_{\xi_j} w_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{s_i} - \frac{k_p \rho_M^0 C^*}{\rho_L^0 \varepsilon_p} . x_j \end{aligned} \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned} \rho_{cat} C_p \frac{\partial \theta_j}{\partial t} + \rho_p C_p \frac{\partial (\varepsilon_{sj} \theta_j)}{\partial t} + C_{pL} \rho_L^0 \frac{\partial}{\partial t} \left[ w_j (1 - \varepsilon_{sj}) \theta_j \right] = \\ = -C_{pL} \rho_L^0 \left\{ (1 - \varepsilon_{sj}) \left[ \frac{2}{\xi_j} v_{\xi_j} w_j \theta_j + w_j \theta_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} v_{\xi_j} + v_{\xi_j} \theta_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} w_i + \right. \right. \\ \left. \left. + v_{\xi_j} w_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_i \right] - v_{\xi_j} w_j \theta_j \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{s_i} \right\} + \\ + \frac{k_{cat}}{R_{cat}^2} \left( \frac{2}{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_i + \sum_{i=0}^{N+1} B_{j,i} \theta_i \right) + \\ + \frac{k_p}{R_{cat}^2} \left( \frac{2}{\xi_j} \varepsilon_s \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_i + \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{s_i} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_i + \varepsilon_s \sum_{i=0}^{N+1} B_{j,i} \theta_i \right) + \\ + \frac{k_L}{R_{cat}^2} \left[ (1 - \varepsilon_{sj}) \cdot \left( \frac{2}{\xi_j} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_i + \sum_{i=0}^{N+1} B_{j,i} \theta_i \right) - \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \varepsilon_{s_i} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_i \right] + \\ + \frac{(-\Delta H_p) \cdot k_p \rho_M^0 C^*}{T_b} . x_j \end{aligned} \quad (3.88)$$

$$w_j = \frac{\rho_M^0 x_j + \rho_S^0 y_j + \rho_I^0 z_j}{\rho_M^0 + \rho_S^0 + \rho_I^0} . x_j \quad (3.89)$$

$$x_j + y_j + z_j = 1 \quad (3.90)$$

para  $j = 1K N$ , sendo  $N$  o número de pontos de colocação.

As condições iniciais são

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad \forall \xi_j, \quad j = 0K N + 1: \quad x_j = y_j = 0 \\ z_j = \rho_I^0 \\ \varepsilon_{s_j} = 0 \\ \theta_j = \theta_0 \\ v_{\xi_j} = 0 \end{aligned} \quad (3.91)$$

Enquanto as condições de contorno são

$$\begin{aligned}
\tau > 0, \quad \xi_0 = 0: \quad \sum_{i=0}^{N+1} A_{0,i} \varepsilon_{s_i} &= \frac{k_p \rho_M^0 C^*}{\varepsilon_p \rho_p} x_0 \\
\sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} x_0 &= \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} y_0 = 0 \\
\sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_0 &= 0
\end{aligned} \tag{3.92}$$

$$\begin{aligned}
\tau > 0, \quad \xi_{N+1} = 1: \quad \sum_{i=0}^{N+1} A_{N+1,i} \varepsilon_{s_i} &= \frac{k_p \rho_M^0 C^*}{\varepsilon_p \rho_p} x_{N+1} \\
v_\xi x_{N+1} - \frac{D_M}{R_{cat}^2} \rho_M^0 \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} x_{N+1} &= \frac{k_M}{R_{cat}} (x_{N+1} - x_b) \\
v_\xi y_{N+1} - \frac{D_S}{R_{cat}^2} \rho_S^0 \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} y_{N+1} &= \frac{k_S}{R_{cat}} (y_{N+1} - y_b) \\
\frac{k_{cat} + k_p + k_L}{R_{cat}^2} \sum_{i=0}^{N+1} A_{j,i} \theta_{N+1} + v_{\xi_{N+1}} \rho_L^0 w_{N+1} C_{pL} \theta &= \\
= \frac{h}{R_{cat}} \cdot (1 - \theta_{N+1}) &
\end{aligned} \tag{3.93}$$

Assim, o sistema de equações original, composto por EDPs, é convertido em um conjunto de EDOs que pode ser integrado no tempo por métodos para solução de valor inicial. Nesse trabalho, utiliza-se a rotina computacional DASSL (PETZOLD, 1989), escrita em FORTRAN, para integração do problema.

Conforme já mencionado, aplica-se a método da colocação ortogonal para solução do problema dinâmico. Primeiro é definido o intervalo de solução e a função peso do problema. A seguir, define-se o grau  $N$  da aproximação ( $N + 1$  coeficientes). Calcula-se então o polinômio ortogonal de grau  $N + 1 - NCC$ , em que  $NCC$  é o número de condições de contorno a serem satisfeitas. Calculam-se as  $N + 1 - NCC$  raízes do polinômio ortogonal (pontos de colocação) e as matrizes A e B das derivadas primeira e segunda dos polinômios de interpolação. Escrevem-se as equações de resíduo nos pontos de colocação e as equações derivadas das condições de contorno. Resolve-se o sistema de equações resultante e, por fim, aumenta-se o grau de aproximação (números de pontos de colocação) até que a solução não se altere de maneira significativa, chegando assim ao número de pontos de colocação.

O número de pontos de colocação foi aumentado gradativamente até que não fosse observada alteração significativa do resultado obtido para o valor médio da concentração mássica adimensional de polímero na partícula. Tanto para o modelo MF1 quanto para MF2, é suficiente para o modelo, pelo menos 15 pontos de colocação internos. Porém, para garantir a solução numérica em condições mais severas de polimerização, utilizam-se 23 pontos de colocação internos, obtendo-se assim uma malha com 25 pontos. É válido ressaltar, que o tempo de processamento dos cálculos, com 25 pontos, satisfatoriamente rápido. Para mais detalhes da validação numérica do modelo e da própria metodologia, o trabalho de MERQUIOR (2003) deverá ser consultado.

A modelagem descrita nesse capítulo, composta pelos modelos de polimerização e de fragmentação, bem como sua solução numérica, proposta por MERQUIOR (2003), escrita em linguagem FORTRAN, foi utilizada para predizer a morfologia da partícula obtida nas reações de polimerização realizadas em laboratório em diferentes condições operacionais a serem descritas mais adiante.

Para realização das simulações dos modelos e rotinas escritos na linguagem FORTRAN, foi utilizado computador com processador Intel (R) Core (TM) i5, M480, 2,65 GHz, 4,00 GB RAM.

## 4. Experimental

Conforme já descrito, a modelagem da polimerização nascente é um tema que segue em constante evolução na área acadêmica. Na revisão bibliográfica desse trabalho foi mostrada a evolução do tema até o momento e os melhoramentos realizados na modelagem desse fenômeno. No capítulo anterior, o modelo proposto por MERQUIOR (2003) foi detalhado, mostrando o modelo de polimerização a uma fase, o modelo de polimerização a duas fases e o modelo de quebraimento, finalizando assim a metodologia utilizada para predição da morfologia da partícula de pré-polímero.

Continuando o trabalho iniciado por MERQUIOR, (2003), torna-se de suma importância a validação experimental de seu modelo de predição da morfologia da partícula, para reforçar a metodologia apresentada como uma ferramenta viável para avaliação e projeto de unidades de pré-polimerização.

Alguns trabalhos experimentais acerca da polimerização nascente podem ser citados evidenciando a preocupação dos pesquisadores dessa área em mostrar dados experimentais que confirmem suas teorias e estudos.

Dentre os primeiros trabalhos que apresentaram resultados experimentais, KAKUGO *et al.* (1989) utilizaram técnicas de difração e espalhamento de raio x, além de microscopia eletrônica, para a avaliação de polímero nascente em dois catalisadores diferentes. As observações realizadas por microscopia eletrônica de varredura levaram os autores a concluir que nos estágios iniciais de polimerização os cristalitos de catalisador estão dispersos uniformemente nas partículas de polímero. À medida em que a polimerização avança, subpartículas de polímero são formadas. Depois essas subpartículas se desintegram, formando partículas de polímero com cristalitos de catalisador dispersos, recomeçando o ciclo. Com base nessas observações, um modelo esquemático de polimerização foi apresentado, no qual existem as partículas primárias de polímero, que “recobrem” o cristalito. O conjunto de partículas primárias de polímero dá origem à partícula (aglomerado) final do polímero.

WEICKERT *et al.* (1999) fotografaram em microscópio eletrônico de varredura as partículas obtidas em reações conduzidas a diferentes temperaturas, a fim de verificar a influência desta variável na morfologia da partícula de polímero. Eles observaram que, a baixas taxas de polimerização (40 °C), uma camada densa de polímero é formada

em torno de um aglomerado de micro-partículas, envolvendo um grande número de subgrãos. Além disso, eles verificaram que esta camada diminui de espessura com o aumento da temperatura de polimerização, até desaparecer completamente, obtendo-se uma estrutura macroporosa, aberta e de baixa densidade para o polímero em crescimento.

Mais recentemente, MACHADO *et al.* (2010) realizaram um estudo experimental dos primeiros instantes da polimerização de olefinas em fase gasosa. O procedimento experimental consistia em alimentar o reator com gás inerte até que a temperatura desejada fosse atingida, seguido de vácuo para retirada do inerte. Posteriormente, a alimentação de monômero pré-aquecido era feita por meio de uma válvula solenóide. Uma vez atingido o tempo predeterminado de reação, a válvula de admissão de monômero era fechada e CO<sub>2</sub> era injetado através de uma segunda válvula, envenenando imediatamente o catalisador e interrompendo a reação instantaneamente. Dessa forma, pré-polímero com rendimentos inferiores a 1 grama de polímero por grama de catalisador seco foram obtidos, com tempo máximo de reação em torno de dois segundos. Assim, os autores puderam observar as características do polímero nascente, comprovando os diferentes padrões de fragmentação já relatados na literatura.

Nota-se que os pesquisadores procuram utilizar técnicas experimentais avançadas para análise da morfologia dos polímeros obtidos nas reações de polimerização. As técnicas experimentais vêm sendo desenvolvidas cada vez mais com o passar dos anos, o que encoraja os pesquisadores a explorar as técnicas existentes, mostrando em maiores detalhes a estrutura do polímero obtido e, assim, apoiar as ideias propostas.

No presente trabalho, foi utilizada unidade de polimerização de poliolefinas do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ (LMSCP) para realização das reações de polimerização em condições definidas e controladas. Análises de morfologia do polímero obtido nessas reações foram feitas para validar as previsões do modelo utilizado nesse trabalho.

A seguir, será descrito o aparato utilizado para condução das reações de polimerização, bem como os principais reagentes e materiais utilizados. Uma descrição do procedimento experimental também será apresentada, identificando as etapas das reações de polimerização e mostrando a importância de cada etapa no processo global.

Os métodos analíticos utilizados para avaliar a morfologia do polímero produzido são também descritos.

#### 4.1. Reagentes e Materiais

Nessa seção serão citados os principais reagentes e materiais utilizados para realização dos experimentos.

##### Reagentes:

- Catalisador Ziegler-Natta composto por  $TiCl_3$  (com 5% de Ti em base mássica) suportado em  $MgCl_2$  contendo diéter como doador interno mantido em suspensão de óleo mineral. A composição detalhada do sistema catalítico não pode ser apresentada por razões proprietárias;
- Propeno grau polímero (PGP) com pureza mínima de 99,5% molar, cedido pela Braskem (Duque de Caxias, Rio de Janeiro), pressurizado (liquefeito) em cilindros de aço inox de 250 ml de volume;
- Trietil alumínio (TEA) 15% p/p em hexano, fornecido pela Albemarle (Texas, USA), co-catalisador utilizado como recebido;
- Nitrogênio comercial, fornecido pela Linde Gás Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,9% volume de pureza – utilizado como recebido para manter a atmosfera da câmara seca inerte durante o procedimento de manipulação do catalisador;
- Nitrogênio AP, fornecido pela Linde Gás Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,999% volume de pureza – utilizado como recebido na purificação dos reagentes líquidos e para manter a atmosfera do reator inerte durante a preparação da polimerização;
- Hexano AP, fornecido pela VETEC (São Paulo) - utilizado após seco com nitrogênio e peneira molecular para diluição do catalisador;
- Isododecano grau polimerização, fornecido pela VETEC (São Paulo) - utilizado após seco em peneira molecular.

### Materiais:

- Peneira molecular 4Å, fornecida pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) – utilizada para retirar umidade dos reagentes;
- Schlenk de 50 mL, fornecido pela Silab (Rio de Janeiro, Brasil) – usado na manipulação do catalisador.

## 4.2. A Unidade Experimental

A unidade laboratorial foi utilizada para realização de reações de polimerização, realizadas para obtenção de polímeros a partir de catalisador Ziegler-Natta suportado em cloreto de magnésio. As reações foram conduzidas em diferentes condições, a fim de verificar a influência das variáveis de operação na morfologia do polímero obtido e, então, comparar/validar as previsões feitas pelo modelo já apresentado anteriormente.

As reações de polimerização foram conduzidas no sistema apresentado na Figura 4.1, composto basicamente das partes descritas a seguir:

1. Sistema de armazenamento e purificação de gases (apenas nitrogênio foi utilizado nesse trabalho);
2. Módulo PARR 4848 (Parr Instruments, Illinois, USA) utilizado para o monitoramento e controle de temperatura, pressão e agitação do reator durante as reações de polimerização;
3. Banho de resfriamento HAAKE Phoenix II C25P (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) com bomba de recirculação e controlador de temperatura, utilizado para suprir água fria;
4. Bomba de vácuo EDWARDS RV3 (BOC Edwards Brasil, São Paulo, Brasil), utilizada para purga de gases e no procedimento de preparação do reator para as polimerizações;
5. Válvula esfera utilizada para abertura e admissão de catalisador e TEA no reator (por meio de seringas) e para alívio de pressão do reator após término da reação;
6. Conjunto engate rápido macho e fêmea para engate do cilindro no reator e para viabilizar a injeção de propeno líquido no reator;
7. Reator PARR 4563 (Mini Bench Top Reactor), confeccionado em aço 316 com capacidade de 600 mL (Parr Instruments, Illinois, USA), equipado com serpentina interna para refrigeração e controle de temperatura;

8. Transdutor ASHCROFT K2 (Dresser Instruments, Connecticut, USA), utilizado para medir a pressão no interior do reator;

9. Válvula solenoide ASCO 8262 (ASCO, New Jersey, USA), utilizada na malha de controle de temperatura, permitindo a passagem de água de refrigeração pela serpentina interna do reator.

10. Cilindro de aço inox 316 com volume de 250 mL, com engate rápido para viabilizar a injeção do propeno líquido no reator.

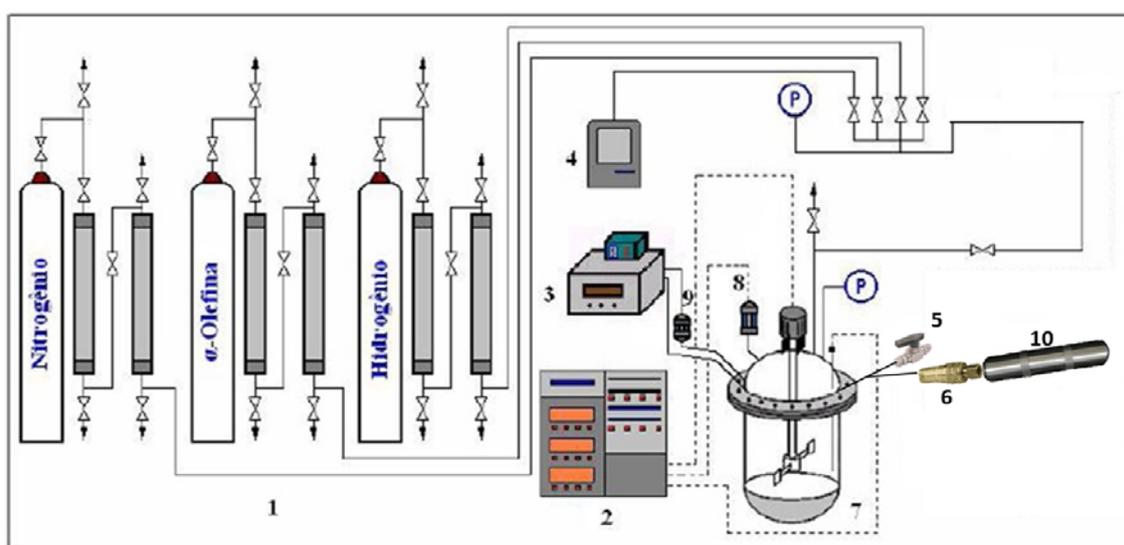


Figura 4.1 Unidade de Polimerização de Poliolefinas – LMSCP, adaptado de SILVA (2006)

### 4.3. Reações de Polimerização

Foram realizadas reações de polimerização de propeno em diferentes condições reacionais no reator PARR 4563. O aquecimento do meio reacional foi feito com auxílio de uma manta externa acoplada ao reator. Durante as polimerizações, o sistema reacional foi mantido sob agitação por meio de um agitador equipado com um impelidor do tipo turbina.

Antes de iniciar a adição dos reagentes, o reator era inertizado, sendo aquecido a cerca de 200 °C e resfriado com nitrogênio AP para eliminar contaminantes do sistema. Durante o processo de aquecimento e resfriamento, o reator era pressurizado com nitrogênio AP, seguido de vácuo. Essa operação de pressurização/vácuo foi realizada repetidas vezes, de forma a garantir a eliminação de contaminantes residuais. Todos os

reagentes foram manipulados com técnicas padrões de manutenção de atmosfera inerte (técnica de Schlenk e câmara seca), para evitar contaminação por oxigênio e umidade. As reações de polimerização foram feitas em massa, ou seja, sem a utilização de solvente.

Após inertização do reator, iniciou-se o processo de inertização das seringas, utilizadas para alimentar catalisador e TEA no reator. As seringas, previamente mantidas em estufa a 120 °C, eram inertizadas por sucção e alívio de nitrogênio AP (o mesmo utilizado para inertizar o reator). Após inertizada, a seringa era mantida fechada, de modo a conter nitrogênio e não permitir a entrada de ar.

A suspensão de catalisador, já preparada previamente em vidraria Schlenk, era então retirada da câmara seca, onde permanecia enquanto não era utilizada, e preparada para ser dosada no reator. Com auxílio de mangueira, o nitrogênio AP era conectado ao Schlenk, garantindo a atmosfera inerte na manipulação do catalisador. Em seguida, a válvula agulha de admissão de nitrogênio para o reator era aberta, bem como a válvula esfera manual, fazendo passar um fluxo de nitrogênio pelo reator.

Utilizando a técnica Schlenk, por meio de seringa, o cocatalisador TEA era dosado ao reator. Em seguida e da mesma forma, o catalisador era inserido no reator. Com TEA e catalisador no reator, as válvula de admissão e alívio de nitrogênio eram fechadas, de modo a manter a atmosfera do reator inerte levemente pressurizada. Desse modo o catalisador já se encontrava ativo quando o propeno era adicionado, de acordo com a premissa inicial de que o catalisador já estava ativo no início da reação.

Nesse momento, o reator estava pronto para receber o propeno a ser polimerizado. Portanto, o cilindro que continha propeno pressurizado era conectado ao reator por meio das conexões do tipo engate rápido e a válvula manual do cilindro era aberta, alimentando nesse momento propeno líquido ao reator, iniciando a reação de polimerização. A válvula era mantida aberta durante alguns minutos, garantindo que todo propeno contido no cilindro seria injetado no reator. Após o tempo determinado para reação, a mesma era interrompida, abrindo a válvula esfera manual do reator, aliviando todo o propeno contido no mesmo.

A reação era conduzida com controle de temperatura, através do banho de resfriamento e válvula de controle, a partir do valor ajustado no módulo para controle da reação. O propeno era mantido saturado, portanto a pressão de operação era consequência da temperatura. Para as reações conduzidas a 70 °C a pressão do reator era aproximadamente 30 bar (pressão manométrica), enquanto que para a reação conduzida

a 20 °C a pressão era de aproximadamente 9 bar (pressão manométrica). A presença de nitrogênio residual, oriundo do processo de inertização do reator, causava um leve aumento na pressão do reator, comparada à pressão de saturação.

O polímero obtido era lavado com etanol e filtrado sob vácuo. O álcool remanescente era evaporado em estufa. Após seco, o polímero produzido era então pesado em balança analítica de laboratório. Com o valor da massa de polímero e sabendo-se a quantidade de catalisador inserida no reator, era possível calcular o rendimento catalítico. O polímero então seguia para as análises de morfologia, descritas adiante.

Na Tabela 4.1, estão as condições experimentais utilizadas nas reações de polimerização. Os conteúdos do cocatalisador e do catalisador foram especificados de forma que a razão alumínio / titânio estivesse em 750. O valor de 750 para razão Al/Ti é o valor usualmente utilizado no laboratório LMSCP/COPPE nas polimerizações em reatores de bancada, por permitir a obtenção de bons resultados com o catalisador usado. Consta ainda na última linha da tabela, um experimento feito sem adição de TEA, que será melhor explicado nos capítulos seguintes.

Tabela 4.1 Condições das reações de polimerização

<b>Reação</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de reação (h)</b>	<b>TEA/Ti (mol/mol)</b>	<b>Rotação (rpm)</b>
T70TR1	70	1	750	600
T50TR1	50	1	750	600
T30TR2	30	2	750	600
T70TR1b	70	1	750	600
T70TR1c	70	1	750	300
T20TR1,5	20	1,5	750	300
T70TR1d	70	1	750	600
T70TR0,5STEa	70	0,5	0	600

Na Tabela 4.1 é possível verificar as condições de polimerização. Em alguns casos, mesmo com a manutenção de condições similares de operação, rendimentos catalíticos diferentes e, taxas de reação diferentes foram observados. Adiante serão mostradas as diferenças de rendimentos e taxas de polimerização nas diferentes condições de reação.

Duas reações foram realizadas com rotação de 300 rpm, com o objetivo de verificar a influência dessa variável nos resultados obtidos, pois o meio é submetido a forças de cisalhamento causadas pela rotação, que pode ter influência na morfologia da partícula.

A solução de catalisador era preparada com isododecano seco, sempre manipulando o catalisador na câmara seca, mantendo-se a atmosfera inerte. Os catalisadores Ziegler-Natta são extremamente sensíveis a umidade e oxigênio. À medida que os catalisadores são desenvolvidos, buscando-se maior rendimento catalítico (maior relação de massa polímero produzido / massa de catalisador utilizado, nas mesmas condições de reação), os catalisadores tornam-se mais sensíveis aos venenos (impurezas que diminuem a atividade do catalisador), fazendo com que sua manipulação constitua uma etapa ainda mais importante para realização de reações em reatores de laboratório. A contaminação e a consequente desativação do catalisador (total ou parcial) podem exercer uma influência muito grande sobre os resultados obtidos em laboratório. Alguns catalisadores são fornecidos na forma pré-polimerizada, isso ameniza os efeitos de contaminação, já que os sítios ativos estão cobertos por uma camada de polímero. O catalisador utilizado nesse trabalho estava na sua forma original, sem sofrer o processo de pré-polimerização, sendo portanto, sensível a contaminações.

O catalisador utilizado consiste numa suspensão do catalisador sólido em óleo mineral na proporção mássica de 35% de catalisador sólido e 65% de óleo mineral, sendo que 5% em massa do catalisador sólido é titânio (sítios ativos). 1 mL da suspensão original de catalisador era diluída em 100 ml de isododecano, fazendo-se assim uma solução com  $3,64 \times 10^{-4}$  moles de titânio ( $3,64 \times 10^{-6}$  mol Ti/ml).

Para manter um volume mínimo de reagentes líquidos no reator, por prática são inseridos no reator 30 mL de solução de TEA a 15% volume, que corresponde a 4,5 mL de TEA puro (aproximadamente 3,26 g de TEA). Para obter a relação TEA/Ti desejada (750), foram dosados então no reator a quantidade de 30 ml de solução se TEA a 15% volume e 10 mL de solução de catalisador com concentração igual a  $3,64 \times 10^{-6}$  mol de Ti/mL).

## 4.4. Técnicas Analíticas e Análises

O principal objetivo das análises realizadas nesse trabalho consiste em avaliar a morfologia do polímero obtido nas diferentes condições experimentais praticadas, comparando-as com a morfologia do catalisador (partícula original), que também teve sua morfologia avaliada. As avaliações da morfologia do catalisador e do polímero têm o objetivo de verificar se houve réplica morfológica no processo de polimerização.

Como já descrito anteriormente e apontado na literatura, o sucesso da polimerização depende fortemente do que ocorre em seus instantes iniciais (MERQUIOR *et al.*, 2003), definindo a morfologia da partícula. O processo de réplica morfológica foi ilustrado na Figura 3.4, onde mostrou-se que a “esfera” inicial do catalisador cresce de forma uniforme e constante, tornando-se uma esfera maior, de polímero, formando uma matriz polimérica com fragmentos do catalisador distribuídos de maneira uniforme. O tamanho final da esfera é proporcional à quantidade de polímero produzido por quantidade de catalisador utilizado.

As principais técnicas analíticas utilizadas nesse trabalho foram as análises de distribuição de tamanhos de partícula (DTP) e as micrografias do polímero, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ambas as técnicas e análises serão descritas a seguir.

Foi utilizado o equipamento Master Size, modelo 2000, do fabricante Malvern, para análise de distribuição de tamanhos de partícula (DTP) dos polímeros obtidos e do catalisador original. O princípio de funcionamento deste equipamento está baseado na difração da luz laser. O analisador de tamanhos de partícula Malvern permite a análise de amostras em poucos segundos fornecendo a distribuição dos tamanhos por número, área e volume, bem como o diâmetro médio.

A utilização da técnica de espalhamento de luz vem se tornando popular na indústria em função da simplicidade operacional, reprodutibilidade e por permitir a medição de partículas com tamanhos desde nanométricos até milimétricos. O Método de Espalhamento de Luz Laser, também chamado de Difração Fraunhofer, utiliza como princípio a interação de um feixe de luz com partículas em um meio fluido. Quando um feixe de luz atinge uma quantidade de partículas, parte desta luz é espalhada, parte é absorvida e parte é transmitida. No espalhamento, a luz pode ser difratada, refratada e refletida. Neste método, um conjunto de lentes, detectores fotoelétricos e um microprocessador captam a intensidade da energia espalhada e a transformam em

distribuição volumétrica das partículas. Admite-se, a princípio, que as partículas têm formato esférico (FLORÊNCIO & SELMO, 2006).

O princípio do método é que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da partícula (FLORÊNCIO & SELMO, 2006). Esta técnica é amplamente utilizada devido à grande flexibilidade de uso (em ar, suspensões, emulsões e aerossóis), grande amplitude de análise (0,05 a 3500  $\mu\text{m}$ ), rapidez, reprodutibilidade (integração de várias médias individuais) e à ausência de necessidade de fazer a calibração (verificações são facilmente realizadas).

Os materiais podem ser analisados no laser via seca, em que o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, com a formação de suspensões. O meio líquido, com adição de determinada concentração de agente surfactante, desagrega os materiais com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas. Em alguns casos, a mudança do meio de dispersão pode otimizar o processo de análise. A escolha do meio deve ser tal que garanta “molhabilidade” das partículas, a não ocorrência de reações entre o meio e a amostra (dissolução, aglomeração), a não toxicidade, baixo custo, a transparência e homogeneidade do meio, e a fácil dissolução do agente surfactante (FLORÊNCIO & SELMO, 2006).

Para facilitar a separação das partículas no meio, pode ser utilizada a desaglomeração física com auxílio de agitação por bomba, por ultrassom ou com a conjunção dos dois sistemas. Entretanto, existe um limite de tempo máximo de utilização do ultrassom, para que não haja quebra de partículas.

As análises com o equipamento Malvern foram realizadas com 1750 rpm. O solvente utilizado foi água, e também ultrassom (20%) até que a estabilização da intensidade do laser, para evitar aglomeração das partículas de polímero.

Outra técnica analítica utilizada nesse trabalho foi a microscopia eletrônica de varredura, MEV (também chamada de SEM – *scanning electron microscopy*). Com auxílio dessa técnica foi possível verificar a morfologia da partícula em detalhes, devido à boa precisão da técnica.

Um microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Essas imagens são extremamente úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra, sendo muito importante para esse tipo de trabalho, no qual a observação da morfologia da partícula, seu formato e sua porosidade é de fundamental importância para as conclusões do estudo.

Na microscopia eletrônica de varredura, a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons, ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, *etc.* Estas radiações, quando captadas corretamente, fornecem informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, *etc.*) (DEDAVID *et al.*, 2007).

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (DEDAVID *et al.*, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas, como eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, *etc.* Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número cada vez maior de informações detalhadas das características morfológicas dos materiais, que só são possíveis de serem observadas através da análise de MEV (DEDAVID *et al.*, 2007).

O MEV teve seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X, permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e de variações de composição química. Atualmente, quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X. Devido à confiabilidade e à facilidade de operação, a grande maioria dos equipamentos faz uso do detector de energia dispersiva (EDX) (DEDAVID *et al.*, 2007).

Imagens do polímero obtido nas reações foram feitas utilizando o equipamento MEV do fabricante JEOL, modelo JSM-6460LV, sob alto vácuo, tensão no filamento de 15 kV. Para melhorar a qualidade das imagens, as amostras foram submetidas ao

processo de metalização com ouro, utilizando o equipamento do fabricante EMITECH, modelo K-550.

Também foram feitas imagens do catalisador utilizado nas reações de polimerização. O equipamento utilizado foi do fabricante FEI, modelo Quanta 200, sob vácuo e tensão no filamento de 10 kV. O catalisador também teve que ser submetido ao processo de metalização, desta vez com o equipamento do fabricante JEOL, modelo JFC-1500.

No capítulo seguinte, várias análises de DTP realizadas no Malvern e imagens de MEV serão mostradas. A partir dessas informações, as conclusões desse trabalho serão embasadas.

## 5. Resultados

Nesse capítulo, os resultados obtidos nas reações de polimerização, e as análises de morfologia do polímero serão mostrados, de forma a relacionar a morfologia com as respectivas condições de processo e o resultado do modelo de predição apresentado anteriormente. A morfologia do catalisador também será mostrada, com intuito de permitir a comparação de sua morfologia (partícula inicial), com a morfologia do polímero final, evidenciando a ocorrência ou não da réplica morfológica.

Conforme já citado em trabalhos anteriores, diferentes padrões de fragmentação podem se desenvolver, dependendo das condições de reação empregadas (MACHADO *et al.*, 2010). Em casos extremos de descontrole operacional, pode ocorrer a formação de finos e sérios problemas operacionais podem ser vivenciados, como entupimento de equipamentos, resultando em sérios prejuízos. A partícula de catalisador também deve ser manipulada cuidadosamente, até sua injeção no meio reacional, pois esforços mecânicos intensos podem vir a quebrar a partícula original de catalisador. Nesse caso, a morfologia do polímero não será adequada, visto que a própria partícula original teria sido degradada.

Por essa razão, torna-se importante o conhecimento prévio das propriedades do catalisador utilizado nas reações de polimerização. Catalisadores distintos levam a polímeros com propriedades distintas. Portanto, cuidado deve ser tomado quando a morfologia de um polímero é analisada sem o prévio conhecimento do catalisador e o sistema catalítico envolvido (co-catalisadores, sistema de ativação, *etc*), pois premissas baseadas em quantidade insuficiente de informação podem levar a conclusões equivocadas sobre o fenômeno.

A Figura 5.1 mostra uma análise MEV do catalisador utilizado nesse trabalho. Embora a Figura 5.1 mostre uma partícula muito próxima a uma esfera, o catalisador em questão não é esférico em sua totalidade, sendo constituído por partículas esféricas e não esféricas. Essa constatação é importante para auxiliar a interpretação dos resultados da morfologia do polímero. Se a partícula original, o catalisador, não é totalmente esférica, não há razão para esperar que a partícula de polímero o seja. A Figura 5.2 mostra outras partículas de catalisador encontradas nas imagens de MEV realizadas.

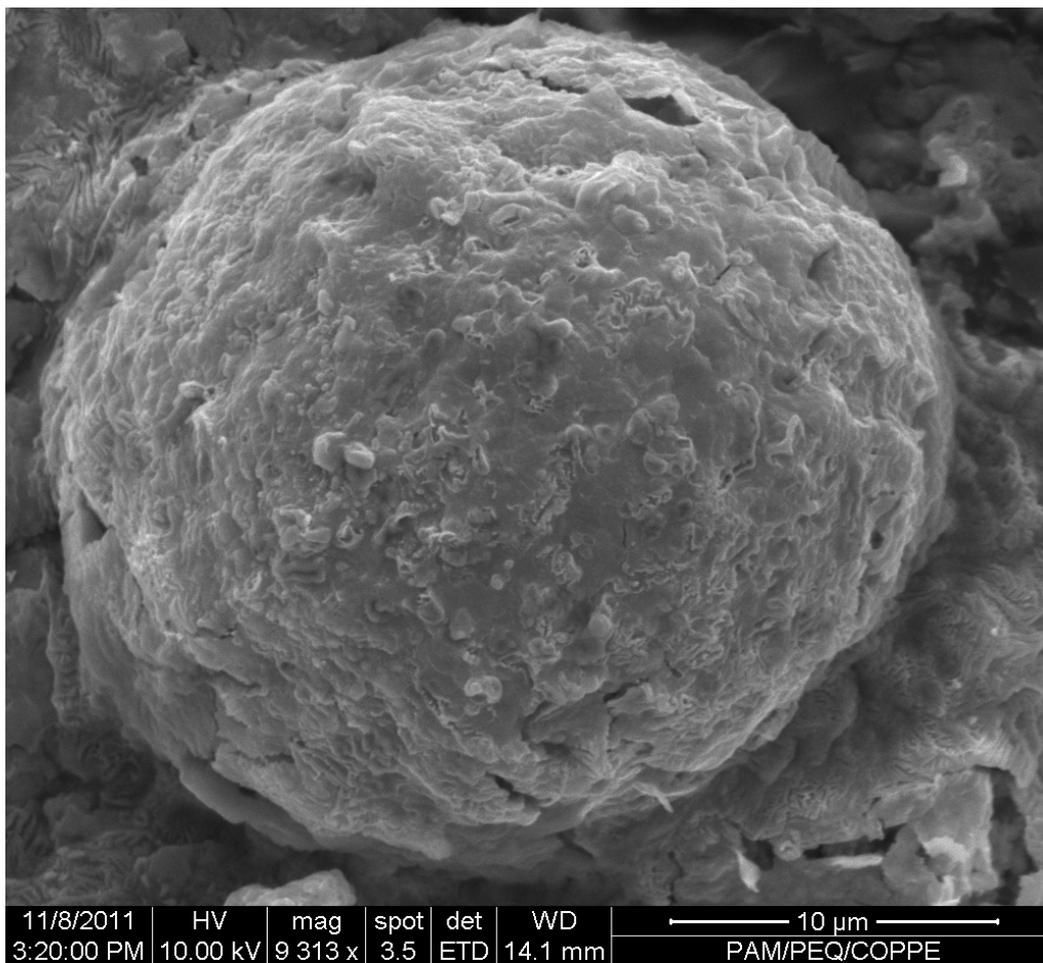


Figura 5.1 Imagem MEV da partícula de catalisador Ziegler-Natta ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ ) utilizada nas reações de polimerização. Observa-se o contorno esférico.

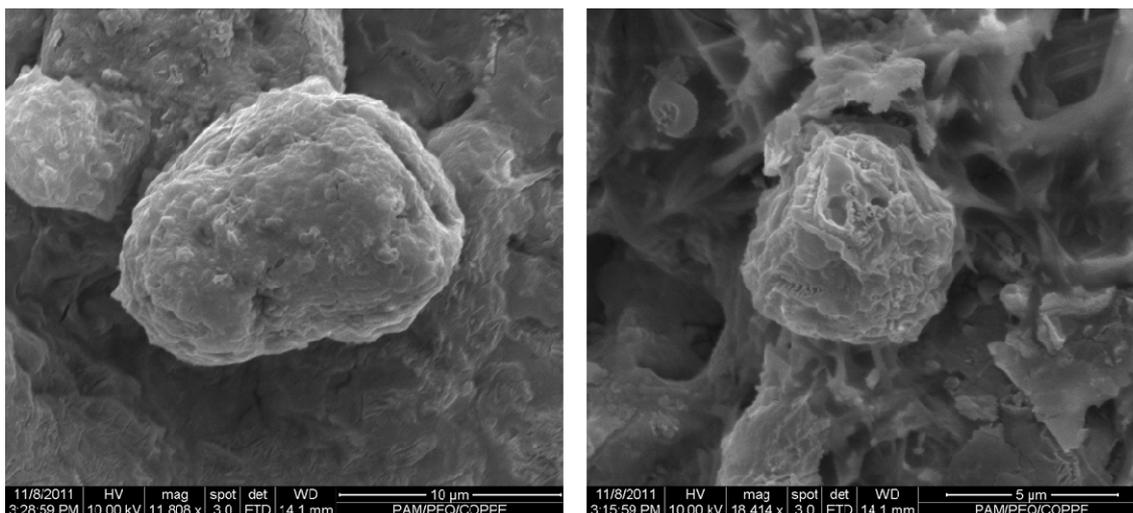


Figura 5.2 Imagem MEV de partículas de catalisador em que se observam partículas com contornos não esféricos.

As imagens obtidas do catalisador das Figura 5.1 e Figura 5.2 são muito importantes, pois pode-se observar a forma do catalisador, da superfície e detalhes de sua estrutura. Nessas imagens também é possível avaliar o tamanho característico das partículas através dos recursos do próprio MEV. No caso da Figura 5.1, a esfera tem aproximadamente 26  $\mu\text{m}$  de diâmetro; considerando a partícula do lado esquerdo da Figura 5.2, a mesma tem formato que lembra uma elipse, com eixos com dimensões de 12 e 16  $\mu\text{m}$ . A partícula do lado direito, aproximada a uma esfera, mas com formato irregular tem o diâmetro de 6  $\mu\text{m}$ . Vê-se ainda que as superfícies são irregulares e não são lisas, sendo possível observar a existência de uma estrutura porosa.

Diante das informações citadas, percebe-se que existe certa dispersão nas dimensões da partícula de catalisador. A distribuição de tamanhos do catalisador flutua em torno de um diâmetro médio. Essa distribuição de tamanhos de partícula do catalisador necessariamente precisa ser conhecida.

Com auxílio da técnica de espalhamento de luz descrita no Capítulo 4, foi feita a análise de distribuição de tamanhos de partícula do catalisador (DTP). Na Figura 5.3 é mostrada a DTP do catalisador usado nessa dissertação.

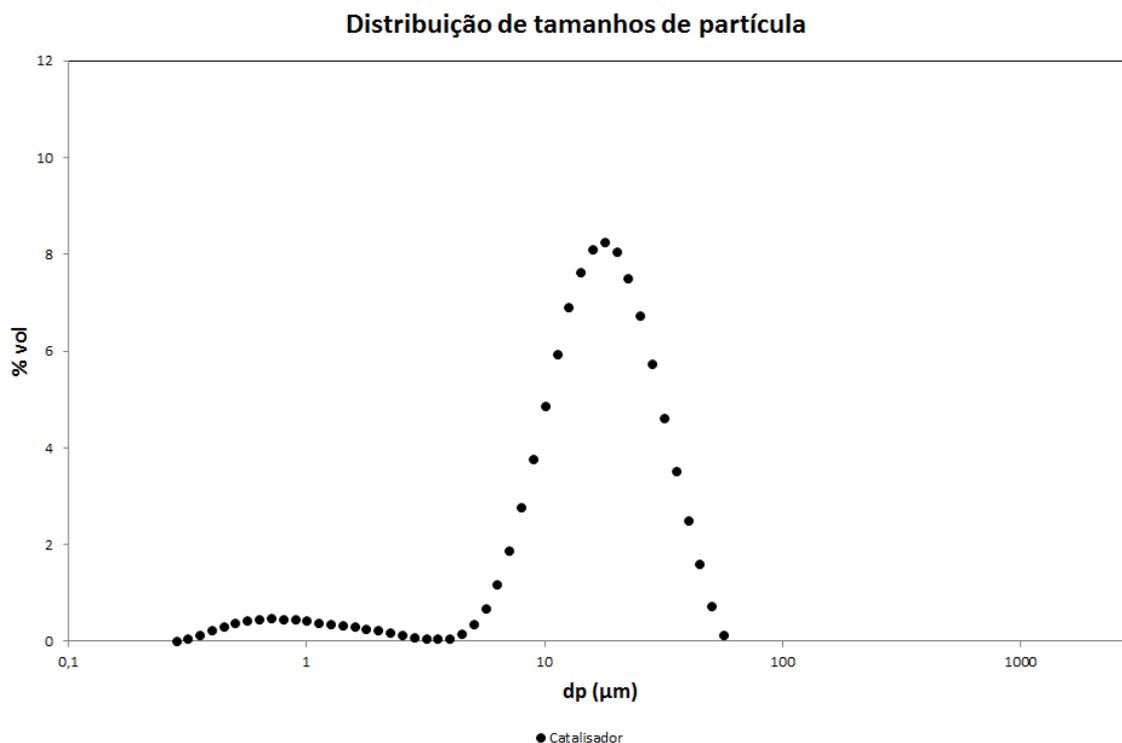


Figura 5.3 Distribuição de tamanhos de partícula do catalisador.

A DTP da Figura 5.3 leva a um diâmetro volumétrico médio de 17  $\mu\text{m}$ . De acordo com a análise, as partículas menores são da ordem de 0,3  $\mu\text{m}$ , enquanto as partículas maiores têm o diâmetro de aproximadamente 56  $\mu\text{m}$ . 80% da amostra analisada tem o diâmetro entre 7,7 e 34,2  $\mu\text{m}$ . Ainda é possível verificar que existe uma espécie de acúmulo de partículas com diâmetros menores, entre 0,3 e 3,5  $\mu\text{m}$ , caracterizando uma pequena bimodalidade na distribuição. A distribuição bimodal de tamanhos é oriunda do processo de fabricação e pode resultar da quebra das partículas maiores.

Um conjunto de reações de polimerização foi efetuado com objetivo de validar o modelo proposto por MERQUIOR *et al.*, (2003). Além dos principais parâmetros, já mencionados na Tabela 4.1, outras informações importantes podem ser destacadas, auxiliando as avaliações seguintes sobre o tema.

Ao final de cada reação o polímero produzido era lavado em etanol, para reagir com qualquer TEA residual ou resíduo de catalisador. A seguir, o polímero era seco em estufa e depois pesado. Depois de conhecida a quantidade de polímero produzida em cada reação, conhecendo-se a quantidade de catalisador utilizada, era possível obter o rendimento catalítico, expresso na unidade de g pol/g cat (gramas de polímero por grama de catalisador). Considerando o tempo de reação, foi possível calcular a atividade do catalisador, expressa pela unidade g pol/ g cat.h (gramas de polímero por grama de catalisador por hora) e a taxa de reação, expressa em  $\text{gmol}/\text{cm}^3\text{s}$  ou  $\text{g}/\text{cm}^3\text{s}$ .

Pode ser observado que a atividade catalítica, bem como a taxa de reação, foram obtidas considerando-se o tempo total de cada reação. Dessa forma, fica entendido que a atividade e taxa calculadas são valores médios. Para análise de morfologia do polímero obtido, como a distribuição de tamanhos de partícula, os valores médios podem ser considerados (MATTOS & PINTO, 2011). Vale ressaltar também que o catalisador utilizado é de quinta geração, conhecido por apresentar altas taxas de reação e alto índice de isotaticidade (MOORE, 1996). Além dessas características, o catalisador utilizado nesse trabalho apresenta uma taxa de decaimento baixa, o que significa que o valor da taxa não apresentou grandes variações no decorrer da polimerização, corroborando a premissa do estudo de considerar o valor de taxa e atividades médios (MATOS *et al.*, 2007). A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos nos experimentos realizados. A última linha refere-se ao experimento feito sem a adição de TEA no reator. Observa-se na Tabela 5.1 que as taxas de reação variaram em quase duas ordens

de grandeza e que as atividades foram sempre baixas e compatíveis com as rotinas de pré-polimerização.

Tabela 5.1 Resultados das reações de polimerização

<b>Reação</b>	<b>Massa de polímero (g)</b>	<b>Rendimento (gpol/gcat)</b>	<b>Atividade (gpol/gcat.h)</b>	<b>Taxa Molar (gmol/cm<sup>3</sup>.s)</b>	<b>Taxa Mássica (g/cm<sup>3</sup>.s)</b>
T70TR1	32,76	898	898	7,72E-03	3,24E-01
T50TR1	24,88	682	682	5,86E-03	2,46E-01
T30TR2	6,62	181	90,5	7,78E-04	3,27E-02
T70TR1b	35,54	974	974	8,37E-03	3,52E-01
T70TR1c	91,04	2496	2496	2,15E-02	9,01E-01
T20TR1,5	49,41	1354	903	7,76E-03	3,26E-01
T70TR1d	59,38	3255	3255	2,80E-02	1,18E+00
T70TR0,5STEA	0	-	-	-	-

O principal objetivo desse trabalho é validar o modelo de quebramento proposto por MERQUIOR (2003). Para tanto, os resultados teóricos de predição da morfologia da partícula devem ser comparados com resultados experimentais, com partículas que tiveram sua morfologia analisada e definida. Conforme já relatado na literatura, a morfologia da partícula depende das condições reacionais do meio (MACHADO *et al.*, 2010, MERQUIOR *et al.*, 2003, WEICKERT *et al.*, 1999 e MONJI, *et al.*, 2009) e, das propriedades morfológicas do suporte catalítico. Assim, as condições reacionais utilizadas no laboratório para obtenção do polímero e para as simulações devem ser similares, de forma que os resultados possam ser comparáveis. Por isso, cada experimento realizado no laboratório foi também simulado na rotina de programação, utilizando o modelo de polimerização a duas fases e o modelo de quebramento. Ao final de cada simulação, o modelo indicava a morfologia esperada da partícula. As simulações foram realizadas de forma que o rendimento e atividade calculados pelo modelo fossem os mesmos obtidos no laboratório. Assim, os resultados do modelo foram avaliados e criticados, à luz das observações experimentais, verificando a eficácia do modelo de quebramento em prever a morfologia da partícula.

Para que a atividade calculada pelo modelo fosse a mesma obtida no laboratório o valor de  $k_{p0}$  e conseqüentemente o valor de  $k_p$  foram ajustados no modelo de acordo com os dados das reações no laboratório.

Pode-se verificar que houve certa variação nos dados das reações realizadas no laboratório. A reação T20TR1,5 parece estar muito diferente das demais, pois foi realizada a 20 °C e obteve a mesma atividade das reações conduzidas a 70 °C. Essa variação pode ser em razão de impurezas no sistema (reator, linhas de purga, etc.) ou ainda variações na preparação da solução de catalisador ou quantidade de TEA utilizada. Certamente, essas variações não são desejadas, pois aumentam a variação, e conseqüentemente a incerteza do resultado.

Apesar da diferença observada, ou seja, mesmos valores de atividade, e conseqüentemente de taxa de reação, para as reações conduzidas a 20 e 70 °C (T70TR1 e T20TR1,5), para a finalidade desse trabalho a informação que irá nortear a definição de réplica morfológica é a taxa de reação, ou seja, a velocidade na qual o polímero preenche os espaços vazios da partícula catalisador/polímero. Por tanto, apesar do erro experimental observado, para os efeitos do modelo, as reações T70TR1 e T20TR1,5 podem ser consideradas como reações que foram conduzidas com taxas de reação muito semelhantes, e portanto, tenderão a ter a morfologia similar.

De acordo com a Equação (3.6), o  $k_p$  pode ser escrito como função do  $k_{p0}$  e de uma temperatura de referência, como já mostrado anteriormente.

$$k_p = k_{p0} \exp \left[ -\frac{E_{ap}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.6)$$

A temperatura de referência ( $T_0$ ) utilizada nesse trabalho foi de 70 °C (343 K), portanto, pela equação acima pode-se verificar que quando a temperatura de reação for igual à temperatura de referência, o termo da exponencial será nulo, e conseqüentemente o valor de  $k_p$  será igual ao valor de  $k_{p0}$  para essa situação.

A partir dos dados de laboratório, é possível obter o  $k_p$  de cada reação, através da Equação (3.5). Conhecidas as concentrações de sítios ativos e de monômero no meio e o valor de  $R_p$  (taxa de reação) é possível obter o valor da constante de propagação.

$$R_p = k_p C^* M \quad (3.5)$$

O valor de  $R_p$  pode ser obtido através da atividade catalítica, medida em gramas de polímero por grama de catalisador por unidade de tempo, que foi obtida nesse trabalho dividindo-se a quantidade de polímero obtida na reação, determinada pela pesagem do polímero recolhido no reator após reação, pela quantidade de catalisador utilizada (conhecida através do cálculo de diluição) e pelo tempo de reação. Considerando duas reações conduzidas a 70 °C, a Tabela 5.2 mostra o valor de  $k_p$  obtido para cada uma das reações.

Tabela 5.2 Condições de reação para determinação do  $k_{p0}$

<b>Temperatura</b> (°C)	<b>Atividade</b> (gpol/gcat.h)	<b>Taxa</b> (g/cm <sup>3</sup> .s)	<b>ρ monômero</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b><math>k_p</math></b> (cm <sup>3</sup> /gmol.s)
70	3255	1,18	0,404	2,15x10 <sup>3</sup>
70	2292	0,828	0,404	1,51x10 <sup>3</sup>

O valor de concentração de sítios ativos utilizado nas reações foi  $1,35 \times 10^{-3}$  gmolTi/cm<sup>3</sup>. Considerando a média entre os valores de  $k_p$  obtidos, o valor de  $k_{p0}$  utilizado para esse trabalho foi de  $1,83 \times 10^3$  cm<sup>3</sup>/gmol.s.

Análises de distribuição de tamanhos de partícula e imagens MEV foram feitas dos polímeros obtidos em cada experimento realizado. De maneira a facilitar a comparação das distribuições de tamanhos de partícula em cada experimento, a DTP do catalisador será inserida em todas as figuras que apresentam DTP dos polímeros.

A Figura 5.4 mostra que a partícula polimérica obtida tem a forma aproximada de uma esfera, com uma camada densa de polímero, mas com algumas “rachaduras”, que conferem certa porosidade à partícula. Esse pode ser considerado um cenário intermediário. Apesar da porosidade verificada, não há indício de desintegração da partícula. Nesse caso, fica difícil definir se houve ou não a réplica morfológica, mas verifica-se a aparência de “pipoca” da partícula obtida. As curvas de distribuição de tamanhos de partícula são necessárias para complementar a análise de morfologia da partícula.

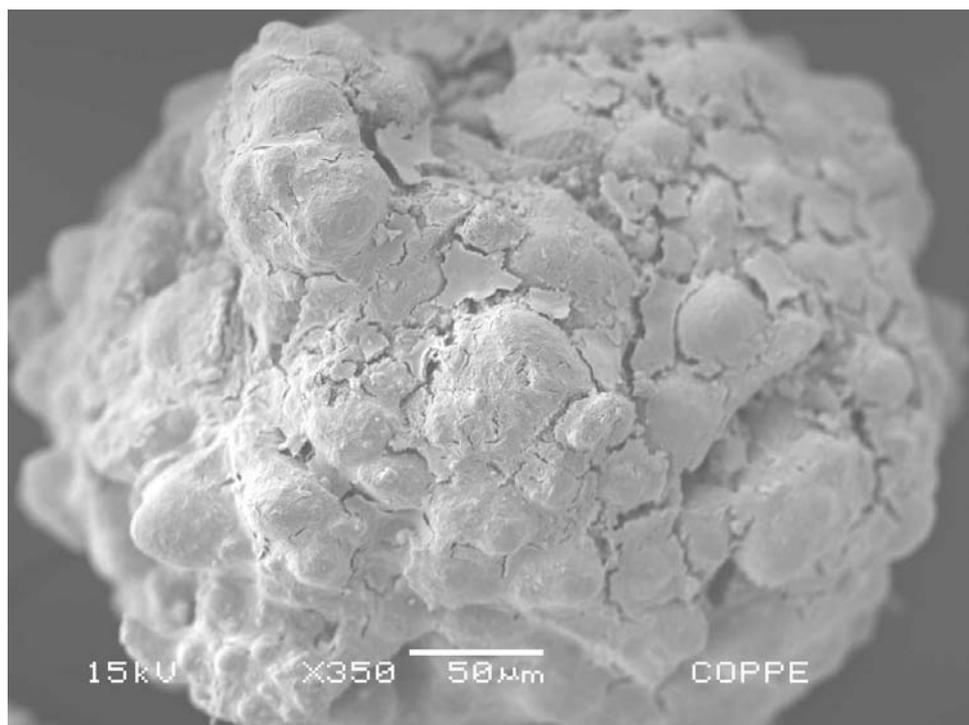


Figura 5.4 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1.

A Figura 5.5 mostra a distribuição granulométrica do catalisador e do polímero obtido na reação T70TR1. É possível notar que as formas das distribuições são muito próximas; ou seja, houve um deslocamento da distribuição do catalisador para direita, na direção do aumento do tamanho da partícula, o que pode ser explicado pelo encapsulamento da partícula de catalisador com o polímero formado, e o crescimento da partícula. Nota-se também um pequeno estreitamento na distribuição do polímero com relação ao catalisador, o que não pode ser explicado pelo fenômeno da replicação.

Cada uma das distribuições apresenta duas modas. Na Figura 5.5, por exemplo, a moda principal da distribuição de tamanhos de partícula do catalisador é de aproximadamente 8%, enquanto que a DTP do polímero da reação T70TR1 apresenta moda principal com pico em torno de 10%, ou seja, uma diferença de apenas 2% pode ser observada entre as modas principais das duas distribuições.

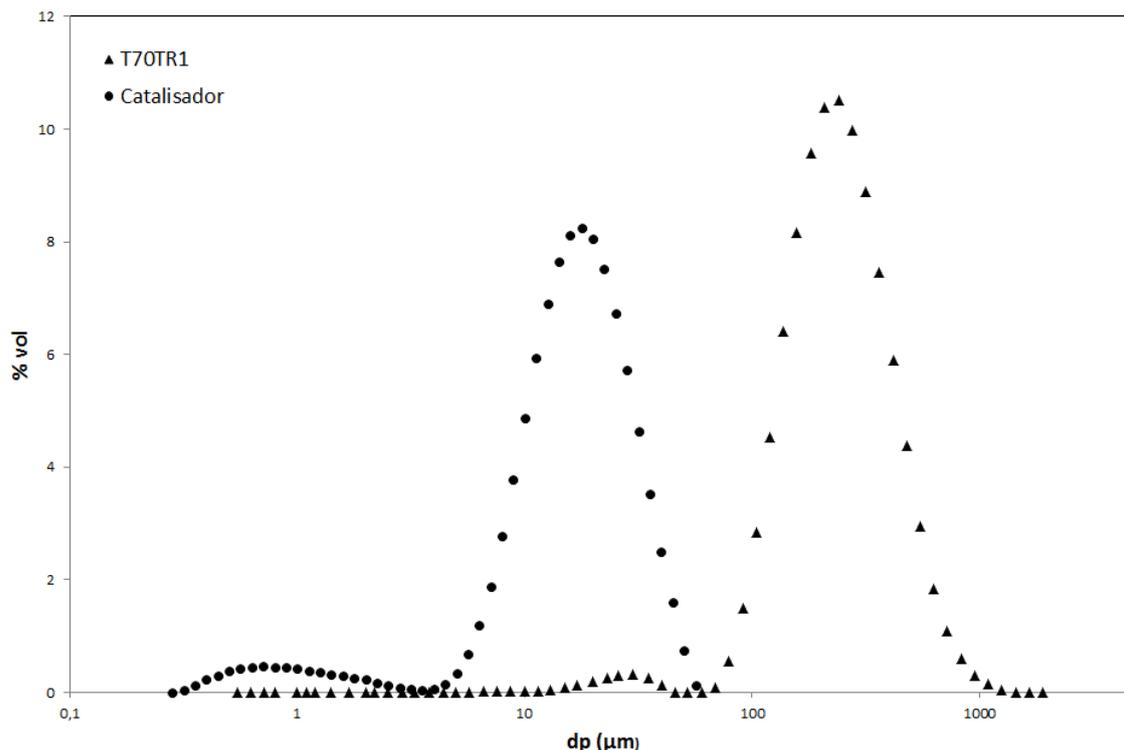


Figura 5.5 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1 e do catalisador.

Observa-se redução relativa da moda de finos, o que pode ser devido às operações de lavagem e purificação do polímero final. Não há dúvidas, no entanto, de que o produto tem a mesma distribuição bimodal característica do catalisador.

Na imagem MEV da Figura 5.6, referente à reação T50TR1, a partícula tem formato esférico, porém é muito porosa. Comparativamente, é possível deduzir que as propriedades morfológicas da partícula da Figura 5.6 são inferiores, quando comparadas com as da partícula da Figura 5.4, referentes à reação T70TR1. Tanto o rendimento quanto a atividade, nesse caso, foram menores que no caso anterior; ou seja, a velocidade de formação de polímero em volta da partícula inicial de catalisador foi mais lenta, bem como a quantidade final de polímero formado foi menor. O fato da velocidade de reação ser mais lenta deveria, em tese, acarretar na formação de uma camada de polímero mais densa (WEICKERT *et al.*, 1999). Porém, é importante ressaltar que a questão do rendimento catalítico, (ou seja, a quantidade de polímero formada, ao final da reação, em relação à quantidade de catalisador utilizada) não tem sido abordada na literatura. No próximo capítulo essa questão será discutida mais profundamente. Contudo, observa-se claramente a estrutura granular e globular do

material produzido. É razoável imaginar que a estrutura resultante da fragmentação seja mais porosa no início do processo.

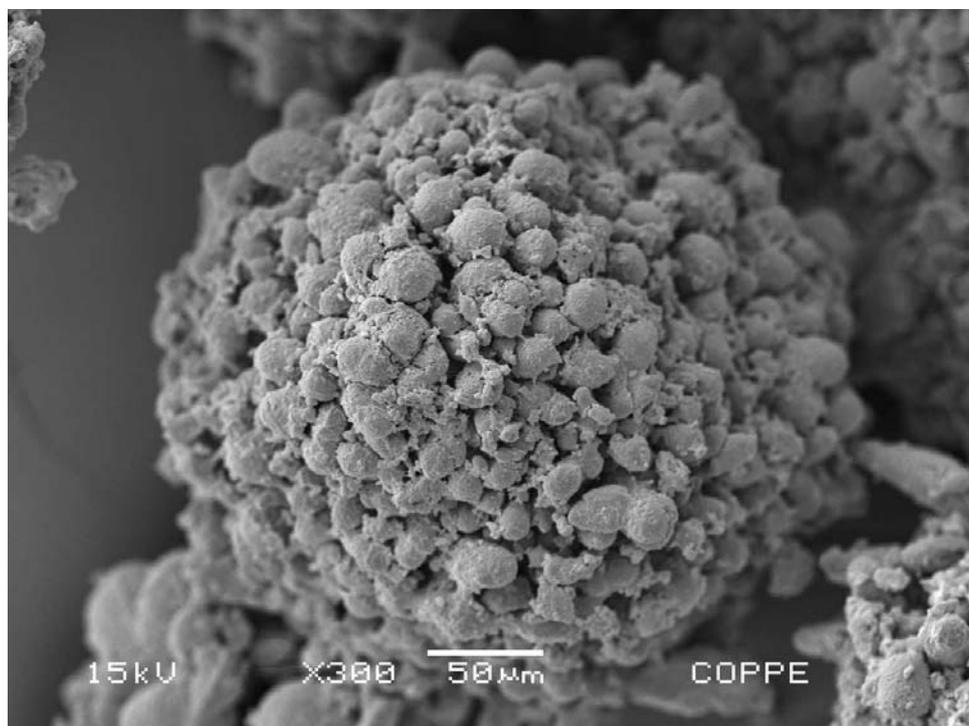


Figura 5.6 Imagem MEV do polímero obtido na reação T50TR1. Deve-se observar a estrutura globular do polímero.

A Figura 5.7 também mostra um deslocamento da DTP do catalisador para a direita, indicando um crescimento das partículas de catalisador envolvidas na reação. Uma vez mais, observa-se o estreitamento da DTP, mas também a formação de um “ombro” mais largo de finos.

É importante observar que a distribuição de tamanhos de partícula do catalisador apresenta uma concentração de partículas com diâmetro um pouco menor que 1  $\mu\text{m}$ , apresentando uma espécie de “cauda”. Na distribuição do polímero obtido na reação, percebe-se uma diminuição gradativa no diâmetro das partículas desde aproximadamente 90  $\mu\text{m}$  até 9  $\mu\text{m}$ . Tanto a “cauda” na distribuição do catalisador quanto a queda gradativa na distribuição do polímero representam menos de 1% do volume total da amostra analisada, sendo muito difícil sua replicação perfeita dentro das inúmeras interferências analíticas que poderiam ocorrer, como amostragem do pó, aglomeração de partículas durante a etapa de filtração, *etc.* Portanto, para fins de comparação e comentários, a “cauda” citada na distribuição do catalisador não será mais

importante do que o restante da distribuição, que serão mais observados, com relação à largura e moda da distribuição, para nortear as percepções e definições de réplica morfológica. Mais adiante será apresentado o critério para definir ou não a réplica morfológica segundo a distribuição de tamanho de partícula.

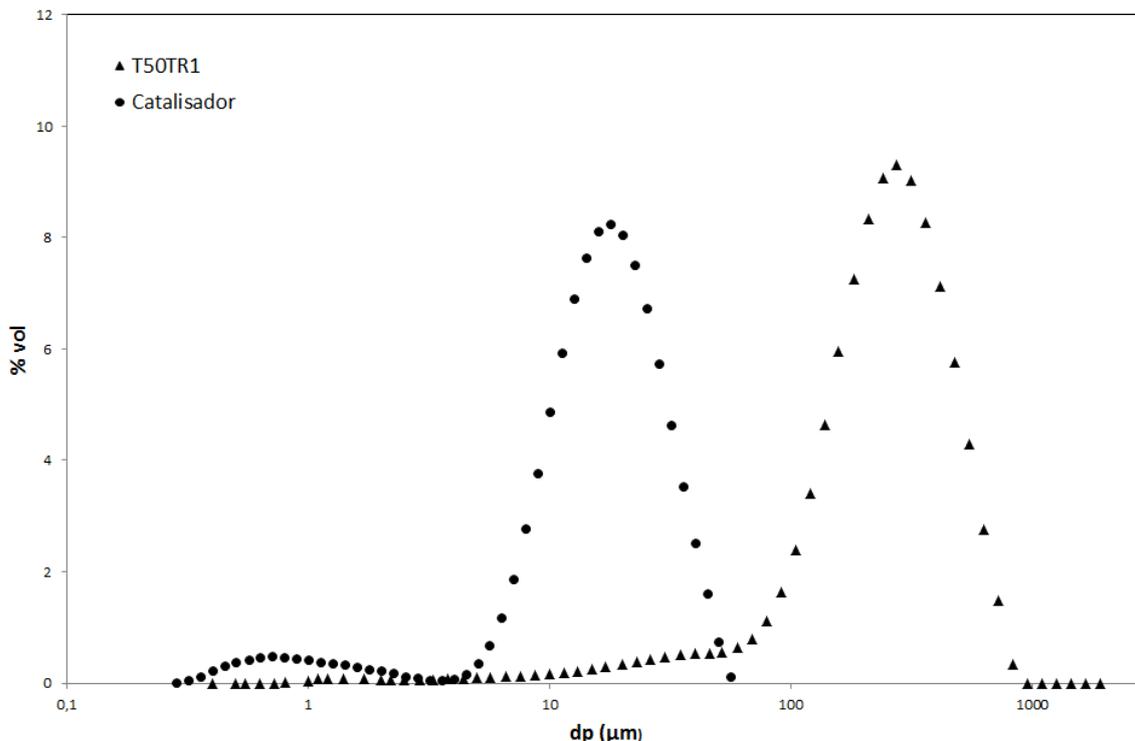


Figura 5.7 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T50TR1 e do catalisador.

Observa-se na Figura 5.8, a formação de partículas porosas, e com formato irregular, na temperatura de 30 °C. Vale lembrar que essa foi a reação de polimerização com menor rendimento e, conseqüentemente, a menor atividade e taxa observada dentre os experimentos realizados. Segundo WEICKERT *et al.*, (1999), reações conduzidas a baixas temperaturas resultam na formação de uma camada densa e espessa de polímero. Na mesma linha de raciocínio, MACHADO *et al.* (2010) e MONJI *et al.* (2009) afirmam que, em condições brandas de reação, a fragmentação tende a ser uniforme, o que acarreta em boas propriedades morfológicas. Analisando-se a Figura 5.8, verifica-se que, apesar da reação ter sido conduzida a baixa temperatura, ou seja, em condições brandas e com baixa velocidade de reação, as propriedades morfológicas observadas não foram boas; ao contrário, foram piores do que nas reações anteriores conduzidas em condições mais severas, contrariando as afirmações de WEICKERT *et al.*, (1999),

MACHADO *et al.* (2010), e MONJI *et al.* (2009). Cabe salientar, nesse caso, que todos os autores citados não abordaram a questão do tempo de reação e do rendimento catalítico. Essa questão pode ter importância fundamental para definição da morfologia da partícula e não tem sido abordada até então na literatura.

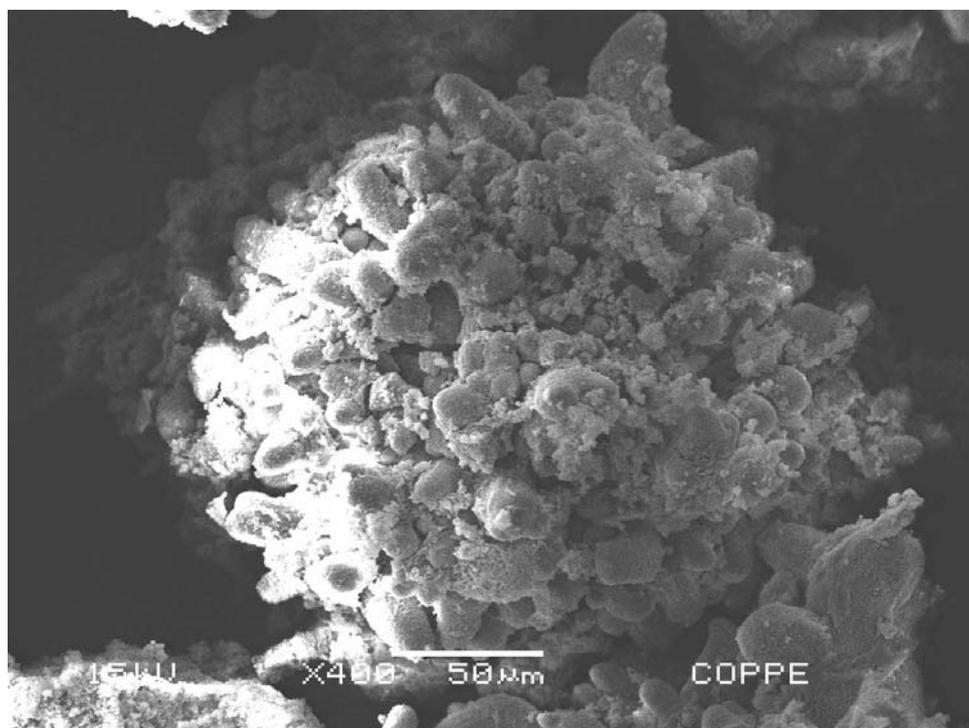


Figura 5.8 Imagem MEV do polímero obtido na reação T30TR2. Deve-se observar a estrutura globular do produto obtido.

Na Figura 5.8 observa-se com clareza uma vez mais a estrutura globular do material resultante. Essa estrutura é resultante do processo de fragmentação e é bastante diferente da estrutura inicial do catalisador.

A distribuição de tamanhos de partícula apresentada na Figura 5.9 corrobora as observações feitas da imagem MEV da Figura 5.8. Percebe-se claramente que o formato da DTP do polímero é bem diferente da distribuição do catalisador. Há claro alargamento da DTP do produto final e ampla formação de finos, provavelmente resultante da desagregação da estrutura globular das partículas. É curioso observar que a má morfologia resulta das baixas taxas de reação.

A partir das informações extraídas das Figura 5.8 e da Figura 5.9 pode-se verificar, facilmente, que não houve réplica morfológica, mesmo operando em condições brandas de operação, o que não está de acordo com as afirmações dos autores

já mencionados anteriormente. No capítulo seguinte, de posse de todos os resultados analíticos, essa questão será discutida em maior profundidade.

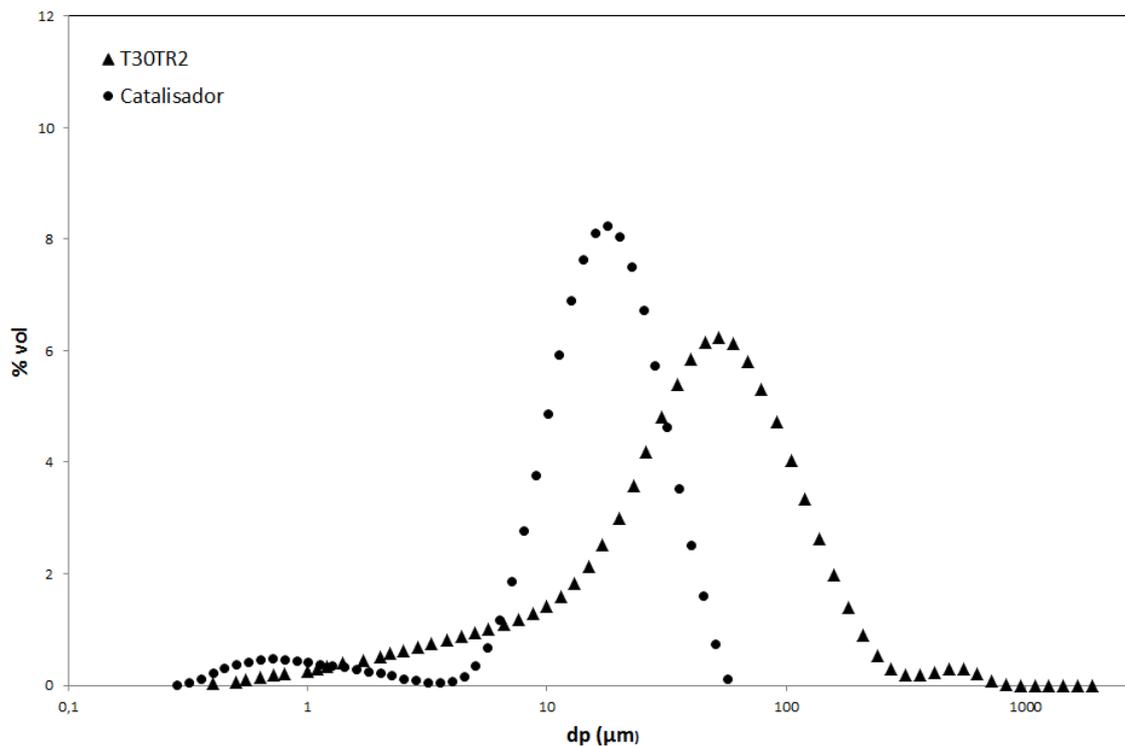


Figura 5.9 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T30TR2 e do catalisador.

Na reação T70TR1b, cujo produto obtido é mostrado na Figura 5.10 pode ser percebido que a partícula obtida apresenta formato esférico. Mesmo sendo um pouco porosa, a estrutura é similar à do produto da reação T70TR1 e muito distante das outras. Verifica-se também, que a distribuição de tamanhos de partícula do polímero obtido está bem próxima da distribuição do catalisador, sendo que os picos de volume (modas principais das distribuições) estão bem próximos a 9%. Observa-se uma vez mais que a região dos finos foi modificada no produto final, mas que o aumento da taxa de polimerização resultou em DTP do produto mais similar a DTP do catalisador.

Pelos experimentos até aqui mostrados, pode ser percebida, uma diminuição da porosidade das partículas com o aumento da atividade catalítica, sendo a partícula da reação T30TR2 (atividade catalítica igual a 90,5 gpol/gcat.h) mais porosa e fragmentada que a partícula da reação T50TR1 (atividade catalítica igual a 682 gpol/gcat.h), que por sua vez é mais porosa que as partículas formadas nas reações T70TR1 e T70T1b (com atividades iguais a 898 e 974 gpol/gcat.h respectivamente). Essas duas últimas reações,

as quais apresentaram maior atividade e rendimento catalítico, apresentaram também as melhores propriedades morfológicas, tanto pelas micrografias feitas utilizando MEV, quanto pelas distribuições de tamanhos de partícula.

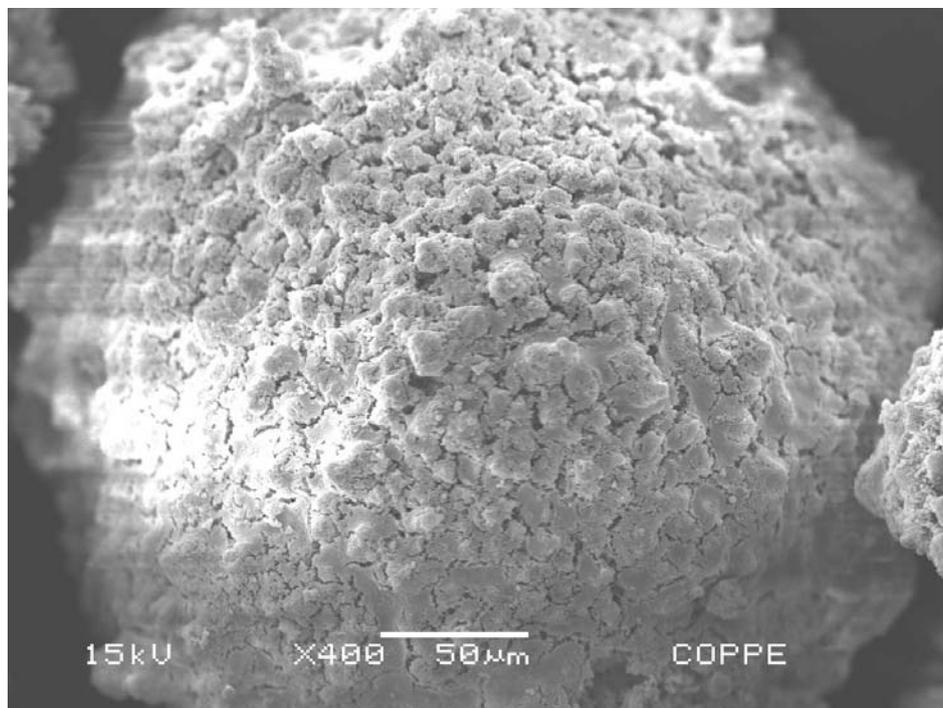


Figura 5.10 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1b.

A Figura 5.12 mostra a camada densa de polímero que envolveu a partícula de catalisador na reação T70TR1c, sugerindo que ocorreu uma fragmentação controlada durante o processo de polimerização. Uma vez mais essa observação está em linha com os experimentos anteriores, nos quais pode ser verificado que, à medida que aumenta a taxa de reação, e o rendimento catalítico, a morfologia da partícula de polímero melhora. A capacidade de absorção de energia do polímero é bem superior à do suporte do catalisador; por isso, parece válido admitir que, quanto maior a partícula, maior a capacidade de absorver a energia mecânica gerada no processo de fragmentação, (e, portanto, maior a chance de obter uma fragmentação uniforme).

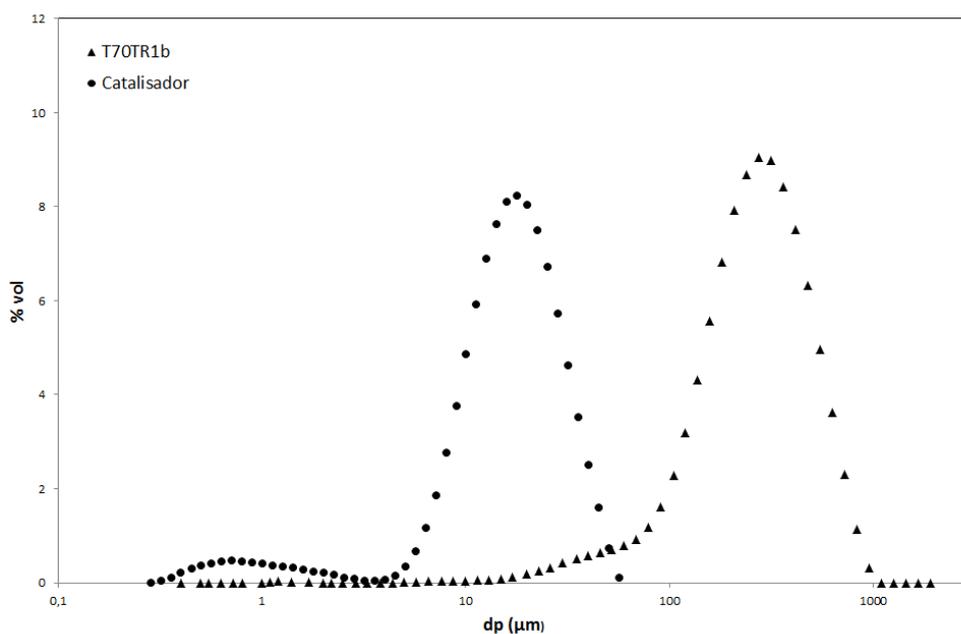


Figura 5.11 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1b e do catalisador.

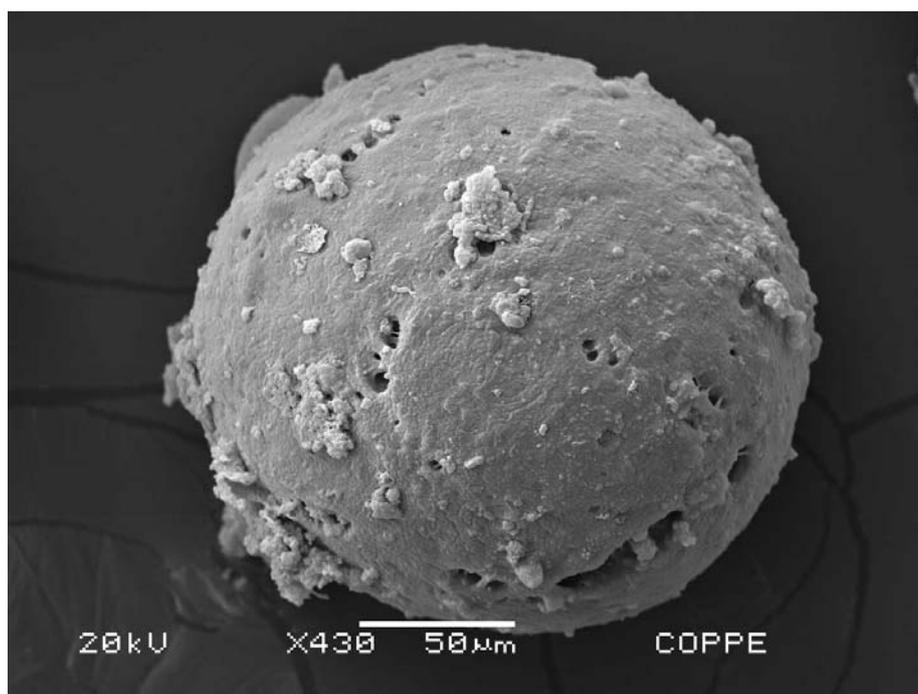


Figura 5.12 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1c.

A Figura 5.13 mostra, no entanto, que não ocorreu a replicação morfológica e que houve aumento significativo do teor de finos na reação T70TR1c. Na região de tamanhos de partículas menores, a DTP do polímero, é bem diferente da DTP do catalisador. Nota-se também que a moda da distribuição do polímero diminuiu a frequência em relação à moda da distribuição do catalisador, sendo menor que 8%.

Portanto, com o aumento da taxa de polimerização ocorreu aumento do teor de finos, como esperado por MERQUIOR *et al.* (2003), apesar da estrutura superficial ter perdido a característica globular das demais reações.

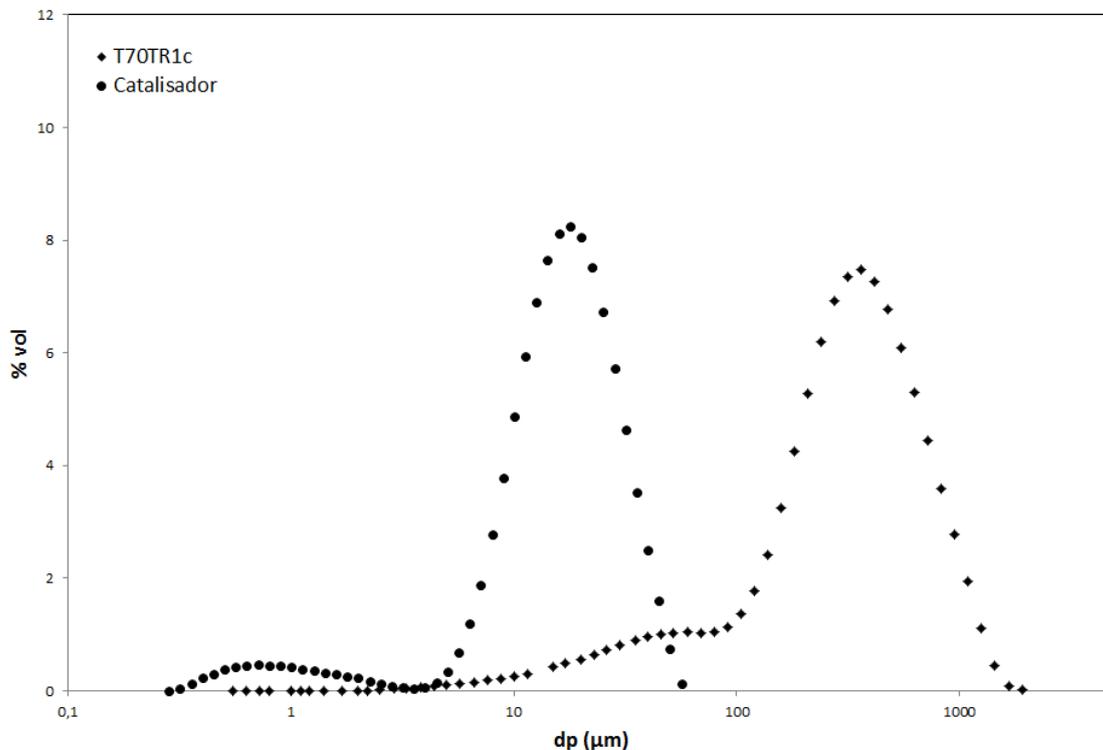


Figura 5.13 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70TR1c e do catalisador.

Embora não seja esférica, a partícula de polímero formada na corrida T20TR1,5 e mostrada na Figura 5.14 mostra uma camada densa de polímero, com pouca porosidade, indicando uma reação controlada. É importante ressaltar que o tempo de reação nesse experimento foi superior a uma hora (1,5 horas), levando a diferenças de rendimento e de atividade. A atividade da reação, que é medida em base de tempo, foi de 903 gpol/gcat.h, similar aos experimentos T70TR1 e T70TR1b. Contudo, como o tempo de reação foi de 1,5 horas, mais polímero se formou ao redor da partícula, obtendo-se o rendimento de 1354 gpol/gcat, inferior ao do experimento T70TR1c.

É importante perceber que a estrutura globular observada em rendimentos menores desapareceu, evidenciando que a estrutura morfológica irregular pode ser relacionada ao baixo rendimento da reação.

A distribuição de tamanhos de partícula da Figura 5.15 pode ser considerada como aquela que melhor reproduziu a distribuição de tamanhos de partícula do catalisador. Mesmo na região de tamanhos de partículas diminutas, as quais geralmente estão muito suscetíveis a erros experimentais, amostrais, *etc.*, houve uma grande semelhança no formato das duas curvas. As modas das distribuições também apresentam valores de frequência bem próximos, em 8,3%. Pequena ressalva pode ser feita na região de tamanhos de partícula maiores na curva de distribuição do polímero, na qual um pequeno aumento no volume dessas partículas foi observado.

Verifica-se a existência de problemas de controle de morfologia que estão associados à quantidade de polímero produzido e às taxas de reação. Parecem existir, portanto, ao menos dois mecanismos de controle de morfologia e não apenas um, como usualmente considerado na literatura.

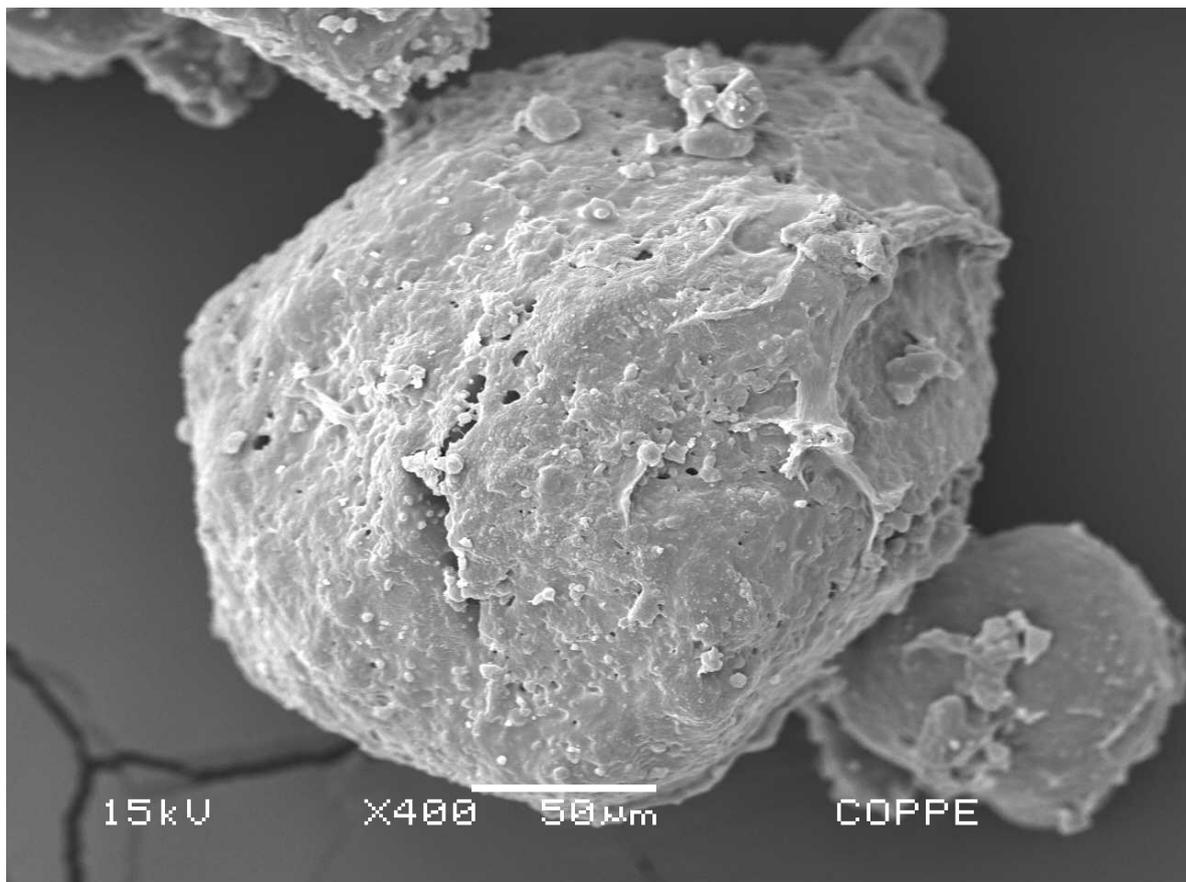


Figura 5.14 Imagem MEV do polímero obtido na reação T20TR1,5.

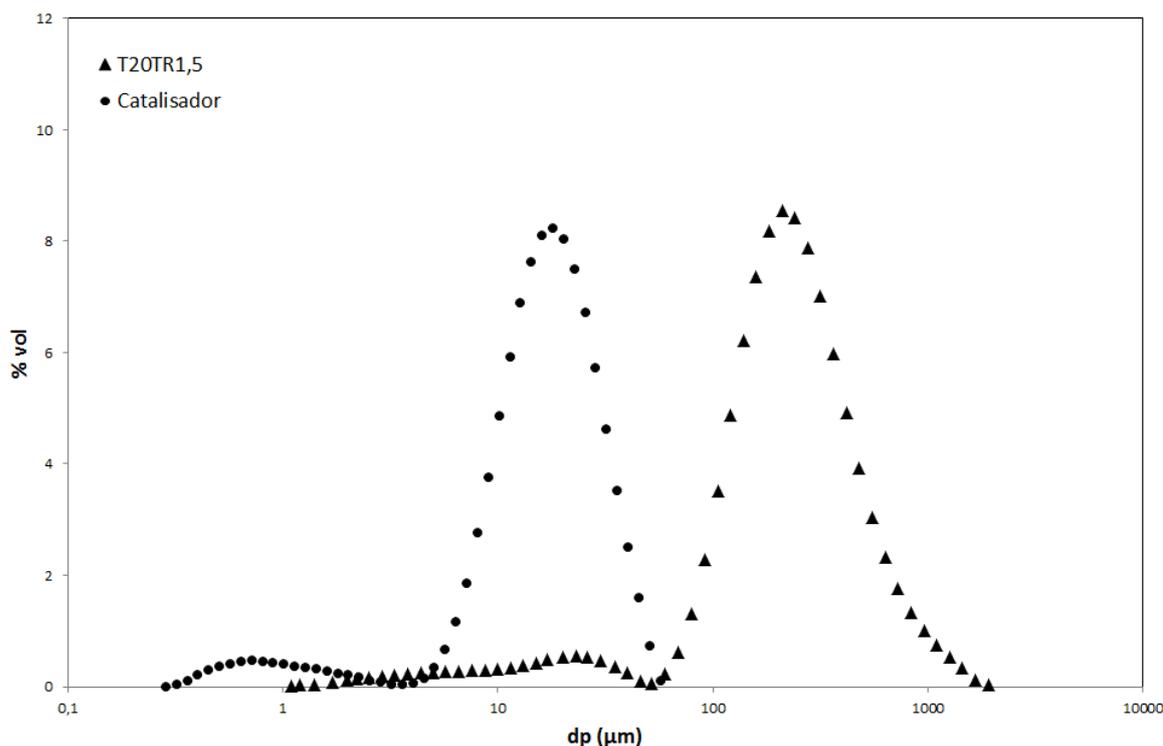


Figura 5.15 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T20TR1,5 e do catalisador.

Mais uma vez, uma camada densa e pouco porosa de polímero pode ser observada no experimento T70TR1d, como ilustrado na Figura 5.16, sugerindo mais uma vez a ocorrência de uma pré-polimerização controlada e a obtenção de boas propriedades morfológicas. A imagem do polímero obtida através da técnica MEV está de acordo com as observações feitas nas reações anteriores, já que nesse experimento foram observadas maiores atividade catalítica e rendimento.

A Figura 5.17 mostra que a DTP do polímero obtido na reação T70TR1d é muito mais estreita que a DTP do catalisador, não sendo observada a moda dos finos. Além disso, o valor da frequência da moda principal da distribuição do polímero obtido é bem diferente do valor da frequência da moda principal da distribuição do catalisador, sendo a frequência na distribuição do polímero maior que 11%, enquanto que na distribuição do catalisador esse valor é de 8,25%. O desaparecimento da moda dos finos só pode ser justificado por perdas (embora isso não seja provável, como mostrado nas outras reações) ou aglomeração.

A partir das análises de distribuições de tamanhos de partícula, é possível obter também os tamanhos médios das partículas de polímero obtidas em cada reação. Numa

polimerização adequada, o que significa uma fragmentação controlada, a partícula cresce de maneira uniforme. Partindo-se dessa premissa, o tamanho final da partícula pode ser calculado em função da taxa de reação. Portanto a medida do tamanho médio da partícula torna-se uma importante informação para fins de avaliação de réplica morfológica. A Tabela 5.3 mostra os valores dos diâmetros volumétricos médios das partículas nos experimentos realizados. É possível verificar que, à medida que o rendimento catalítico aumenta, aumenta também o tamanho médio da partícula, pois aumenta a quantidade de polímero produzida por massa de catalisador.

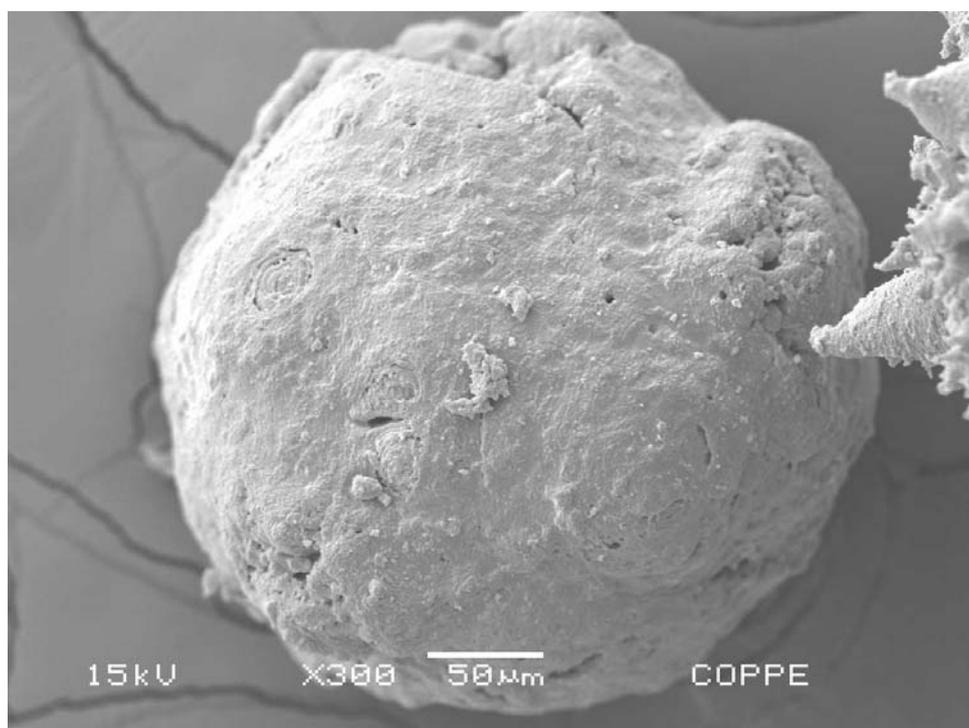


Figura 5.16 Imagem MEV do polímero obtido na reação T70TR1d.

Finalizando a parte experimental, foi realizado um experimento sem a adição de TEA, de modo a avaliar a morfologia do catalisador quando submetido às condições normais de reação, porém sem ser ativado pelo cocatalisador. Após o término do tempo de reação, o reator foi aberto para purga do propeno remanescente. A solução de catalisador foi diluída com uma parcela de solvente inerte, para garantir sua preservação. Após retirado do reator de bancada, o catalisador em solução foi levado à câmara seca, para manipulação livre de oxigênio e umidade, que poderiam alterar as propriedades do catalisador. O catalisador foi lavado mais vezes com solvente inerte e filtrado para coleta das partículas. Essas partículas foram analisadas utilizando

micrografias MEV, para obtenção de imagens de sua superfície. A distribuição de tamanhos de partícula foi obtida com auxílio da técnica de espalhamento de luz.

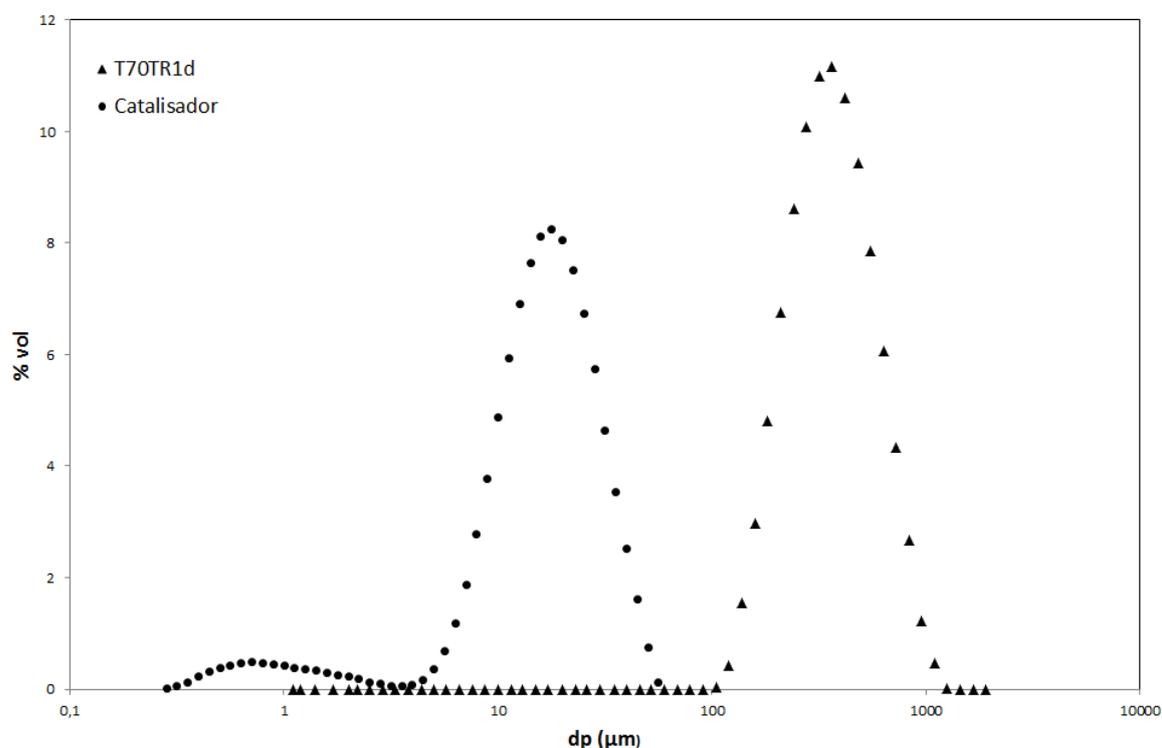


Figura 5.17 Distribuição de tamanhos de partícula do pó obtido na reação T70T1d e do catalisador.

Tabela 5.3 Tamanho médio de partícula do polímero obtido

Reação	Diâmetro médio (μm)	Rendimento (gpol/gcat)	Atividade (gpol/gcat.h)
T70TR1	271	898	898
T50TR1	276	682	682
T30TR2	61	181	90,5
T70TR1b	300	974	974
T70TR1c	383	2496	2496
T20TR1,5	279	1354	903
T70TR1d	395	3255	3255

Como o catalisador não foi ativado, não é esperada a ocorrência da reação de polimerização. Dessa forma, é esperado que a partícula suporte/catalisador preserve sua forma original, considerando que a partícula seja projetada para não fragmentar sem que haja reação. Essa condição não é observada na Figura 5.18 nem na Figura 5.19, que mostram a degradação pronunciada das propriedades morfológicas originais da partícula suporte/catalisador. Observa-se o alargamento da distribuição, o aumento percentual do teor de finos e a formação de nova moda em diâmetros maiores. Essas observações serão discutidas com maior detalhe no capítulo seguinte, no qual as observações mostradas até o momento servirão de base para a discussão acerca da validação do modelo de quebramento.

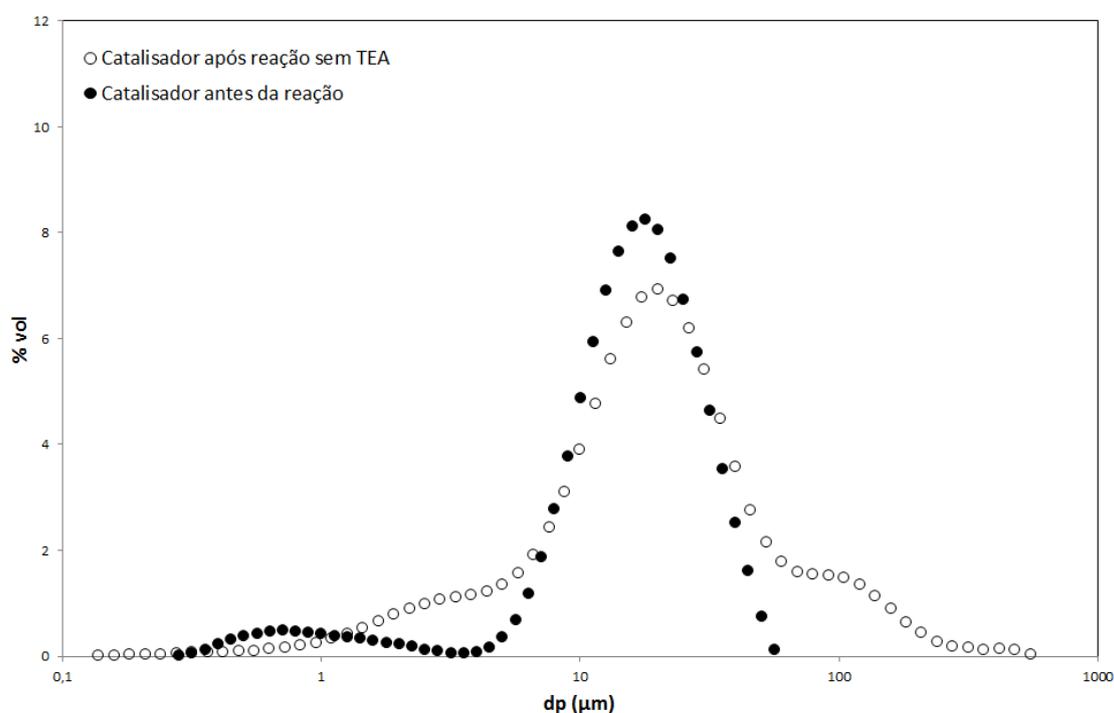


Figura 5.18 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador antes de inserido no reator e do catalisador após reação sem adição de TEA.

Utilizando a metodologia proposta no Capítulo 3, o modelo de polimerização a duas fases e o modelo de quebramento foram utilizados para prever a morfologia do polímero obtido nas reações realizadas nesse trabalho. De maneira a representar as reações realizadas no reator do laboratório, para cada simulação de cada reação, o valor da constante de propagação da reação de polimerização,  $k_p$ , foi ajustado para representar a mesma taxa de reação observada em laboratório. Para o modelo de quebramento, a

taxa de reação é uma informação fundamental, uma vez que determina a taxa de produção de polímero e, por consequência, a taxa de preenchimento dos espaços vazios do suporte do catalisador. Além disso, é importante lembrar também que, quanto mais polímero é produzido, ao ser atingido o instante da primeira quebra, há mais polímero para dissipar a energia gerada na quebra. A energia produzida depende da taxa de reação.

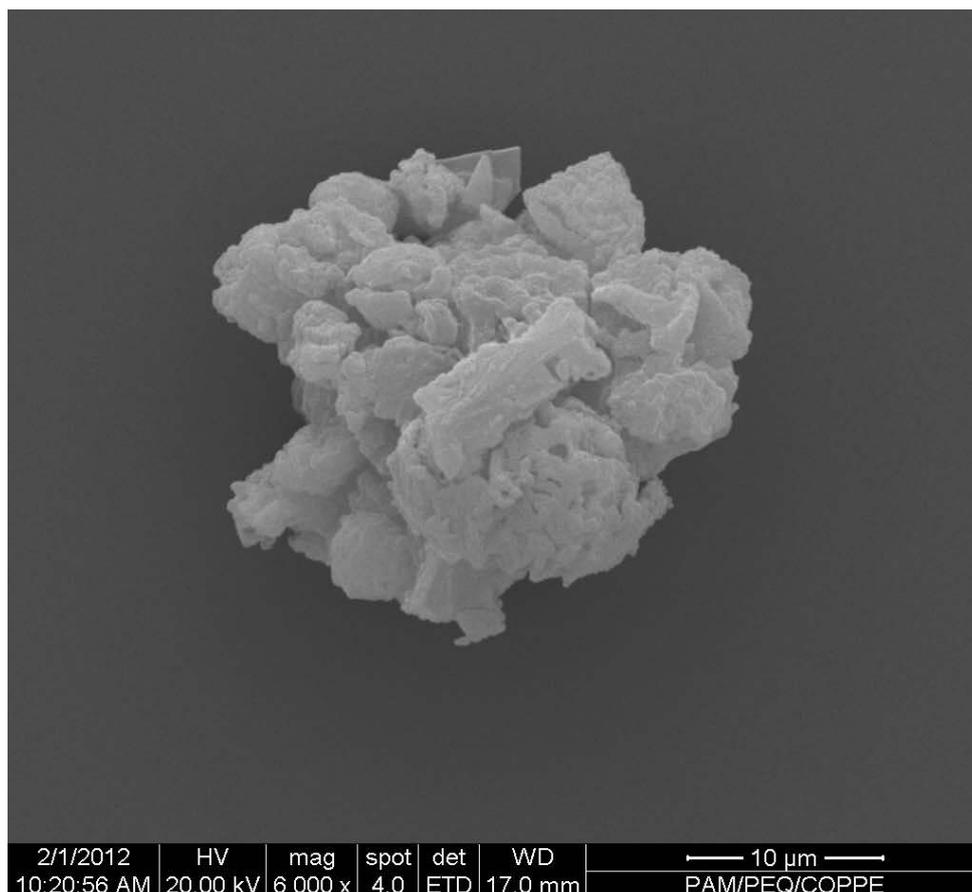


Figura 5.19 Catalisador fragmentado após experimento sem adição de TEA – não houve polimerização significativa.

Vale observar também que, o catalisador utilizado nesses experimentos é muito sensível a impurezas, ou seja, pequenas contaminações podem resultar em variações significativas de atividade e de taxa de reação. Portanto, cabe enfatizar que o ajuste do valor da constante de propagação,  $k_p$ , leva em consideração todas as interferências ocorridas em cada experimento, reproduzindo o que de fato ocorreu em cada reação.

Na Tabela 5.4 vêem-se os resultados de predição do modelo de quebramento para os experimentos realizados. Além da predição, a posição de fragmentação, também

calculada pelo modelo, é apresentada. Cabe ressaltar que o experimento sem adição de TEA não produziu polímero e, portanto, não consta nas simulações.

Conforme já citado anteriormente, os valores dos parâmetros utilizados para as simulações realizadas foram  $3,8 \times 10^6$  N.m/kg para o valor de  $K$ , 396,8 kJ/kg.s para o parâmetro  $\alpha$  e para o parâmetro  $p_{max}$  o valor utilizado foi na faixa de 5 a 40 MPa (MERQUIOR, 2003).

Tabela 5.4 Resultados de predição do modelo de quebramento.

<b>Reação</b>	<b>Posição de fragmentação (r – adm)</b>	<b>Morfologia esperada</b>	<b><math>Kp</math> (L/mol sitios.s)</b>
T70TR1	0	deformada	626
T50TR1	0	deformada	439
T30TR2	0	deformada	41
T70TR1b	0	deformada	726
T70TR1c	0	deformada	1836
T20TR1,5	0	deformada	626
T70TR1d	0	deformada	2830

Pode ser visto na tabela Tabela 5.4 que, de acordo com o modelo de quebramento e utilizando o modelo de polimerização a duas fases, o cenário de réplica morfológica não ocorre em nenhuma das reações. Também não se prevê a formação de finos, sendo que o cenário de deformação da partícula (Cenário 2.1), ilustrado na Figura 3.5 no Capítulo 3 parece ser o mais adequado para representar os dados experimentais.

Com o auxílio do modelo pode-se verificar a influência do diâmetro do catalisador no processo de fragmentação. Tomando-se como referência a reação T70TR1d, variou-se o diâmetro da partícula de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , e os seguintes resultados foram obtidos, conforme mostrado na Tabela 5.5.

Verifica-se nesse caso que não houve influência do diâmetro no resultado previsto pelo modelo com relação à morfologia do polímero. Isso pode ser explicado pela faixa operacional em que foram conduzidas as simulações. Para a reação T70TR1d, conduzida com atividade catalítica de 3255 gpol/gcat.h, a velocidade de reação foi suficientemente baixa para promover o encapsulamento de forma adequada, prevenindo a ruptura da partícula.

Tabela 5.5 Resultados de predição do modelo de quebramento para reação T70TR1d variando o diâmetro da partícula

<b>Diâmetro do catalisador (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Posição de fragmentação (r – adm)</b>	<b>Morfologia esperada</b>
5	0	Deformada
13,5	0	Deformada
30	0	Deformada
50	0	Deformada

Com o modelo de quebramento foi possível também calcular os perfis de enchimento da partícula. Os balanços de massa, energia e energia hidráulica (este último, referente ao modelo de quebramento) são realizados ao longo do raio da partícula, sendo que no instante em que a fração de polímero chega próximo a unidade, ocorre a quebra do suporte, caracterizando o momento da quebra, conforme descrito no Capítulo 3. Sem muitas variações, o perfil de enchimento da esfera do suporte catalítico, calculado a partir do modelo de quebramento para todas as reações, pode ser considerado como o representado na Figura 5.20. Ou seja, o perfil de enchimento de polímero é decrescente, mas muito homogêneo, com quebra começando no centro.

Vale ressaltar que a diferença entre a fração de polímero no interior da partícula ( $r = 0$ ) e na superfície ( $r = 1$ ) é muito pequena, da ordem de 0,01. Isso mostra que a fragmentação, mesmo ocorrendo de dentro para fora, é quase instantânea e uniforme em toda a extensão da partícula. Segundo MERQUIOR (2003), o perfil decrescente de fração de polímero do centro para superfície, “fragmentação de dentro para fora”, pode indicar polimerização controlada e conseqüentemente boas propriedades morfológicas. Ao contrário, o perfil crescente de fração de polímero, do centro para superfície, “fragmentação de fora para dentro”, ocorre quando há altas taxas de reação, que podem acarretar em fragmentação descontrolada da partícula e, assim, propriedades morfológicas inferiores. Mesmo o processo de fragmentação sendo praticamente uniforme, ao longo do raio da partícula, a posição inicial de fragmentação, seja na superfície, seja no centro da partícula, pode ser um indicativo de como se procede a fragmentação e, por conseqüência, da morfologia final da partícula produzida. No caso

considerado, portanto a deformação prevista pelo modelo de MERQUIOR (2003) é de fato desprezível.

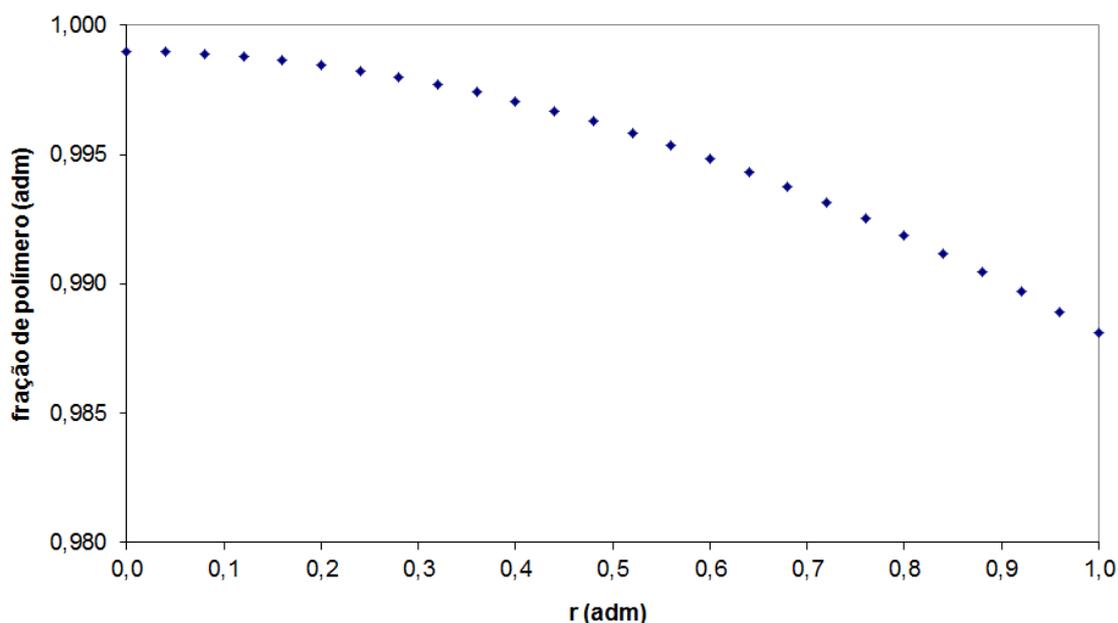


Figura 5.20 Perfil de polímero da partícula nas reações realizadas no laboratório.

Podemos verificar nos experimentos realizados que a camada densa de polímero que recobre a partícula inicial de catalisador aumentou com o aumento do rendimento e também com aumento da atividade. As micrografias das reações T30TR2, T50TR1 e T70TR1, que apresentaram os menores rendimentos, foram as reações que apresentaram piores propriedades morfológicas. Por outro lado, nos experimentos T70TR1b, T70TR1b, c, d e T20TR1,5, que apresentaram rendimentos catalíticos maiores, propriedades morfológicas superiores foram observadas, como a camada de polímero densa e pouco porosa. Portanto, para os experimentos realizados, com atividade na faixa de 90 a 3200 gpol/gcat.h, o aumento da atividade catalítica e também do rendimento, proporcionou uma camada de polímero mais densa, melhorando as propriedades morfológicas. Nenhum modelo disponível hoje consegue explicar esses resultados para a fragmentação.

De acordo com MACHADO *et al.* (2010), MERQUIOR *et al.* (2003), MONJI *et al.* (2009), WEICKERT *et al.* (1999) e McKENNA & SOARES (2001), condições mais brandas de polimerização levam a boas propriedades morfológicas, favorecendo o cenário de réplica morfológica. Porém, os autores não realizaram reações com

atividades tão baixas e durante longos tempos de reação, como as realizadas nesse trabalho. Portanto, esses autores não verificaram se haveria uma atividade mínima ou temperatura mínima de reação, abaixo da qual outras implicações poderiam surgir. MACHADO *et al.* (2010) realizaram experimentos com rendimento extremamente baixo, de 0,2 gpol/gcat, porém a reação foi interrompida nos primeiros segundos. Dessa forma, possíveis implicações das atividades extremamente baixas ao longo do tempo não puderam ser observadas.

Pelos resultados, existe um valor mínimo de atividade catalítica, abaixo do qual o cenário de réplica morfológica pode não ocorrer. Além da questão da atividade em si, até o momento, não foi mencionada na literatura a importância do tempo de pré-polymerização. De acordo com os experimentos, reações que obtiveram aproximadamente a mesma atividade, porém rendimentos distintos, apresentaram propriedades morfológicas distintas, a exemplo das reações T70TR1, e T20TR1,5. Os valores de atividade dessas duas reações são bem próximos, 898 gpol/gcat.h e 903 gpol/gcat.h respectivamente; porém, a reação T20TR1,5 teve um tempo de reação maior, o que, por consequência, acarretou num rendimento maior.

O fato do rendimento na reação T20TR1,5 ter sido maior, proporcionou uma camada de polímero maior. Conforme já discutido no Capítulo 3, o polímero é o principal responsável pela dissipação da energia gerada na partícula; portanto quanto maior for a quantidade de polímero, maior é a capacidade de absorver energia da partícula; conseqüentemente, o cenário de réplica morfológica tende a ocorrer. Exemplo disso foi a reação realizada sem a adição de TEA; ou seja, a partícula de catalisador não dispunha da camada de polímero para preservá-la, conforme discutido anteriormente com relação à Figura 5.18 e Figura 5.19. Os catalisadores são projetados para serem frágeis; ou seja, para que o suporte não quebre apenas por esforços mecânicos (MERQUIOR *et al.*, 2003). Contudo, como pode ser comprovado nesse trabalho, essa condição nem sempre ocorre.

Pode ser visto que, embora a literatura sobre o tema de fragmentação esteja bem fundamentada e, de certo ponto de vista, madura, como ilustram o número de trabalhos e discussões sobre o tema, existem ainda pontos não explorados, conforme exposto nesse trabalho. Essas novas informações servem como base para a discussão no capítulo seguinte, em que os resultados aqui apresentados serão avaliados em maior profundidade, gerando uma nova interpretação do fenômeno de fragmentação.

## 6. Discussão

Nesse capítulo os resultados do capítulo anterior são avaliados e interpretados, à luz do modelo de quebramento utilizado e das observações experimentais citadas. Os resultados obtidos no trabalho e citados anteriormente não foram ainda discutidos na literatura sobre o tema. Novas observações e análises experimentais também foram apresentadas. Isso requer uma nova interpretação do fenômeno de fragmentação, visto de um novo ponto de vista, no qual os resultados experimentais têm de ser analisados de forma criteriosa, através dos modelos de predição atuais. Os modelos de predição precisam levar em conta evidências experimentais de réplica morfológica, para validar suas predições, como diâmetro médio de partícula, distribuição de tamanhos de partícula e porosidade. Tais evidências podem auxiliar na interpretação dos dados, permitindo a criação de modelos e/ou padrões para identificação e definição da morfologia encontrada.

### 6.1. Dados Experimentais

Iniciando a discussão a respeito dos resultados apresentados, uma nova informação com relação a réplica morfológica será introduzida. Segundo KAKUGO *et al.* (1989), o tamanho final da partícula de catalisador/polímero é proporcional à raiz cúbica do rendimento obtido na reação, como será demonstrado a seguir.

Pode-se definir o rendimento catalítico como sendo:

$$rend = \frac{\text{massa polímero}}{\text{massa catalisador}} \quad (6.1)$$

Escrevendo a massa de polímero e catalisador em função do volume, obtem-se:

$$rend = \frac{\rho_{P,a} \cdot V_{PP}}{\rho_{cat,a} \cdot V_{cat}} \quad (6.2)$$

Considerando formato esférico, os volumes do polímero e do catalisador podem ser escritos como o volume de uma esfera da seguinte forma:

$$rend = \frac{\rho_{P,a} \cdot \pi / 6 \cdot D_p^3}{\rho_{cat,a} \cdot \pi / 6 \cdot D_{cat}^3} \quad (6.3)$$

Rearranjando a equação acima, chega-se à seguinte expressão para o diâmetro da partícula:

$$D_p = \sqrt[3]{rend \cdot Cte} \quad (6.4)$$

na qual, a constante é dada por:

$$Cte = D_{cat}^3 \cdot \frac{\rho_{cat,a}}{\rho_{P,a}} \quad (6.5)$$

Dessa forma, é possível prever o tamanho médio das partículas de polímero baseado no rendimento obtido na reação. Fica implícito aqui que, para que isso seja verdade, a esfera inicial do catalisador deve crescer de forma consistente; ou seja, todas as esferas do catalisador crescem na mesma taxa. Esse cenário implica, necessariamente, na réplica morfológica. Portanto a concordância, ou não, do tamanho médio de partícula obtido através de análise das partículas de polímero das reações de polimerização com o tamanho médio de partícula calculado com a Equação (6.4) pode também ser utilizado como critério para réplica morfológica.

Na Figura 6.1, podem ser vistos os resultados experimentais, obtidos através das análises de DTP por espalhamento de luz comparados com os resultados teóricos, calculados a partir do rendimento catalítico, segundo a Equação (6.4). Pode-se verificar que, exceto pelo ponto experimental referente ao diâmetro de partícula igual a 61  $\mu\text{m}$  (atividade 90,5 gpol/gcat.h), nas demais reações, o valor do diâmetro médio de partícula, obtido via análise, está próximo do esperado. O ponto experimental referente ao experimento com a menor taxa de reação (referente as Figura 5.8 e Figura 5.9) foi o que apresentou a maior diferença entre os valores previsto e obtido. O diâmetro médio de partícula é função do rendimento (gpól/gcat). Na maioria dos experimentos o tempo de reação foi de uma hora, resultando num rendimento igual à atividade (gpól/gcat.h); porém, em alguns experimentos o tempo não foi de uma hora. Não só a quantidade de

polímero por quantidade de catalisador é importante (rendimento), mas também a taxa na qual a reação de polimerização ocorre, que pode ser expressa pelo valor da atividade (gpol/gcat.h). Cabe então identificar os pontos nos quais o rendimento não é igual à atividade, para que essa informação não seja interpretada de maneira equivocada, conforme feito na Figura 6.1.

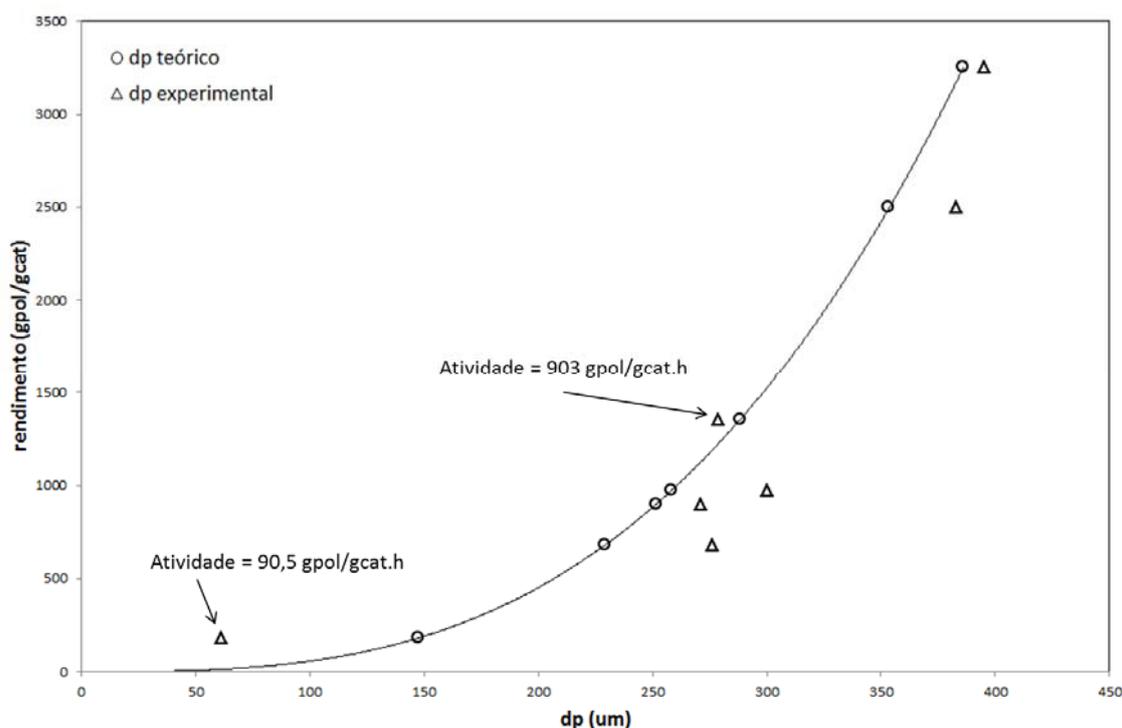


Figura 6.1 Diâmetro de partícula teórico e diâmetro de partícula experimental em função do rendimento catalítico.

A Figura 6.1 indica uma diferença pequena entre o diâmetro médio experimental e o diâmetro médio calculado, dando indícios de que a réplica morfológica teria ocorrido. A imagem MEV na Figura 5.16 corrobora esse indício, indicando uma camada espessa e densa ao redor da partícula. A Figura 5.17, não indica, no entanto, que a DTP do catalisador tenha apenas se deslocado para a direita. Embora o tamanho médio de partícula seja bem próximo ao esperado, aparentemente houve um estreitamento na distribuição de tamanhos de partícula, causando dúvida na definição de réplica morfológica.

Dessa forma, outro critério para definição de réplica morfológica é aplicado, comparando-se entre a distribuição de tamanhos de partícula esperada, representada pela DTP do catalisador deslocada para a direita, de acordo com o rendimento catalítico,

e a DTP da partícula de polímero obtida experimentalmente utilizando método de espalhamento de luz.

Da Equação (6.4), o diâmetro da partícula de polímero pode ser escrito como função do rendimento; portanto:

$$D_{P_i} = D_{cat_i} \cdot f(rend) \quad (6.6)$$

onde,  $rend$  = rendimento catalítico (gpol/gcat).

Nos gráficos de DTP, a escala da abscissa é logarítmica. Portanto:

$$\ln(D_{P_i}) = \ln[D_{cat_i} \cdot f(rend)] \quad (6.7)$$

$$\ln(D_{P_i}) = \ln(D_{cat_i}) + \ln[f(rend)] \quad (6.8)$$

Considerando o  $\ln[f(rend)]$  igual a uma constante  $Cte$ , como na Equação (6.4) e o  $\Delta \ln(D_p)$  constante ao longo da distribuição, pode-se escrever:

$$\Delta \ln(D_p) = \ln(D_{P_{i+1}}) - \ln(D_{P_i}) = \ln(D_{cat_{i+1}}) + Cte - \ln(D_{cat_i}) + Cte = \Delta \ln(D_{cat}) \quad (6.9)$$

$$\int_{\ln D_{cat_1}}^{\ln D_{cat_1} + \Delta \ln(D_{cat})} f \ln(D_{cat}) d(\ln D_{cat}) = \int_{\ln D_{P_1}}^{\ln D_{P_1} + \Delta \ln(D_p)} f \ln(D_p) d(\ln D_p) \quad (6.10)$$

$$f \ln(D_{cat}) \cdot \Delta \ln(D_{cat}) \sim f \ln(D_p) \cdot \Delta \ln(D_p) \quad (6.11)$$

Portanto

$$f \ln(D_{cat}) \sim f \ln(D_p) \quad (6.12)$$

Logo,

$$\ln(D_p) = \ln(D_{cat}) + Cte \quad (6.13)$$

na qual,  $Cte = \ln[f(rend)]$ , sendo  $f(rend)$  expresso pela Equação (6.4).

Portanto, a distribuição original de catalisador, deve ser apenas deslocada para a direita no gráfico de distribuição de tamanho de partícula. Essa curva deslocada pode ser considerada como a réplica morfológica perfeita do catalisador. Então a distribuição obtida experimentalmente será comparada à distribuição do catalisador deslocada, a fim de verificar a réplica morfológica.

Pode-se ver na Figura 6.2 que a curva deslocada do catalisador coincide na posição quase exata da curva de DTP do polímero. Conforme já comentado, será dada maior importância à curva principal do catalisador, sendo a “cauda” situada na região de tamanhos menores considerada menos importante para fins de comparação. A não ser pela frequência (diferença de quase 3%), os valores das modas das distribuições dos diâmetros do catalisador deslocado e do polímero estão bem próximos, 376,2  $\mu\text{m}$  para o catalisador deslocado e 363  $\mu\text{m}$  para o pré-polímero obtido, uma diferença de 3,5%, que pode ser considerada baixa para os valores mencionados.

Na Figura 6.3, comparando-se a curva de distribuição de tamanhos de partícula do catalisador deslocada em função do rendimento catalítico e a curva de distribuição de tamanhos de partícula do polímero obtido na reação TR70TR1c, a frequência da moda das distribuições é bem parecida, apresentando o valor de 8,25% para a curva do catalisador e 7,47% para a curva do polímero (ou seja, uma diferença de 0,8%). Com relação ao valor da moda das distribuições, a diferença se mostra ainda maior, embora não seja tão evidente visualmente na Figura 6.3. Para a distribuição do catalisador o valor da moda foi de 344  $\mu\text{m}$  e para o polímero foi de 363  $\mu\text{m}$ , chegando a uma diferença de 5,5%.

No caso da reação T20TR1,5, que obteve rendimento de 1354 gpol/gcat e atividade catalítica 903 gpol/gcat.h, fazendo-se a sobreposição da curva do catalisador deslocada na curva do polímero obtido, percebe-se uma diferença nas curvas, conforme mostrado na Figura 6.4, o que seria percebido analisando as curvas separadamente, conforme mostrado na Figura 5.15. As frequências das modas da curva do catalisador e do polímero são 8,25 e 8,54% respectivamente, diferença de 0,2%. Já os valores das modas são de 250,3 e 209  $\mu\text{m}$  para catalisador e polímero, chegando a uma diferença de 19%. Analisando as curvas sem fazer a sobreposição, talvez esse valor não tivesse sido

percebido. Isso justifica a aplicação de mais esse critério que, em conjunto com os demais, podem nortear um critério experimental para réplica morfológica.

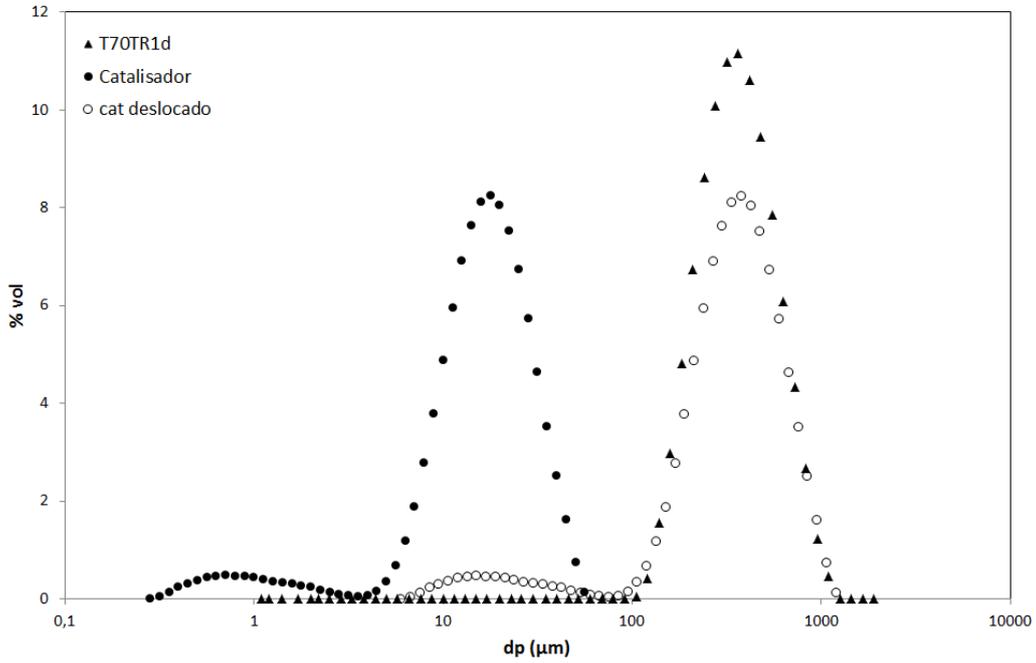


Figura 6.2 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1d e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico.

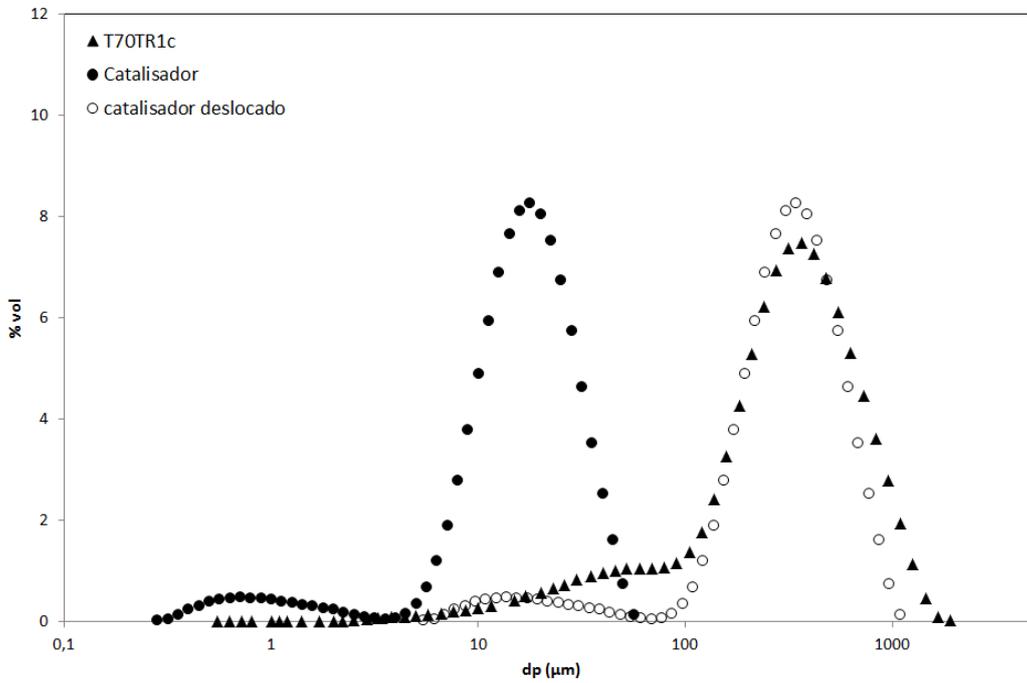


Figura 6.3 Distribuição de tamanhos de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1c e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico.

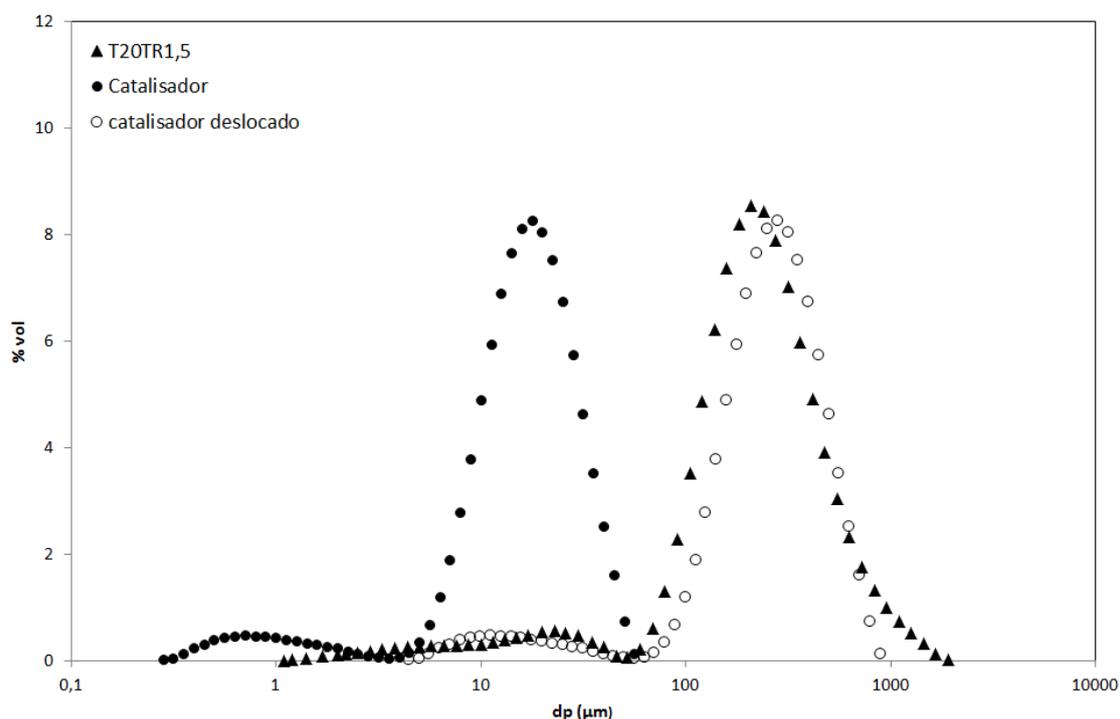


Figura 6.4 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T20TR1,5 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico.

Na reação com atividade catalítica de 974 gpol/gcat.h, representada pela Figura 6.5 vê-se que a curva do polímero está ligeiramente mais larga que a curva esperada, representada pela curva do catalisador deslocado. A diferença na frequência da moda é de 0,8% (8,25% catalisador e 9,04% polímero), sendo as modas de cada distribuição 251,6 e 275  $\mu\text{m}$  respectivamente para as curvas do catalisador e polímero, obtendo-se assim uma diferença de aproximadamente 9,3%. É importante enfatizar, nesse caso, que quanto menor for o diâmetro da partícula, mais sensível à medida serão os erros relacionados. Nesse caso, por exemplo, a diferença de 9,3% no valor das modas das distribuições refere-se a uma diferença absoluta de aproximadamente 23  $\mu\text{m}$ , que não deve ser interpretado como uma diferença considerável.

Avaliando-se a estrutura da partícula obtida por meio de MEV apresentada na Figura 5.10 e os gráficos da Figura 6.4, pode-se concluir que as propriedades morfológicas obtidas foram boas, o que significa dizer que houve réplica morfológica da partícula original.

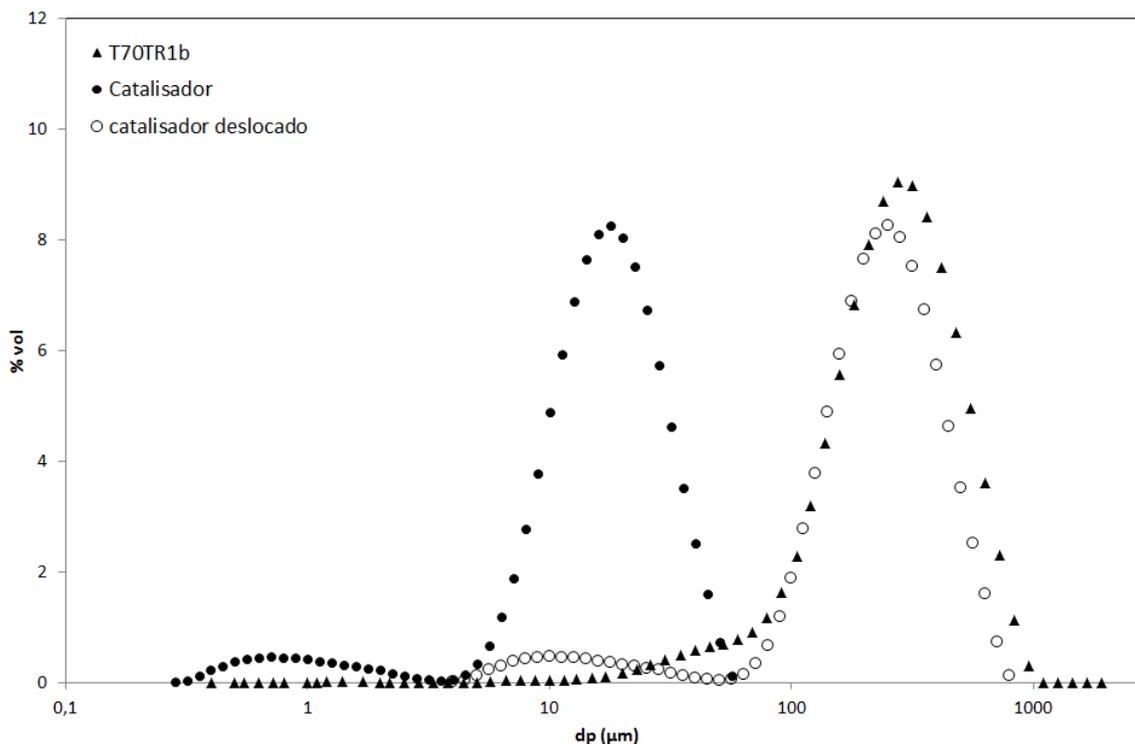


Figura 6.5 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1b e curva do catalisador deslocado de acordo com o rendimento catalítico.

Na reação T70TR1, com atividade catalítica de 898 gpol/gcat.h, percebe-se a sobreposição da curva polímero na curva do catalisador deslocado, a não ser pela frequência da moda das distribuições, conforme mostrado na

Figura 6.6.

As frequências das modas são 8,25% para curva de distribuição de tamanhos de partícula do catalisador e 10,51% para a mesma curva do polímero, sendo possível evidenciar uma diferença de 2,2%. Os valores das modas das distribuições são 244,9 e 240  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para catalisador e polímero, chegando a uma diferença de menos de 5  $\mu\text{m}$ , o que representa 2%. Esse valor pode ser considerado como muito bom, mediante as incertezas implícitas nas análises; ou seja, nesse caso a reação ocorreu de forma controlada, assim como a fragmentação da partícula durante a reação, pois o tamanho médio da partícula de polímero, obtida através da técnica de espalhamento de luz, foi muito próximo ao tamanho esperado teórico, que é função da raiz cúbica do rendimento (KAKUGO *et al.*, 1989).

Nesse caso pode ser considerado que houve a réplica morfológica da partícula original.

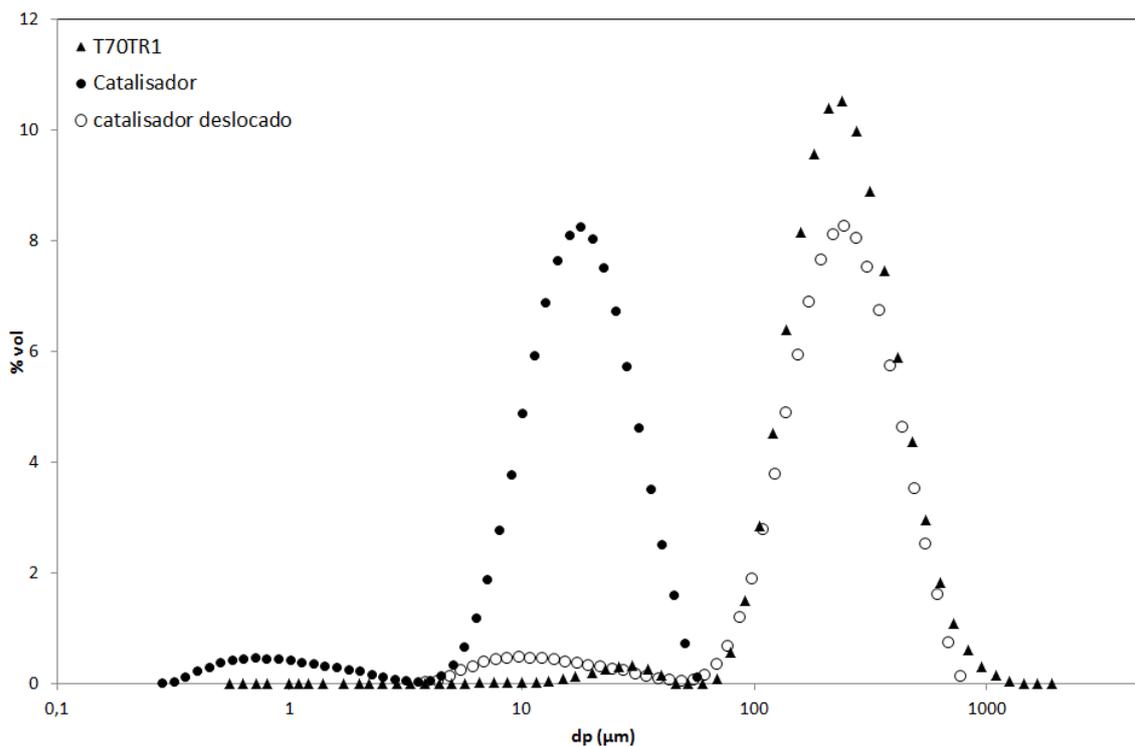


Figura 6.6 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T70TR1 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico.

Na Figura 6.7, que se refere à reação T50TR1, pode ser percebido que houve um pequeno alargamento na distribuição de tamanhos de partícula do polímero, além também da frequência da moda ser superior à frequência da moda da curva de distribuição de tamanhos de partícula do catalisador deslocada. A moda da distribuição do catalisador é 223,5  $\mu\text{m}$ , com frequência de 8,25%. A distribuição do polímero teve moda de 275  $\mu\text{m}$ , com frequência de 9,3%. Com isso, tem-se uma diferença entre valores das modas de 23%, e entre os valores das frequências de aproximadamente 1%.

A Figura 6.8 mostra as curvas do polímero obtido na reação T30TR2, com atividade de 90,5 gpol/gcat.h e rendimento de 181 gpol/gcat, além das curvas de distribuição de tamanhos de partícula do catalisador e catalisador deslocado em função do rendimento catalítico. É fácil verificar que nesse caso não houve réplica morfológica, ocorrendo formação excessiva de finos, caracterizando uma fragmentação descontrolada. Na indústria, esse cenário poderia gerar complicações no processo de produção do polímero, podendo acarretar até na interrupção da produção. Claramente as modas das distribuições de tamanhos de partícula, do polímero e do catalisador

deslocado em função do rendimento são bem distintas. As frequências também são muito diferentes, e a distribuição de uma forma geral é muito diferente da distribuição original do catalisador. Na Figura 6.8 a moda e frequência da distribuição do catalisador deslocado são respectivamente iguais a 143,6  $\mu\text{m}$  e 8,25%, enquanto os dados do polímero obtidos na reação T30TR2 são respectivamente 52  $\mu\text{m}$  e 6,24%.

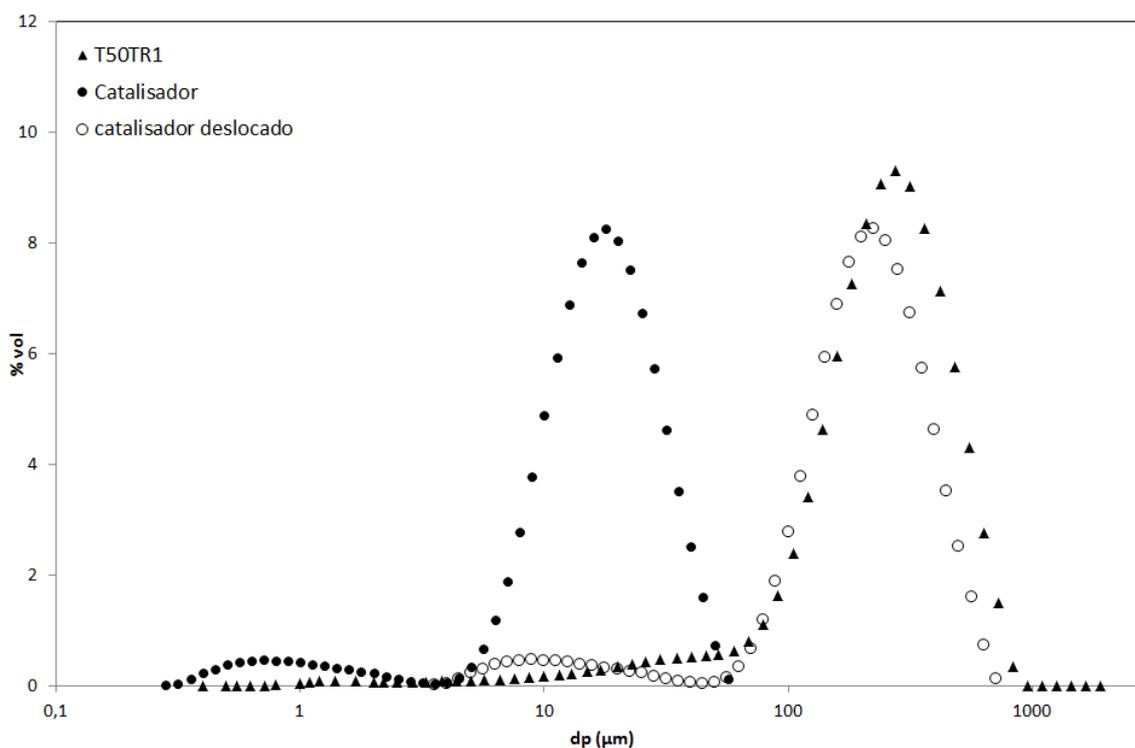


Figura 6.7 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T50TR1 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico.

Para facilitar a comparação entre os experimentos, a Tabela 6.1 mostra resumidamente, os resultados das comparações das propriedades morfológicas feitas entre as partículas de polímero obtidas em cada um dos experimentos, as propriedades morfológicas esperadas teoricamente, de acordo com o rendimento catalítico de cada reação e a distribuição de tamanhos de partícula inicial do catalisador.

Na reação T30TR2 não houve réplica morfológica. Essa afirmação pode ser evidenciada na Tabela 6.1, nas imagens de MEV da Figura 5.8 e nas distribuições da Figura 5.9 e Figura 6.8.

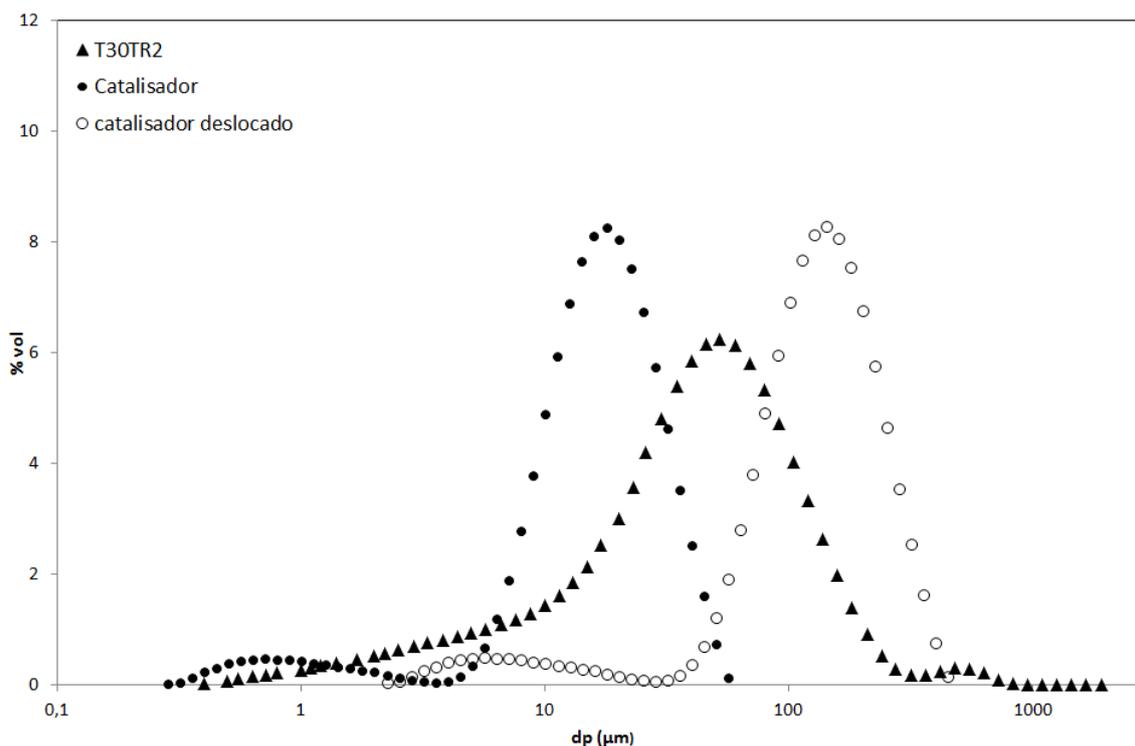


Figura 6.8 Distribuição de tamanho de partícula do catalisador, do polímero obtido na reação T30TR2 e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico.

Tabela 6.1 Resultados das propriedades morfológicas teóricas esperadas e obtidas experimentalmente

Reação	Morfologia esperada (catalisador deslocado)			Diferença entre morfologia esperada e obtida		
	$\bar{D}$ ( $\mu\text{m}$ )	Moda da distr. ( $\mu\text{m}$ )	Freq. da moda (%)	$\bar{D}$ (%)	Moda da distr. (%)	Freq. da moda (%)
T70TR1	251	244,9	8,25	7,2	2	2,2
T50TR1	229	223,5	8,25	16,9	23	1
T30TR2	147	143,6	8,25	141,7	176	2
T70TR1b	258	251,6	8,25	13,9	9,3	0,8
T70TR1c	354	306,9	8,25	7,7	5,5	0,8
T20TR1,5	288	250,3	8,25	3,3	19	0,2
T70T1d	386	376,2	8,25	2,2	3,5	2,9

Atenção deve ser dada ao fato de que a reação que foi realizada com a menor atividade e rendimento dentre os experimentos (T30TR2) foi a que apresentou pior

resultado em termos de réplica morfológica. Como a velocidade de reação era baixa, era esperada boa morfologia da partícula, conforme relatado por WEICKERT *et al.* (1999), MONJI *et al.* (2009) e MACHADO *et al.* (2010). Outro fato importante que deve ser mencionado, é que em nenhum dos trabalhos anteriores foi feita uma pré-polimerização com tão baixa atividade durante tanto tempo.

Por exemplo, MACHADO *et al.* (2010) obteve rendimentos da ordem de 0,2 gpol/gcat com reação de polimerização de propeno gasoso, devido ao reduzido tempo de reação de 2 segundos. O objetivo era identificar a existência de diferentes padrões de fragmentação logo nos momentos iniciais de reação. Não era o objetivo do trabalho classificar o tipo de fragmentação.

MONJI *et al.* (2009) realizaram pré-polimerizações durante 30 minutos e não informaram os rendimentos obtidos nessa etapa. As imagens MEV foram feitas para o polímero final, após as etapas de pré-polimerização e polimerização. Segundo os autores, a diminuição da temperatura de pré-polimerização melhorou a morfologia do polímero, sendo a temperatura mínima de pré-polimerização desse trabalho de 10°C.

Não foram encontradas na literatura relatos de reações de pré-polimerização realizadas com catalisadores de alta atividade, com atividades tão baixas e durante tanto tempo. Isso sugere que a velocidade de reação mais baixa na pré-polimerização favorece a formação de uma camada densa, como citado nos trabalhos mencionados nos parágrafos anteriores; porém, existe um valor mínimo, abaixo do qual a fragmentação não ocorre de maneira controlada, o que até o momento não foi abordado na literatura sobre o tema.

Conforme relatado por MERQUIOR (2003), a capacidade de absorção de energia do polipropileno (módulo de compressão) é superior à capacidade de absorção de energia do suporte do catalisador (material rígido). Portanto, o polipropileno formado durante a etapa de pré-polimerização tem um papel decisivo na absorção da energia gerada durante o processo de fragmentação. O pré-polímero em formação sofre esforços durante a reação de pré-polimerização, empurrando o polímero já formado contra as paredes do suporte catalítico e contra o polímero já formado na partícula. A partícula sofre também esforços mecânicos oriundos a agitação do meio e de choques contra o agitador e as paredes do reator, além das outras partículas de polímero. O polímero já formado na partícula contribui com a absorção dos impactos e da energia gerada, promovendo uma fragmentação controlada da partícula catalisador/polímero.

Com o objetivo de comprovar a importância da camada de polímero no processo de fragmentação, um experimento foi realizado sem adição de TEA. Sem a adição de TEA, o catalisador não é ativado; além disso, impurezas que ainda permanecem no reator não sofrem ação da TEA, inibindo a reação. Dessa maneira, o catalisador não promove a polimerização e permanece intacto (caso ideal), sem alteração de suas propriedades morfológicas. Contudo, como observado experimentalmente, não foi isso que ocorreu. Conforme pode ser visto na Figura 5.18, a distribuição de tamanhos de partícula do catalisador foi alterada sem que houvesse reação de polimerização apreciável. Houve um aumento significativo na quantidade de partículas de tamanhos menores, sugerindo que houve quebra do catalisador, provavelmente devido às forças mecânicas do meio (agitação e choques). Houve também um aumento significativo das partículas de tamanho maior, sendo que o diâmetro médio do catalisador após a reação aumentou para 33  $\mu\text{m}$ . Isso pode indicar a aglomeração de partículas finas, já que se formaram grumos que não foram separados para análise de DTP. É importante observar que houve alguma polimerização. De acordo com o aumento do diâmetro, considerando a hipótese de que só tenha ocorrido polimerização, o rendimento final seria de 2 gpol/gcat.

A imagem MEV da Figura 5.19 corrobora as afirmações feitas no parágrafo anterior, mostrando uma partícula disforme, fragmentada, bem diferente da partícula original, ratificando a existência de quebra. A Figura 6.9 ilustra bem a diferença entre a partícula de catalisador antes e depois do experimento conduzido sem adição de TEA, no qual não houve reação. Considerando que a fragmentação é caracterizada pela quebra da partícula suporte/polímero pela ação do próprio polímero em crescimento, pode-se dizer que não houve fragmentação na partícula da Figura 6.9, pois a quebra foi devida às forças viscosas do meio, provavelmente em virtude da ausência de polímero para dissipar a energia gerada durante o processo. Esse novo fenômeno, ainda não citado na literatura, pode-se chamar de destruição da partícula suporte/polímero.

Observando a Tabela 6.1, os valores da reação T50TR1 mostram diferenças significativas entre os valores teóricos esperados e os obtidos experimentalmente. O diâmetro médio das partículas e a moda da distribuição diferiram dos valores teóricos em 16,9% e 23% respectivamente. A imagem da Figura 5.6 mostra o pré-polímero poroso, corroborando os dados da Tabela 6.1.

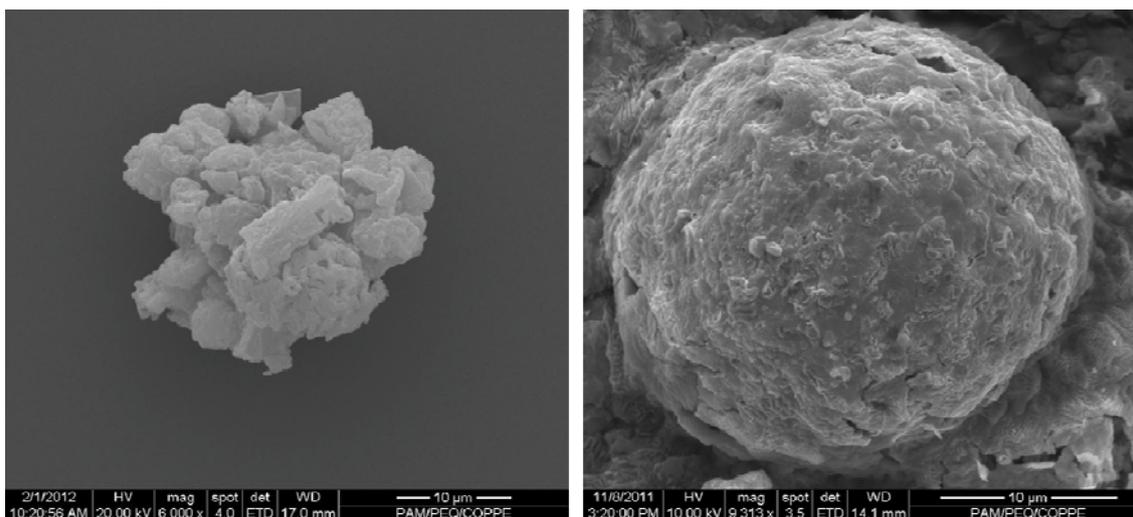


Figura 6.9 Partícula de catalisador antes do experimento (direita) e após experimento sem adição de TEA (esquerda). Observa-se a fragmentação da partícula.

A diferença entre os valores teóricos esperados e os obtidos experimentalmente para o diâmetro médio de partículas, valor da moda da distribuição e frequência da moda, são menores na reação T70TR1. A imagem MEV da Figura 5.4 mostra uma partícula de pré-polímero mais densa, menos porosa que nas reações T30TR2 e T50TR1. Isso significa que, nessa faixa de atividade, quanto maior a atividade e rendimento, mais densa e menos porosa fica a partícula de pré-polímero, melhorando assim sua morfologia. Esse fato pode ser comprovado também pelos resultados apresentados na Tabela 6.1.

A reação T20T1,5 apresentou atividade catalítica de 903 gpol/gcat.h, valor próximo ao da reação T70TR1, porém essa reação teve duração de 1,5 horas, o que resultou num rendimento maior, igual a 1354 gpol/gcat. Interessante observar que nesse experimento a diferença entre as modas da distribuição prevista e obtida aumentou, ao passo que a diferença entre os diâmetros médios de partícula previsto e obtido diminuiu ainda mais em relação ao valor anterior. A diferença observada foi de 3,3%, o que representa uma diferença absoluta 9  $\mu\text{m}$ , que pode ser considerada pouco importante diante incertezas analíticas. Vale ressaltar também que a imagem da partícula do polímero na Figura 5.14 apresenta uma partícula com pouca porosidade, com uma camada densa de polímero, indicando boa morfologia. Pode-se portanto verificar que a atividade pode não ser suficiente para determinar a morfologia da partícula. Nesse caso, dois experimentos apresentaram atividades catalíticas bem próximas, porém em um deles o rendimento final foi maior, devido ao maior tempo de reação. Com isso, a

camada de polímero que cobriu a partícula foi mais espessa, melhorando assim sua morfologia.

Verificou-se também que a variação na velocidade de rotação nos teve influência nos resultados de taxa e também na morfologia, na faixa praticada nesse trabalho, visto que reações em condições similares de operação porém com rotações diferentes apresentaram valores próximos de taxa de reação também réplica morfológica.

Percebe-se, então, que a qualidade final da morfologia do pré-polímero depende de dois fatores, a saber: a atividade (ou taxa) da reação e a quantidade de polímero formada. Em trabalhos anteriores, atenção é dada principalmente às altas velocidades de reação (WEICKERT *et al.*, 1999). Pelos resultados obtidos nesse trabalho, verifica-se que atenção deve ser dada também a valores extremamente baixos de atividade, que podem gerar partículas disformes e muito porosas, devido à produção de quantidade insuficiente de polímero para proteger as partículas das forças viscosas do meio que podem causar sua destruição precoce.

A Figura 5.10 corrobora a afirmação feita nos parágrafos anteriores. A partícula da imagem MEV está mais densa e menos porosa que a partícula da Figura 5.4, referente a uma reação com atividade de 898 gpol/gcat.h e rendimento também de 898 gpol/gcat. Porém, quando comparada com a imagem da Figura 5.14, referente à reação com atividade equivalente, de 903 gpol/gcat.h, mas com rendimento maior, de 1354 gpol/gcat, observa-se nessa figura uma partícula com camada de polímero mais densa e menos porosa, devido ao maior tempo de reação, responsável pela melhora na camada de polímero que recobre a partícula. Atenção também deve ser dada aos valores da Tabela 6.1, já que nesse experimento, houve uma piora nos resultados, tanto em relação ao diâmetro médio da partícula quanto em relação ao valor da moda da distribuição de tamanhos de partícula, com diferenças entre os valores real e esperado de 13,9% e 9,3%. Isso deixa evidente a dificuldade de estabelecer experimentalmente um critério único para definir a réplica morfológica.

Essa observação pode ser evidenciada também na reação T70TR1c. Olhando para imagem da Figura 5.12, vê-se uma partícula com boa morfologia, densa e com baixa porosidade. Também de acordo com os dados da Tabela 6.1, vê-se diferenças entre os valores teóricos previstos e os valores obtidos experimentalmente de 7,5%, 5,5% e 0,8%, respectivamente para os valores de diâmetro médio, moda da distribuição e frequência da moda, que podem ser considerados aceitáveis para réplica morfológica.

Porém, avaliando-se as curvas da Figura 6.3, vê-se que houve a formação de partículas com diâmetro reduzido (finos) além do previsto. Como pode ser visto na Tabela 6.1, essa formação de finos não impactou significativamente os resultados, pois os valores podem ser considerados aceitáveis para réplica morfológica. O fato de que a quantidade de finos observada na Figura 6.3 não impactou os resultados pode ser explicado, considerando que a quantidade de finos representa menos de 2% do volume do polipropileno produzido.

Finalmente, avaliando-se o experimento T70TR1d, com atividade de 3255 gpol/gcat.h e rendimento igual a 3255 gpol/gcat, houve um estreitamento da distribuição de tamanhos de partícula, com relação à distribuição teórica esperada. Na Tabela 6.1, pode ser visto que as diferenças entre os valores teóricos e obtidos são pequenas, 2,2 e 3,5%, respectivamente, para diâmetro médio de partícula e moda da distribuição. A exceção é feita à diferença na frequência da moda, que é a maior dentre os experimentos e é igual a 2,9%.

Considerando os parâmetros citados para avaliação da réplica morfológica, obviamente todos os parâmetros devem ser avaliados e comparados simultaneamente, de forma a verificar a contribuição de cada um para uma avaliação mais criteriosa. Baseado em seus significados, o diâmetro médio das partículas considera o conjunto de partículas. Se todas as partículas crescerem de forma correta (fragmentação controlada), ao final da reação o diâmetro médio será muito próximo ao teórico, devendo esse ser o primeiro parâmetro a ser considerado. Dispersões mais largas ou mais estreitas poderiam acarretar na mesma média, mas com distribuições bem distintas. Para evitar interpretações incorretas dos dados, o par moda da distribuição e sua frequência devem ser utilizados.

Vê-se que não é fácil a criação de um critério simples e direto para definição de réplica morfológica baseado em dados experimentais. Em geral, diferenças de até 10% podem ser encontradas e consideradas aceitáveis, visto que partículas podem se aglomerar no processo de filtração e secagem, modificando a distribuição final de tamanhos de partícula, ou serem perdidas no processo de coleta e filtragem da amostra, acarretando na redução da fração de baixos diâmetros.

Claramente, conforme já mencionado, reações com atividade muito baixa (considerando que todas as reações realizadas nesse trabalho são relativamente baixas) levam à fragmentação descontrolada, a exemplo da reação T30TR2, com atividade de 90,5 gpol/gcat.h, e a reação T50TR1, com atividade de 682 gpol/gcat. Nos demais

casos, observaram-se exemplos de réplica morfológica, baseando-se nas imagens MEV de suas respectivas partículas e dos resultados mostrados na Tabela 6.1. Ponto de atenção deve ser dado à reação T70TR1c, com atividade 2496 gpol/gcat.h e rendimento 2496 gpol/gcat, que teve sua quantidade de finos aumentada em relação ao esperado, causando certa distorção na curva de distribuição de tamanhos de partícula. Porém, como o volume de partículas finas é pequeno, não ocorreu interferência significativa nos resultados da Tabela 6.1.

## 6.2. Resultados do Modelo

Como pode ser verificado na Tabela 5.4, o modelo proposto por MERQUIOR *et al.* (2003) previu o mesmo tipo de morfologia para todos os experimentos realizados, o que de fato não ocorreu. O Cenário 2.1, previsto pelo modelo e descrito no Capítulo 3, que aponta para a deformação da partícula, pode ser interpretado como um cenário intermediário entre a réplica morfológica e a desintegração da partícula com formação excessiva de finos. Segundo MERQUIOR *et al.* (2003), a morfologia esperada para esse caso seria ruim.

De acordo com o critério estabelecido pelo modelo, a deformação da partícula ocorre quando a taxa de dissipação de energia local não é suficiente para dissipar a energia gerada localmente (ou seja, dentro de uma camada  $\Delta r$ , considerada para cálculo do balanço de forças). Porém, a taxa de dissipação de energia total, considerando toda a partícula (de  $r=0$  até  $r=1$ ) é suficiente para dissipar a energia gerada, conforme descrito no Capítulo 3, através das Equações (3.46) e (3.47):

$$K \cdot R_p > f(P) \quad (3.46)$$

$$r^2 \cdot \Delta r \cdot K \cdot R_p < \int_{r_f}^R f(P) \cdot r^2 dr \quad (3.47)$$

No Capítulo 3, foi também introduzida a definição de duas variáveis: o índice de deformação (ID) e a frente de deformação ( $\Delta r_d$ ), que são expressas pelas equações (3.55), (3.56), (3.57), e (3.58). Estes parâmetros podem ser utilizados de forma importante para a interpretação do fenômeno ocorrido nas reações realizadas,

contribuindo para definição de réplica morfológica. Na Figura 5.20, a fragmentação se dá do centro para a superfície, pois a curva de fração de polímero é decrescente do raio inicial ( $r = 0$ ) para a superfície ( $r = 1$ ). Conforme descrito no Capítulo 3, a quebra se dá quando a fração de ocupação de polímero é próxima à unidade. No momento em que essa condição é satisfeita, o valor adimensional do raio no qual a fração de polímero atinge o valor limite é a posição de quebra. Para as simulações feitas nesse trabalho, considerando os experimentos realizados, a posição de quebra sempre ocorreu no centro da partícula ( $r=0$ ).

Analisando as Equações (3.55) a (3.58), vê-se que o cálculo da frente de propagação ( $\Delta r_d$ ) e do índice de deformação (ID) depende do valor do raio (posição) de fragmentação. Quando o seu valor é nulo, tanto ( $\Delta r_d$ ) quanto ID são iguais a zero valor que representa a obtenção de réplica morfológica de acordo com as Equações (3.55) e (3.57).

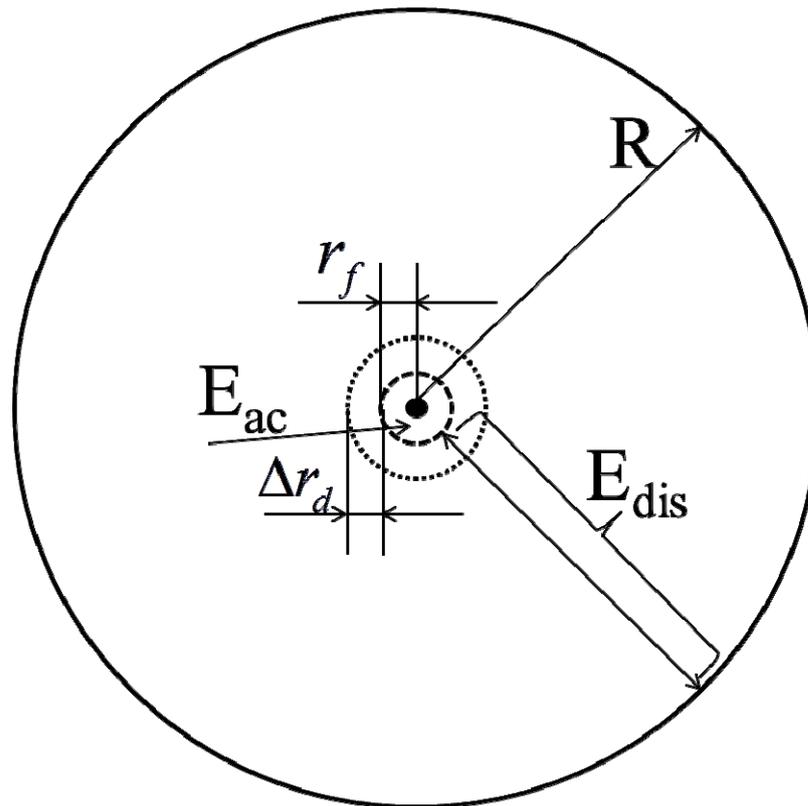


Figura 6.10 Representação esquemática da fragmentação, com a indicação da camada de acúmulo de tensões e as taxas de acúmulo e dissipação de energia dos experimentos realizados que apresentaram réplica morfológica ( $r_f$  próximo de zero).

Vê-se na Figura 6.10 a representação esquemática da fragmentação ocorrida nos experimentos realizados e que apresentaram réplica morfológica. Percebe-se que a camada de acúmulo de tensões é muito menor (considerando  $r_f$  muito próximo a zero) que a camada de dissipação de energia. Considerando que o valor de  $\Delta r_d$  também é muito próximo de zero, a partícula como um todo seria capaz de dissipar a energia gerada no centro devido à fragmentação; assim, a réplica morfológica poderia ser considerada. Poderia ser sugerido também que, como o  $\Delta r_d$  é muito próximo de zero, a energia é praticamente dissipada localmente (Cenário 1 do modelo de quebra), caracterizando a réplica morfológica.

As reações realizadas mostraram que, nas condições praticadas, a réplica morfológica acontece, diferentemente do que o modelo prevê. As ilustrações das Figura 3.4, Figura 3.5 e Figura 3.6 mostram na verdade o que ocorre na camada  $\Delta r$ , mas não necessariamente em toda a partícula. Poderia ser dito que o modelo determina a morfologia da camada  $\Delta r$  na “primeira quebra”, mas não necessariamente esse padrão evolui da mesma forma por toda a partícula durante todo o período da reação de polimerização (ou pré-polimerização). Pode-se afirmar que a “primeira quebra” em geral resulta numa morfologia ruim, o que pode ser visto no trabalho de MACHADO *et al.* (2010), em que a reação foi interrompida logo nos instantes iniciais (2 segundos) e os pré-polímeros obtidos apresentaram morfologia irregular e com alta porosidade.

Num cenário de altíssima atividade, uma vez desintegrada a partícula inicial, a morfologia do polímero está definitivamente comprometida; porém num cenário de deformação, como o ocorrido nos experimentos realizados, é perfeitamente possível que a partícula consiga absorver toda energia gerada ao longo de sua dimensão durante o restante do processo de fragmentação, recuperando a qualidade morfológica.

O critério apresentado por MERQUIOR *et al.* (2003) para réplica morfológica pode ser considerado um tanto conservador, pois requer velocidades de reação extremamente baixas, de forma que o polímero se forme lentamente e a energia gerada na fragmentação seja dissipada localmente. Pelos experimentos realizados e pelo novo conceito introduzido com auxílio da Figura 6.10, pode-se entender que, se a partícula pode dissipar a energia gerada no momento da fragmentação, ao longo de seu volume, possivelmente ocorrerá a réplica morfológica.

Pelo observado nos experimentos realizados, reações com taxas de reação muito baixas não garantem a ocorrência de réplica morfológica. A depender de quão baixa for a taxa de reação, o efeito pode mesmo ser o contrário. Outros esforços e forças atuam

durante a reação de polimerização e não são usualmente considerados nos modelos morfológicos (a energia oriunda do cisalhamento da agitação do meio, por exemplo). A atividade extremamente baixa pode também facilitar a formação de aglomerados, tendo sido verificado que, justamente as reações que foram feitas com atividades extremamente baixas, foram aquelas que não apresentaram réplica morfológica.

A razão pela qual os experimentos realizados a baixas atividades não terminaram em réplica morfológica foi atribuída ao fato de que, como a reação foi muito lenta, não foi formado polímero suficiente para proteger a partícula catalisador/polímero dos esforços existentes durante a reação, sejam eles externos (agitação, colisão, *etc.*) ou internos, gerados pela própria fragmentação.

Os novos parâmetros introduzidos por MERQUIOR *et al.* (2003),  $\Delta r_d$  e  $ID$ , podem auxiliar na determinação de um critério mais adequado para questão da réplica morfológica. Analisando mais uma vez a Figura 6.10, pode ser deduzido que quanto menor for o  $\Delta r_d$ , e conseqüentemente o  $ID$ , menor será a frente de propagação da energia gerada na fragmentação; conseqüentemente, mais facilmente a energia será absorvida pela partícula, acarretando assim na réplica morfológica. Por outro lado, quanto mais próximo da unidade for o valor de  $ID$  e se o valor de  $\Delta r_d$  calculado for próximo do raio da partícula, mais iminente estará a desintegração da partícula.

Segundo a Figura 5.20 a fragmentação ocorre no centro da partícula, com perfil descendente de fração de polímero do centro para superfície. Isso indica que, nos experimentos realizados, a fragmentação ocorreu de “dentro para fora”, cenário possível de ocorrer segundo trabalhos anteriores (PATER *et al.* 2001, MERQUIOR *et al.* 2003, MACHADO *et al.* 2010). Segundo MERQUIOR *et al.* (2003), esse cenário ocorre quando as condições de reação são brandas, fato esse que ocorreu nas reações realizadas nesse trabalho, que tiveram atividade catalítica inferior a 3.300 gpol/gcat.h. Também foi mencionado pelo autores que essa condição leva a propriedades morfológicas melhores. Isso também foi comprovado nesse trabalho, por meio das micrografias de MEV, nas quais a porosidade e forma das partículas puderam ser observadas, e das distribuições de tamanhos de partícula, nas quais a distribuição de tamanhos do polímero obtido em cada reação foi comparada com o que seria a “réplica ideal”. Nesse aspecto, as reações T70TR1, T70TR1b, T70TR1c, T70TR1d e T20TR1,5 apresentaram boas propriedades morfológicas, exceção feita às reações com condições “extremamente brandas”, T50TR1 e T30TR2, as quais já foram explicadas anteriormente.

### 6.3. Considerações Finais

Diante das observações citadas nesse capítulo, pode-se verificar que muito ainda precisa ser feito na direção de aproximar as observações experimentais da morfologia dos polímeros produzidos com catalisadores Ziegler-Natta e o modelo de predição de morfologia utilizado. A partir da literatura existente sobre o tema, percebe-se também que a abordagem feita nesse trabalho é inédita, sugerindo que os demais modelos também tenham que fazer o mesmo. Vale ressaltar que as observações experimentais, citadas aqui podem contribuir com o aprimoramento dos modelos de predição de morfologia, para que estes sejam utilizados no desenvolvimento de projetos da etapa de pré-polimerização, que é sabidamente a etapa mais importante do processo de produção de poliolefinas, no que diz respeito à morfologia da partícula.

Na indústria de produção de poliolefinas, a etapa de pré-polimerização tem controles específicos e precisos, para promover o encapsulamento adequado da partícula de catalisador, e tenha uma camada densa e não porosa, antes de ser injetada no reator principal de polimerização. Esse procedimento viabiliza o rendimento máximo do catalisador, sem gerar partículas finas que possam comprometer o processo.

Para ilustrar essa situação, dados da pré-polimerização do catalisador realizada em planta industrial são mostrados na Figura 6.11. Aplicando o mesmo critério para réplica morfológica das reações feitas em laboratório para a distribuição da Figura 6.11, o diâmetro médio esperado de acordo com o rendimento é de 163  $\mu\text{m}$  e o obtido via análise de DTP foi de 160,4  $\mu\text{m}$ , diferença de 1,6%. A moda da distribuição do catalisador deslocado (esperado) é 159,1  $\mu\text{m}$  e a moda da distribuição do pré-polímero obtido foi de 126,2  $\mu\text{m}$ ; ou seja, observa-se uma diferença de 21% (relativamente alta, quando comparada aos experimentos realizados em laboratório). As frequências das modas são 8,25% para o teórico esperado (catalisador deslocado) e 7,29% para o pré-polímero, resultando na diferença de 1%.

Vale ressaltar que, para indústria de polipropileno, a distribuição da Figura 6.11 é considerada na prática como réplica morfológica, não causando qualquer tipo de problema operacional. A distribuição não apresenta finos, com maximização do rendimento do catalisador no reator principal. Isso nos leva a crer que os critérios estabelecidos nesse capítulo para réplica morfológica, resumidos na Tabela 6.1, podem ainda ser conservadores. Portanto, o diâmetro médio da partícula parece ser o parâmetro mais importante a ser considerado como requisito de réplica morfológica.

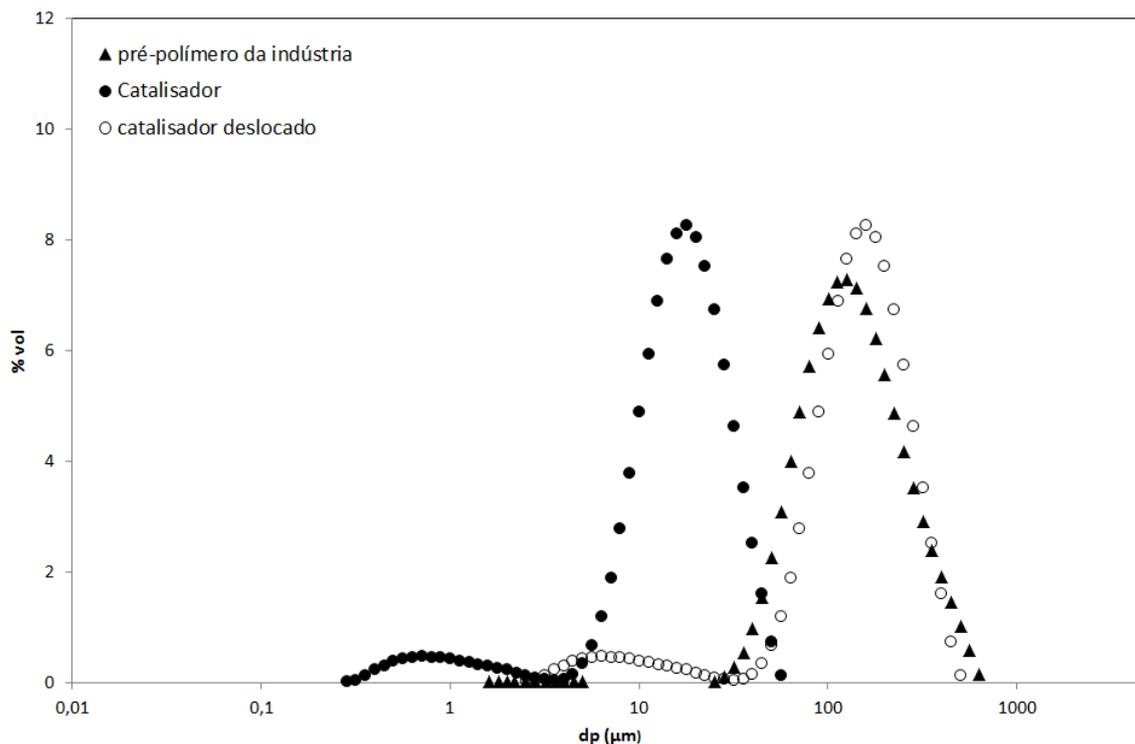


Figura 6.11 Distribuição de tamanhos de partícula do catalisador, de pré-polímero obtido em reator industrial com atividade 984 gpol/gcat.h, rendimento 246 gpol/gcat e curva do catalisador deslocada de acordo com o rendimento catalítico – dados industriais

Pode ser percebido que a atividade da pré-polimerização do polímero, representado na Figura 6.11, está bem próxima da atividade de alguns experimentos realizados em laboratório (atividades de 903 gpol/gcat.h; 898 gpol/gcat.h e 974 gpol/gcat.h), as quais também apresentaram réplica morfológica. A predição do modelo proposto por MERQUIOR *et al.* (2003) seria a mesma obtida para as demais reações, indicando deformação da partícula, sem réplica morfológica. O dado industrial é mais uma evidência de que o modelo proposto é muito conservador, considerando a dissipação de energia local como condição de réplica morfológica, e que a “primeira quebra” pode definir o curso de toda polimerização (ou pré-polimerização). Pode-se observar que a fração de finos da amostra industrial foi removida do pré-polímero final, indicando que esse material é de alguma forma descartado no processo.

A micrografia de microscópio óptico apresentada na Figura 6.12 mostra o pré-polímero obtido na indústria, considerado como boa referência para réplica morfológica. É importante enfatizar que os modelos e metodologia existentes atualmente para a predição da morfologia de polímeros produzidos com catalisadores

Ziegler-Natta, essencialmente polipropileno e polietileno, têm como objetivo prever a morfologia do polímero produzido, a depender das condições operacionais e propriedades do suporte do catalisador. Assim, tais modelos poderiam ser utilizados no projeto de novas unidades industriais, unidades de pré-polimerização, auxiliar nos diagnósticos de possíveis problemas nessa etapa do processo, ou ainda servir como base para projeto de desenvolvimento de novos catalisadores e, por consequência, de novas unidades de pré-polimerização. No caso de tais modelos serem demasiado conservadores, avaliações equivocadas podem ser feitas, e levar ao dimensionamento conservador de unidades de pré-polimerização ou a diagnósticos imprecisos com relação à influência das condições operacionais sobre a morfologia do polímero.

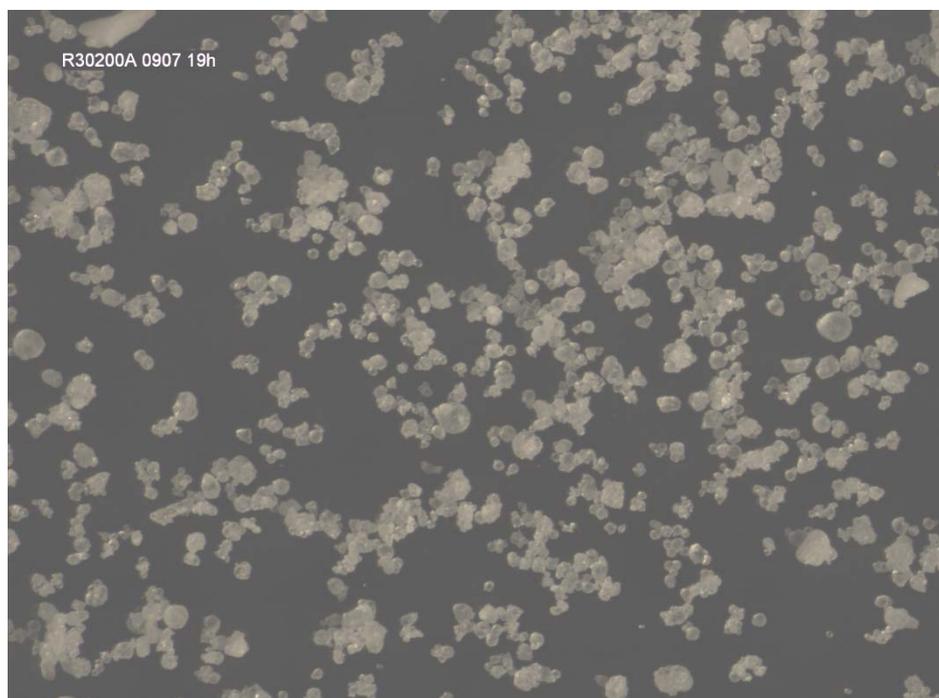


Figura 6.12 Micrografia de microscópio óptico de pré-polímero “típico” de polipropileno produzido na indústria de polipropileno, atividade 984 gpol/gcat.h, rendimento 246 gpol/gcat – boas propriedades morfológicas

Diante dessas evidências, percebe-se que os modelos atuais necessitam ser aperfeiçoados, considerando as influências apontadas nesse trabalho. Um termo de quebra por cisalhamento pode ser incluído de modo a considerar as forças viscosas do meio, que podem influenciar diretamente na quebra da partícula, principalmente nos primeiros instantes.

Outra possibilidade seria a análise da fragmentação baseada no balanço de forças, como proposto por MERQUIOR *et al.* (2003), porém “quebra após quebra”, durante todo o curso da pré-polimerização, ou ainda pré-polimerização e posterior polimerização. Dessa forma a resposta do modelo seria a morfologia final do polímero, que poderia ser verificada através de análises, conforme feito nesse trabalho. Isso acarretaria numa maior complexidade do problema e conseqüentemente na sua solução, visto que inúmeras quebras ocorrem durante o processo.

Fica claro que existe uma janela operacional na qual a pré-polimerização deve ocorrer, com o objetivo de obter réplica morfológica. Atualmente na literatura, apenas o limite máximo é relatado, sendo que os trabalhos citam que reações mais brandas levam a propriedades morfológicas melhores. Na realidade, além do limite máximo, existe um limite mínimo, no qual, abaixo deste, o polímero não é encapsulado de forma adequada. O fato da velocidade de reação ser extremamente baixa contribui para a destruição da partícula, pois não há polímero suficiente recobrando a partícula, para dissipar a energia oriunda das forças viscosas do meio (choques, cisalhamento, *etc.*).

Para o conjunto de reações realizadas nesse trabalho, verificou-se que reações conduzidas às taxas menores que  $2,5 \times 10^{-1}$  g/cm<sup>3</sup>.s (atividade inferior a 680 gpol/gcat.h) tiveram propriedades morfológicas inferiores, conforme mostrado nas figuras referentes às reações T50T1 e T30TR2. As reações conduzidas com atividade catalítica em torno de 900 gpol/gcat.h, ou maior, apresentaram partículas de pré-polímero com propriedades morfológicas melhores. Analisando dois experimentos conduzidos com atividades catalíticas muito próximas, T20TR1,5 e T70TR1, porém com rendimentos catalíticos diferentes, verifica-se que a quantidade de polímero desempenha um papel importante no processo de fragmentação, pois nesse caso, o polímero obtido com maior rendimento, apresentou menor porosidade e camada mais densa de polímero.

## 7. Conclusões

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar experimentalmente a aplicabilidade do modelo de predição de morfologia do polímero, proposto por MERQUIOR *et al.* (2003), na polimerização de propeno com catalisadores heterogêneos do tipo Ziegler-Natta. Foi feita a realização de um conjunto de reações de polimerização para obtenção de polímero em diferentes condições operacionais, que tiveram sua morfologia caracterizada e comparada com os resultados previstos pelo modelo.

A partir dos experimentos realizados, foi possível concluir que nem sempre pré-polimerizações realizadas em condições brandas de processo resultam em polímero com boas propriedades morfológicas ou replicam a morfologia do catalisador, como implicitamente admitido em toda a literatura. Verificou-se que em reações com atividade catalítica extremamente baixa, a camada de polímero formada para encapsular a partícula de catalisador é insuficiente para proteger a partícula de todas as forças oriundas do processo de pré-polimerização, sejam elas internas, fruto da energia gerada no próprio processo de fragmentação, sejam elas externas, advindas da agitação do meio e choques mecânicos entre partículas e/ou paredes do reator. Isso pode ser comprovado, à medida que a atividade aumentou entre os experimentos, formando uma camada de polímero mais densa e uniforme e resultando em boas propriedades morfológicas. Ou seja, existe uma atividade catalítica mínima que deve ser respeitada, quando se tem o intuito de promover o encapsulamento correto da partícula de catalisador, promovendo assim a réplica morfológica da partícula original. Também ficou evidente o papel do próprio polímero no processo de fragmentação da partícula no experimento realizado sem a adição de TEA e, conseqüentemente, sem a formação apreciável de polímero. Após submetido às condições de pré-polimerização, o catalisador não manteve suas propriedades originais, sendo destruído na ausência de formação de polímero; ou seja, o catalisador precisa do polímero para que o processo de fragmentação ocorra adequadamente, e assim, replicar sua morfologia original, conforme discutido anteriormente. A ausência de polímero suficiente nos primeiros instantes da polimerização pode causar a destruição da partícula suporte/catalisador.

Pode ser observado também, que apenas a atividade catalítica não é suficiente para garantir boas propriedades morfológicas. Reações conduzidas com a mesma atividade catalítica, porém com tempos diferentes de reação, resultam em rendimentos catalíticos distintos, e propriedades morfológicas distintas. O rendimento final desempenha um papel importante no recobrimento da partícula, de modo que, quanto maior o rendimento (ou seja, maior for a camada de polímero que encapsula o catalisador), mais densa tenderá a ser essa camada, resultando em propriedades morfológicas melhores. Com isso, pode-se concluir que, para definir uma boa pré-polimerização, é necessário controlar ao menos dois parâmetros, atividade e rendimento catalíticos.

Ainda na parte experimental, foi observado a dificuldade para definição de um critério robusto para réplica morfológica a partir de dados de análises de propriedades morfológicas do catalisador e pré-polímero. Conclusões a partir da moda da distribuição de tamanhos de partícula do catalisador e polímero podem levar a conclusões não precisas, mesmo sendo este critério fundamentado teoricamente, conforme exposto. O dado de diâmetro médio de partícula, que leva em consideração a contribuição de todas as partículas de uma determinada amostra de catalisador e polímero, parece ser o mais razoável no que se diz respeito à avaliação de réplica morfológica, em função dos resultados apresentados nesse trabalho e da própria experiência prévia da indústria de poliolefinas.

Utilizando o modelo proposto por MERQUIOR *et al.* (2003) e fazendo as simulações com as condições de reação utilizadas nos experimentos, verificou-se que a morfologia prevista pelo modelo não foi evidenciada experimentalmente com as reações de polimerização realizadas com propeno líquido e catalisadores heterogêneos do tipo Ziegler-Natta. O modelo avalia o balanço de forças hidráulicas entre polímero e suporte no momento da “primeira quebra” e, a partir desta avaliação, prevê a morfologia do polímero em questão. Avaliando os resultados apresentados pelo modelo frente às observações experimentais, o modelo pode ser considerado conservador, pois avalia o balanço de forças hidráulicas localmente, e considera réplica morfológica apenas no caso da energia gerada na fragmentação do polímero ser dissipada localmente, ou seja, dentro da camada  $\Delta r$  avaliada. Para minimizar esse efeito, os próprios parâmetros introduzidos pelos autores,  $ID$  e  $\Delta r_d$ , podem ser utilizados de forma a considerar a dissipação de energia ao longo de toda a partícula para consideração de réplica morfológica.

Outro ponto importante com relação à parte conceitual do modelo, trata do balanço de forças no momento da “primeira quebra”. A partir desse resultado, o modelo prevê a morfologia final do polímero (ou pré-polímero) em questão. Isso implica na premissa de que a “primeira quebra”, que ocorre em frações de segundo, irá determinar a morfologia final da partícula submetida às reações que duram, em média, alguns minutos. Conforme foi evidenciado experimentalmente, na medida em que a camada de polímero vai sendo produzida, a morfologia do polímero ao seu redor vai se modificando, sendo que ao final da etapa de pré-polimerização a velocidade em que o polímero foi formado, e a quantidade de polímero que protege o catalisador vão determinar conjuntamente sua morfologia. Para o caso de desintegração total da partícula logo na “primeira quebra”, talvez essa premissa se aplique, mas não nas demais (caso da deformação) abordadas no modelo.

Dados típicos da indústria de fabricação de polipropileno foram mostrados com objetivo de enriquecer o trabalho no que se refere a dados já praticados e consagrados na indústria, e poder auxiliar na interpretação dos dados obtidos em laboratório. Os dados industriais corroboraram com as conclusões desse trabalho, ratificando as afirmações feitas com relação aos dados obtidos experimentalmente, bem como as críticas feitas ao modelo de predição de morfologia da partícula.

Como comentário final sobre a conclusão desse trabalho, deve ser lembrado que os modelos atuais, com propósito de prever a morfologia da partícula, têm como objetivo final o aprofundamento no entendimento do fenômeno. A partir deste, pretende-se promover o desenvolvimento tecnológico sobre o tema. Para tal é extremamente importante o conhecimento prévio das metodologias e situação do desenvolvimento industrial atual, seus problemas típicos e carências, bem como seus avanços; caso contrário, interpretações equivocadas de problemas podem ser feitas, levando à não assertividade na resolução dos problemas tecnológicos atuais, retardando o desenvolvimento.

## 7.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Faz-se necessário o desenvolvimento de um modelo de predição da morfologia, que considere toda etapa de pré-polimerização, fazendo o balanço de forças instante após instante, considerando a cada interação a quantidade de polímero existente na

partícula (que aumenta a cada instante), até o final da reação de pré-polimerização. Tal modelo deve levar em conta todo o curso da reação, a atividade e rendimento final, bem como a capacidade do polímero em dissipar energia, chegando assim, cada vez mais próximo da realidade atual. O modelo deve também incluir os termos inerciais do meio, pois a partícula é modificada pelas forças viscosas, que causam a fragmentação (destruição do suporte), em especial nos momentos em que a estrutura está mais frágil, após a primeira quebra.

Também vale citar a necessidade da inclusão de dados experimentais que validem tais modelos, avaliando as propriedades morfológicas pertinentes a cada caso, alinhando os conceitos de réplica morfológica baseado na teoria sobre o tema e também nas observações da indústria de poliolefinas.

# Referências Bibliográficas

- AGARWAL, U. S. (2004). *"Modeling Polyolefin Deformation Resistance in a Growing Microparticle"*. American Chemical Society.
- CHEMSYSTEMS. (2010). *CHEMSYSTEMS CO.* Retrieved Outubro 30, 2011, from CHEMSYSTEMS CO.: [http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/POPS09\\_Executive%20Report.cfm](http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/POPS09_Executive%20Report.cfm)
- CHU, K., SOARES, J. B., PENLIDIS, A., & IHM, S. (2000). "Effect of prepolymerization and hydrogen pressure on the microstructure of ethylene/1-hexene copolymers made with MgCl<sub>2</sub>-supported TiCl<sub>3</sub> catalysts". *European Polymer Journal*, 36, 3-11.
- CHUM, P. S., SWOGER, K. W., (2008). "Olefin Polymer technologies - History and recent progress at The Dow Chemical Company". *Progress in Polymer Science*, 33, pp. 797-819.
- DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., & MACHADO, G. (2007). *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil: EDIPUCRS.
- FERRERO, M. A., & CHIOVETTA, M. G. (1991a). "Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization. III. Bulk Polymerization Process Simulation". *Polymer Engineering and Science*, 31(12), pp. 886-903.
- FERRERO, M. A., & CHIOVETTA, M. G. (1991b). "Effects of Catalyst Fragmentation During Propylene Polymerization. IV. Comparison Between Gas Phase and Bulk Polymerization Process". *Polymer Engineering and Science*, 31(12), pp. 904-911.
- FERRERO, M. A., KOFFI, E., SOMMER, R., & CONNER, C. (1992). "Characterization of the Changes in the Initial Morphology for MgCl<sub>2</sub>-Supported Ziegler-Natta Polymerization Catalysts". *Journal of Polymer Science*, 30, 2131-2141.
- FLORÊNCIO, R., & SELMO, S. (2006). "ESTUDO COMPARATIVO DE GRANULOMETRIA A LASER PARA FINOS". *17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, (pp. 2161-2172). Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- FLOYD, S., CHOI, K., TAYLOR, T., & RAY, W. (1986). "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalyst. III. Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects". *Journal of Applied Polymer Science*, 32, 2935-2960.
- HORÁCKOVÁ, B., GROF, Z., & KOSEK, J. (2007). "Dynamics of fragmentation of catalyst carries in catalytic polymerization of olefins". *Chemical Engineering Science*, 62, pp. 5264-5270.
- HUTCHINSON, R. A., CHEN, C. M., & RAY, W. H. (1992). "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology". *Journal of Applied Polymer Science*, 44, 1389-1414.

- KAKUGO, M., SADATOSHI, H., SAKAI, J., & YOKOYAMA, M. (1989). "Growth of Polypropylene Particles in Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization". *Macromolecules*, 22(7), pp. 3172-3177.
- KAMINSKY, W. (1998). "Highly Active Metallocene Catalyst for Olefin Polymerization". *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, 1413-1418.
- KANELLOPOULOS, V., DOMPAZIS, G., GUSTAFSSON, B., & KIPARISSIDES, C. (2004). "Comprehensive Analysis of Single-Particle Growth in Heterogeneous Olefin Polymerization: The Random-Pore Polymeric Flow Model". American Chemical Society.
- KASHIWA, NORIO, R&D CENTER, MITSUI CHEMICALS. (2004). "The Discovery and Progress of Mg<sub>2</sub>-Supported TiCl<sub>4</sub> Catalyst". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, pp. 1-8.
- MACHADO, F., LIMA, E. L., PINTO, J. C., & McKENNA, T. (2010). "An Experimental Study on the Early Stages of Gas-Phase Olefin Polymerizations Using Supported Ziegler-Natta and Metallocene Catalyst". *Polymer Engineering and Science*.
- MATOS, V., MOREIRA, M., MATTOS, A. G., NELE, M., MELO, P. A., & PINTO, J. C. (2007). "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations, 3 - Kinetic Study of the hiPP Synthesis". *Macromolecular Reaction Engineering*, pp. 137-159.
- MATOS, V., NETO, A. G., & PINTO, J. C. (2001). "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 1. Kinetic Study of Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerizations". *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2076-2108.
- MATOS, V., NETO, A. G., & PINTO, J. C. (2002). "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 2. Kinetic Study of a High Active Ziegler-Natta Catalyst used for Bulk Propylene Polymerizations". *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 3226-3245.
- MATTOS., A. G., & PINTO, J. C. (2011). "Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerizations". *Chemical Engineering Science*, pp. 4043-4057.
- McKENNA, T. D. (1995). "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts: Differences between Theory and Experiment in Olefin Polymerization (An Introduction)". *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 371-384.
- McKENNA, T. F., & SOARES, J. B. (2001). "Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments". *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 3931-3949.
- McKENNA, T. F., & SOARES, J. B. (2005). Polyolefin Reaction Engineering - An Overview of Recent Developments. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, pp. 507-510.
- MERQUIOR, D. M. (2003). *Modelagem da Fragmentação de Catalisadores Heterogêneos em Reações de Pré-Polimerização de Olefinas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MERQUIOR, D. M., LIMA, E. L., & PINTO, J. C. (2003). "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions". *Polymer Reaction Engineering*, 11(2), pp. 133-154.

- MERQUIOR, D. M., LIMA, E. L., & PINTO, J. C. (2005). "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions, 2<sup>a</sup> - A Two Phase Model". *Macromolecular Materials and Engineering*, pp. 511-524.
- MONJI, M., ABEDI, S., POURMAHDIAN, S., & TAROMI, F. A. (2009). "Effect of Prepolymerization on Propylene Polymerization". *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1863-1867.
- MOORE, E. (1996). *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*. New York: Hanser Publishers.
- PATER, J. T., WEICKERT, G., & SWAAIJ, W. P. (2002). "Polymerization of liquid propylene with a 4th generation Ziegler-Natta catalyst - influence of temperature, hydrogen and monomer concentration and prepolymerization method on polymerization kinetics". *Chemical Engineering Science*, 57, pp. 3461-3477.
- PATER, J. T., WEICKERT, G., & SWAAIJ, W. P. (2003a). "Optical and Infrared Imaging of Growing Polyolefin Particles". *AIChE Journal*, 49(2), 450-464.
- PATER, J. T., WEICKERT, G., & SWAAIJ, W. P. (2003b). "Propene Bulk Polymerization Kinetics: Role of Prepolymerization and Hydrogen". *AIChE Journal*, 180-193.
- PATER, J. T., WEICKERT, G., LOOS, J., & van, S. P. (2001). "High precision prepolymerization of propylene at extremely low reaction rates - kinetics and morphology". *Chemical Engineering Science*, pp. 4107-412-.
- PETZOLD, L. (1989). *"DASSL Code"*. Livermore, California, USA: Computing and Mathematics Research Division, Livermore National Laboratory, L316.
- PIMPLAPURE, M. S., ZHENG, X., LOOS, J., & WEICKERT, G. (2005). "Low-Rate Propylene Slurry Polymerization: Morphology and Kinetics". *Macromolecular Rapid Communications*, 26, pp. 1155-1158.
- PINTO, J. C., & LAGE, P. L. (2001). *"Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química"*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- SILVA, F. M. (2006). *Estudos Sobre a Produção de Resinas Poliolefinicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno*. Tese de D. Sc., Rio de Janeiro.
- WEBB, S. W., WEIST, E., & CHIOVETTA, M. G. (1991). "Morphological Influences in the Gas Phase Polymerization of Ethylene by Silica Supported Chromium Oxide Catalyst". *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 665-681.
- WEICKERT, G., MEIER, G. B., PATER, J. T., & WESTERTERP, K. R. (1999). "The particle as microreactor: catalytic propylene polymerizations with supported metallocenes and Ziegler-Natta catalysts". *Chemical Engineering Science*, 54, pp. 3291-3296.
- YIAGOPOULOS, A., YIANNOULAKIS, H., DIMOS, V., & KIPARISSIDES, C. (2001). "Heat and mass transfer phenomena during the early growth of a catalyst particle in gas-phase olefin polymerization: the effect of prepolymerization temperature and time". *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 3979-3995.
- ZHENG, X., & LOOS, J. (2006). "Morphology Evolution in the Early Stages of Olefin Polymerization". *Macromolecular Symposium*, 236, pp. 249-258.