



COPPE/UFRJ

**PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO OLEFINAS E DIOLEFINAS COM
CATALISADORES ZIEGLER-NATTA**

Aline Faria Lima

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

Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro

Maio 2010

PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO OLEFINAS E DIOLEFINAS COM
CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Aline Faria Lima

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.

Avaliada por:

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

Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D. Sc.

Dr^a. Susana Alcira Liberman, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2010

Lima, Aline Faria

Produção de Copolímeros Contendo Olefinas e Diolefinas com Catalisadores Ziegler-Natta – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVII, 144 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 113-119.

1. Ziegler-Natta. 2. Copolimerização. 3. Olefina. 4. Dieno. I. Pinto, José Carlos da Silva, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho Àquele sem o qual não aconteceria; a meus pais, Mário e Suelly, pelo apoio incondicional; e a minha irmã, Bianca, por nunca deixar de acreditar em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me guiar e me iluminar durante toda a minha trajetória.

Aos meus pais, minha irmã e minhas tias pelo apoio nas minhas decisões e pelo incentivo, não só nas alegrias, mas principalmente nas dificuldades. Amo vocês.

Ao meu querido namorado André, por ser meu companheiro e amigo durante todos os anos em que estamos juntos; por sempre estar presente me ajudando e me apoiando com toda sua paciência e amor.

Aos orientadores Zé Carlos e Márcio, principais responsáveis pela minha caminhada até aqui, pela amizade, confiança, descontração e aprendizado.

Ao CNPQ, pelo auxílio financeiro dado durante a pesquisa.

Ao IMA, especialmente ao Eduardo, por se mostrar tão disposto a ajudar; ao PAM, pelas análises de DSC; e ao professor Gilberto Ferreira do Departamento de Química da UFSCAR, pelas análises de RMN.

À Braskem, pelas análises de GPC.

A Luiza e Grazi, pelas análises prontamente realizadas.

A Lauriane, sem empenho da qual tudo seria mais difícil.

A minha grande amiga Lucilla, por ser meu anjo da guarda, obrigada por TUDO.

A Carol, pelo imenso incentivo, sempre.

A Marina, pela grande ajuda e pelos muitos momentos de descontração.

A Bárbara, por me ensinar o valor da confiança.

Ao Aldo, pela troca de experiências e pela agradável convivência.

A Paulinha, por todos os ensinamentos e pela amizade.

A equipe do LMSCP, que se tornou minha segunda família.

Aos meus amigos, pela compreensão nas inúmeras vezes que não pude estar presente e por sempre torcerem por mim.

Aos companheiros do mestrado pelo apoio. Sem a ajuda de vocês o início teria sido muito mais difícil.

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

PRODUÇÃO DE COPOLÍMEROS CONTENDO OLEFINAS E DIOLEFINAS COM
CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Aline Faria Lima

Maio/2010

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Polímeros são materiais de desempenho, sendo que a copolimerização de espécies químicas distintas tem sido extensamente empregada para aperfeiçoar as propriedades das resinas industriais. Assim, na polimerização de eteno e propeno, dienos são usados nessa dissertação para melhorar a processabilidade e modificar a cristalinidade do polímero e a densidade do material polimérico final. Copolímeros de eteno e propeno com 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno, contendo diferentes teores de comonômero, foram obtidos utilizando técnicas de polimerização em lama e em massa com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos de alta atividade. Os estudos mostraram que a densidade dos polímeros, temperaturas de transição, módulo de rigidez, massa molar média e a cristalinidade diminuem com a incorporação do comonômero, uma vez que as cadeias laterais reduzem a organização da estrutura do copolímero. A incorporação dos dienos leva à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e o aumento do teor de comonômero promove a reticulação das cadeias, resultando na produção de material insolúvel nos solventes orgânicos usuais.

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

PRODUCTION OF COPOLYMERS CONTAINING OLEFINS AND DIOLEFINS WITH
CATALYSTS ZIEGLER-NATTA

Aline Faria Lima

May/2010

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Polymers are performance materials and the copolymerization of different chemical species has been widely performed to modify the final properties of industrial resins. Thus, during the polymerization of ethylene and propylene, dienes are used in this work to improve the processability and to modify the crystallinity and density of produced polymer materials. Copolymers of ethylene and propylene with 1,5-hexadiene and 1,7-octadiene containing different quantities of comonomer were obtained using slurry and bulk processes with high activity, heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. Our studies have shown that the polymer density, transition temperature, shear modulus, average molecular weight and crystallinity decrease with the comonomer incorporation, as side chains modify the copolymer structural regularity. Results also show that the diene incorporation leads to the formation of cyclic structures in the polymer chain and that the increasing content of comonomer promotes crosslinking of the chains, resulting in the production of materials that are insoluble in common organic solvents.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 POLIOLEFINAS – UM BREVE HISTÓRICO	1
1.2 OBJETIVO.....	5
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	6
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA	8
2.1.1 <i>Taticidade</i>	9
2.1.2 <i>Evolução dos Catalisadores</i>	11
2.1.3 <i>Ligação Ti-Suporte</i>	17
2.1.4 <i>Ativação do Catalisador Ziegler-Natta</i>	18
2.2 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DE A-OLEFINAS E DIENOS	20
2.2.1 <i>Processo em Solução</i>	20
2.2.2 <i>Processo em Lama</i>	21
2.2.3 <i>Processo em Massa</i>	21
2.2.4 <i>Processo em Fase Gasosa</i>	22
2.3 COPOLIMERIZAÇÃO	23
2.3.1 <i>Eteno-Diolefinas</i>	26
2.3.2 <i>Propeno-Diolefinas</i>	27
2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS SISTEMAS OLEFINAS-DIOLEFINAS	28
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
CAPÍTULO 3 - EXPERIMENTAL	31
3.1 OBJETIVO.....	31
3.2 REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS.....	31
3.2.1 <i>Reagentes</i>	31
3.2.2 <i>Materiais</i>	33
3.2.3 <i>Tratamentos de Purificação</i>	34
3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL	34
3.3.1 <i>Outros Equipamentos</i>	36
3.3.2 <i>Aquisição de Dados</i>	36
3.4 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	37
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	39
3.5.1 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	39
3.5.2 <i>Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-¹³C)</i>	40
3.5.3 <i>Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	40

3.5.4	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	41
3.5.5	<i>Medidas de Densidade</i>	42
3.5.6	<i>Extraíveis em Xileno (ES)</i>	44
3.5.7	<i>Micrografia e PSDA</i>	44
3.5.8	<i>Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA)</i>	45
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES		46
4.1	ESTUDO PRELIMINAR.....	46
4.2	HOMOPOLIMERIZAÇÃO DE PROPENO	46
4.2.1	<i>Planos Experimentais</i>	53
4.2.2	<i>Copolimerização Propeno-Hexadieno</i>	54
4.2.3	<i>Copolimerização Propeno-Octadieno</i>	70
4.2.4	<i>Comparação com 1-Hexeno</i>	77
4.3	HOMOPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO	84
4.3.1	<i>Planos Experimentais</i>	86
4.3.2	<i>Copolimerização Eteno-Hexadieno</i>	88
4.3.3	<i>Copolimerização Eteno-Octadieno</i>	94
4.4	PROPOSTA DE UM MECANISMO DE PROPAGAÇÃO	97
4.5	ESTUDO DE MODELAGEM	99
4.5.1	<i>Formulação dos Balanços de Massa e Energia</i>	101
4.5.2	<i>Simulação</i>	104
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES		112
5.1	CONCLUSÕES	112
5.2	SUGESTÕES	113
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		115
APÊNDICE A		121
APÊNDICE B		130
APÊNDICE C		136

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1: ESTRUTURA SIMPLIFICADA DAS OLEFINAS	1
FIGURA 2.1: REPRESENTAÇÃO DE ESTEREORREGULARIDADE – SINDIOTÁTICO (A), ISOTÁTICO (B) E ATÁTICO (C).	10
FIGURA 2.2: MECANISMO DE CONTROLE ENANCIOMÓRFICO (ODIAN, 2004).....	10
FIGURA 2.3: FORMAS CRISTALINAS DO $TiCl_3$ (SEYMOUR & CHENG, 1986).....	12
FIGURA 2.4: REPRESENTAÇÃO DO ÍON DE TITÂNIO (VAN REENEN, 2000).....	12
FIGURA 2.5: MODELO PARA FIXAÇÃO DO $TiCl_4$ SOBRE O CRISTAL DE $MgCl_2$ (KASHIWA, 1980).....	18
FIGURA 2.6: MECANISMO DE ALQUILAÇÃO DO α - $TiCl_3$, ADAPTADO DE VAN REENEN, 2000.	19
FIGURA 2.7: MECANISMO DE INSERÇÃO DE MONÔMERO, ADAPTADO DE VAN REENEN, 2000.....	19
FIGURA 3.1: ESQUEMA DA UNIDADE EXPERIMENTAL, ADAPTADO DE SILVA, 2006.	35
FIGURA 3.2: SOFTWARE DE AQUISIÇÃO DE DADOS.	37
FIGURA 4.1: REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTUDO PRELIMINAR.....	48
FIGURA 4.2: PERFIL DE CONSUMO DE PROPENO – TESTE DE SORÇÃO <i>VERSUS</i> HOMOPOLIMERIZAÇÃO	49
FIGURA 4.3: VOLUME DE PROPENO ALIMENTADO – TESTE DE SORÇÃO <i>VERSUS</i> HOMOPOLIMERIZAÇÃO	49
FIGURA 4.4: ESPECTRO DE RMN- ^{13}C DO POLIPROPILENO PRODUZIDO COM REAGENTES NÃO DILUÍDOS.	50
FIGURA 4.5: EXPANSÃO DO DESLOCAMENTO QUÍMICO DOS CARBONOS METILA DO ESPECTRO DE RMN- ^{13}C DO POLIPROPILENO.	51
FIGURA 4.6: MICROGRAFIA DO POLIPROPILENO PRODUZIDO EM LAMA (A) E EM MASSA (B).	52
FIGURA 4.7: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA DO POLIPROPILENO PRODUZIDO EM LAMA.....	52
FIGURA 4.8: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULA DO POLIPROPILENO PRODUZIDO EM MASSA.	53
FIGURA 4.9: MICROGRAFIA DE PARTÍCULAS DE POLIPROPILENO QUEBRADAS.	53
FIGURA 4.10: PERFIL DE CONSUMO DE PROPENO – HOMOPOLIMERIZAÇÃO <i>VERSUS</i> COPOLIMERIZAÇÕES COM 1,5- HEXADIENO.	57
FIGURA 4.11: VOLUME DE PROPENO ALIMENTADO – HOMOPOLIMERIZAÇÃO <i>VERSUS</i> COPOLIMERIZAÇÕES COM 1,5-HEXADIENO.	57
FIGURA 4.12: ESPECTRO DE RMN- ^{13}C DA AMOSTRA PHDM3.	58
FIGURA 4.13: ESPECTRO DE FT-IR DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1,5-HEXADIENO SINTETIZADAS EM LAMA.	61
FIGURA 4.14: COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1,5-HEXADIENO SINTETIZADAS EM LAMA.	62
FIGURA 4.15: COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1,5-HEXADIENO SINTETIZADAS EM MASSA.....	63
FIGURA 4.16: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PPL2(A), PPHDL4 (B), PPHDL5 (C) E PPHDL6 (D).	64
FIGURA 4.17: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PPM(A), PPHDM1 (B), PPHDM2 (C) E PHDM3 (D).	64
FIGURA 4.18: DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1,5-HEXADIENO) SINTETIZADAS EM LAMA.	65
FIGURA 4.19: DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1,5-HEXADIENO) SINTETIZADAS EM MASSA.....	65

FIGURA 4.20: TESTE DE EXTRAÍVEIS EM XILENO NAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1,5-HEXADIENO) SINTETIZADAS EM LAMA.	66
FIGURA 4.21: TESTE DE EXTRAÍVEIS EM XILENO NAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1,5-HEXADIENO) SINTETIZADAS EM MASSA.	67
FIGURA 4.22: ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA DO POLIPROPILENO (A) E DO POLI(PROPENO / 1,5/HEXADIENO) (B).	69
FIGURA 4.23: PERFIL DE CONSUMO DE PROPENO – HOMOPOLIMERIZAÇÃO <i>VERSUS</i> COPOLIMERIZAÇÕES COM 1,7-OCTADIENO.	70
FIGURA 4.24: VOLUME DE PROPENO ALIMENTADO – HOMOPOLIMERIZAÇÃO <i>VERSUS</i> COPOLIMERIZAÇÕES COM 1,7-OCTADIENO.	71
FIGURA 4.25: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPODL2.	72
FIGURA 4.26: COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1,7-OCTADIENO.	73
FIGURA 4.27: ESPECTRO DE FT-IR DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1,7-OCTADIENO.	74
FIGURA 4.28: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PPL2 (A), PPODL1 (B), PPODL2 (C) E PPODL3 (D).	75
FIGURA 4.29: DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1,7-OCTADIENO).	76
FIGURA 4.30: TESTE DE EXTRAÍVEIS EM XILENO NAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1,7-OCTADIENO).	76
FIGURA 4.31: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHL2.	78
FIGURA 4.32: COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1-HEXENO SINTETIZADAS EM LAMA.	79
FIGURA 4.33: COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIPROPILENO / 1-HEXENO SINTETIZADAS EM MASSA.	80
FIGURA 4.34: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PPL2 (A), PPHL1 (B), PPHL2 (C) E PPHL3 (D).	80
FIGURA 4.35: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PPM1 (A), PPHM1 (B) E PPHM2 (C).	81
FIGURA 4.36: DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1-HEXENO) SINTETIZADAS EM LAMA.	82
FIGURA 4.37: DENSIDADE DAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1-HEXENO) SINTETIZADAS EM MASSA.	82
FIGURA 4.38: TESTE DE EXTRAÍVEIS EM XILENO NAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1-HEXENO) SINTETIZADAS EM LAMA.	83
FIGURA 4.39: TESTE DE EXTRAÍVEIS EM XILENO NAS AMOSTRAS DE POLI(PROPENO / 1-HEXENO) SINTETIZADAS EM MASSA.	83
FIGURA 4.40: PERFIL DE CONSUMO DE ETENO – TESTE DE SORÇÃO <i>VERSUS</i> HOMOPOLIMERIZAÇÃO.	85
FIGURA 4.41: VOLUME DE ETENO ALIMENTADO – TESTE DE SORÇÃO <i>VERSUS</i> HOMOPOLIMERIZAÇÃO.	86
FIGURA 4.42: MICROGRAFIA DO POLIETILENO PRODUZIDO COM REAGENTE NÃO DILUÍDOS.	87
FIGURA 4.43: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DO POLIETILENO PRODUZIDO COM REAGENTES NÃO DILUÍDOS.	88
FIGURA 4.44: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PEHDL1.	90
FIGURA 4.45: ESPECTRO DE FT-IR DAS AMOSTRAS DE POLIETILENO / 1,5-HEXADIENO SINTETIZADAS.	91
FIGURA 4.46: COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIETILENO / 1,5-HEXADIENO.	92
FIGURA 4.47: MEDIDAS DE DENSIDADE POR PICNOMETRIA DAS AMOSTRAS DE POLI(ETENO / 1,5-HEXADIENO).	93
FIGURA 4.48: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PEL1 (A), PEHDL1 (B), PEHDL2 (C) E PEHDL3 (D).	93

FIGURA 4.49: PERFIL DE CONSUMO DE ETENO – HOMOPOLIMERIZAÇÃO <i>VERSUS</i> COPOLIMERIZAÇÕES COM 1,7-OCTADIENO.....	94
FIGURA 4.50: VOLUME DE ETENO ALIMENTADO – HOMOPOLIMERIZAÇÃO <i>VERSUS</i> COPOLIMERIZAÇÕES COM 1,7-OCTADIENO.....	95
FIGURA 4.51: COMPORTAMENTO TÉRMICO DA AMOSTRA DE POLIETILENO / 1,7-OCTADIENO COMPARADA AO HOMOPOLÍMERO.....	96
FIGURA 4.52: DENSIDADE DA AMOSTRA DE POLI(ETILENO / 1,7-OCTADIENO).....	96
FIGURA 4.53: MICROGRAFIA DAS AMOSTRAS PEL1 (A) E PEODL1 (B).....	97
FIGURA 4.54: ESPECTRO DE FT-IR DA AMOSTRA DE POLIETILENO / 1,7-OCTADIENO COMPARADA AO HOMOPOLÍMERO.....	97
FIGURA 4.55: MECANISMO DE COPOLIMERIZAÇÃO DE A-OLEFINAS E DIENOS (ODIAN, 2004; SARZOTTI <i>ET AL</i> , 2005).....	98
FIGURA 4.56: SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM LAMA DE ETENO COM 1,5-HEXADIENO ($K_{P110} = 1,604 \cdot 10^4$ mL/MOL/S E $R_1 = 7,690252$) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE COMONÔMERO – 0,42 MOL/L (A), 0,84 MOL/L (B) E 1,68 MOL/L (C).....	107
FIGURA 4.57: SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM LAMA DE PROPENO COM 1,5-HEXADIENO ($K_{P110} = 39,448$ mL/MOL/S E $R_1 = 30,28,685$) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE COMONÔMERO – 0,42 MOL/L (A), 0,84 MOL/L (B) E 1,68 MOL/L (C).....	108
FIGURA 4.58: SIMULAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO EM LAMA DE PROPENO COM 1,7-OCTADIENO ($K_{P110} = 9,362 \cdot 10^3$ mL/MOL/S E $R_1 = 17,01366$) EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO DE COMONÔMERO – 0,34 MOL/L (A), 0,68 MOL/L (B) E 1,36 MOL/L (C).....	109
FIGURA A.1: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPL2.....	121
FIGURA A. 2: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPHDL3.....	122
FIGURA A.3: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPHDL4.....	123
FIGURA A.4: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPHDL5.....	123
FIGURA A.5: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPHDL6.....	124
FIGURA A.6: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPODL1.....	124
FIGURA A.7: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPODL2.....	125
FIGURA A.8: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PPODL3.....	125
FIGURA A.9: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PEL1.....	126
FIGURA A. 10: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PEHDL1.....	126
FIGURA A.11: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PEHDL2.....	127
FIGURA A.12: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PEHDL3.....	128
FIGURA A.13: CURVA DE FLUXO CALORÍFICO DA AMOSTRA PEODL1.....	129
FIGURA B.1: CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA AMOSTRA PPL1.....	130
FIGURA B.2: CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA AMOSTRA PPL2.....	131
FIGURA B. 3: CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA AMOSTRA PPHDL1.....	132
FIGURA B.4: CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA AMOSTRA PPHDL5.....	133

FIGURA B.5: CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA AMOSTRA PPM1.	134
FIGURA B. 6: CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DA AMOSTRA PPHDM1.	135
FIGURA C.1: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHDL1.	136
FIGURA C.2: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHDL2.	137
FIGURA C.3: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHDL4.	138
FIGURA C.4: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHDL5.	139
FIGURA C.5: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHDL6.	140
FIGURA C.6: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHL2.	141
FIGURA C.7: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHL3.	142
FIGURA C.8: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PPHM2.	143
FIGURA C.9: ESPECTRO DE RMN- ¹³ C DA AMOSTRA PEHDL2.	144

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1: MONÔMEROS OLEFÍNICOS.....	2
TABELA 3.1: CONDIÇÕES UTILIZADAS NAS POLIMERIZAÇÕES.....	38
TABELA 4.1: PLANO EXPERIMENTAL DAS POLIMERIZAÇÕES DE PROPENO E ETENO EM LAMA DO ESTUDO PRELIMINAR.....	47
TABELA 4.2: CÓDIGO DOS EXPERIMENTOS.....	54
TABELA 4.3: PLANO EXPERIMENTAL DAS POLIMERIZAÇÕES DE PROPENO EM MASSA.....	55
TABELA 4.4: PLANO EXPERIMENTAL DAS POLIMERIZAÇÕES DE PROPENO EM LAMA.....	56
TABELA 4.5: CARACTERIZAÇÃO DO POLI(PROPENO / 1,5-HEXADIENO) (BRANDOLINI & HILLS, 2000).....	59
TABELA 4.6: INCORPORAÇÃO DE 1,5-HEXADIENO A CADEIA DE POLIPROPILENO.....	60
TABELA 4.7: MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLARES DAS AMOSTRAS DE PROPENO / 1,5- HEXADIENO.....	68
TABELA 4.8: INCORPORAÇÃO DE 1,5-OCTADIENO A CADEIA DE POLIPROPILENO.....	72
TABELA 4.9: CARACTERIZAÇÃO DO POLI(PROPENO / 1-HEXENO) (BRANDOLINI & HILLS, 2000).....	77
TABELA 4.10: INCORPORAÇÃO DE 1-HEXENO A CADEIA DE POLIPROPILENO.....	79
TABELA 4.11: MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLARES DAS AMOSTRAS DE PROPENO / 1-HEXENO.	84
TABELA 4.12: PLANO EXPERIMENTAL DAS POLIMERIZAÇÕES DE ETENO EM LAMA.....	87
TABELA 4.13: CARACTERIZAÇÃO DO POLI(ETENO / 1,5-HEXADIENO) (BRANDOLINI & HILLS, 2000).....	89
TABELA 4.14: INCORPORAÇÃO DE 1,5-HEXADIENO A CADEIA DE POLIETILENO.....	90
TABELA 4.15: INCORPORAÇÃO DE 1,7-OCTADIENO A CADEIA DE POLIETILENO.....	95
TABELA 4.16: ESQUEMA CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS E DIOLEFINAS COM CATALISADORES ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEOS.....	100
TABELA 4.17: PARÂMETROS CINÉTICOS ($T = 343\text{K}$, $R = 0,082\text{ ATM.L.MOL}^{-1}.\text{K}^{-1}$).....	105
TABELA 4.18: PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS ($T = 343\text{K}$).....	105
TABELA 4.19: COMPARAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PELO MODELO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO E 1,5-HEXADIENO ($K_{p110} = 1,604.10^4\text{ mL/MOL/S}$ E $R_1 = 7,690252$).....	110
TABELA 4.20: COMPARAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PELO MODELO DE POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO E 1,5-HEXADIENO ($K_{p110} = 39,448\text{ mL/MOL/S}$ E $R_1 = 30,2685$).....	110
TABELA 4.21: COMPARAÇÃO ENTRE DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PELO MODELO DE POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO E 1,5-OCTADIENO ($K_{p110} = 9,362.10^3\text{ mL/MOL/S}$ E $R_1 = 17,01366$).....	111

NOMENCLATURA

Parâmetros e Constantes

Cat	Catalisador
C_i	Concentração molar do componente i
$Cocat$	Cocatalisador
I_{C6}	Concentração de 1-hexeno no polímero
$I_{C6=}$	Concentração de 1,5-hexadieno no polímero
$I_{C8=}$	Concentração de 1,7-octadieno no polímero
k_P	Constantes cinéticas de propagação de cadeia
k_T	Constantes cinéticas para a transferência de cadeia
M	Concentração de monômero
M_w	Massa molecular média em massa
M_n	Massa molecular médio em número
P	Pressão
r_i	Razão de reatividade do componente i
t	Tempo de reação
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
t_{pol}	Tempo de polimerização
X_{C6}	Concentração de 1-hexeno na alimentação
$X_{C6=}$	Concentração de 1,5-hexadieno na alimentação
$X_{C8=}$	Concentração de 1,7-octadieno na alimentação

Subscritos

- 1 Propeno
- 2 1,5-Hexadieno
- 3 1,7-Octadieno

Siglas

AD/DA	Analógico-Digital/Digital-Analógico
CSTR	Reator contínuo em tanque agitado
DMMCHS	Ciclohexil dimetóxi-metil-silano
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EAA	Poli(etileno- <i>co</i> -ácido acrílico)
EVA	Poli(etileno- <i>co</i> -acetato de vinila)
ES	Extraíveis em xileno
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia por permeação em gel
H	1-Hexeno
HD	1,5-Hexadieno
HDPE	Polietileno linear de alta densidade
ICI	Imperial Chemical Industries
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MAO	Metilaluminoxano
MOD	7-Metil-1,6-octadieno
MWD	Distribuição de massa molar
OD	1,7-Octadieno
PDI	Índice de polidispersão
PE	Polietileno
PP	Polipropileno

RMN- ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
TCE	1,1,2,2-Tetracloro etano
TEA	Trietil alumínio
UCC	Union Carbide
ULDPE	Polietileno de ultra baixa densidade

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Poliolefinas – Um Breve Histórico

De uma forma geral, hidrocarbonetos que possuem pelo menos uma insaturação de natureza vinílica fazem parte do grupo das olefinas. Na Figura 1.1 é mostrada a estrutura simplificada de uma olefina. Outros compostos como ésteres, ácidos carboxílicos, nitrilas, cloretos de acila e substâncias que contêm o grupamento fenílico também podem ser classificados como olefinas. Na Tabela 1.1 são listados alguns exemplos de compostos olefínicos e suas estruturas características. Dentre esses compostos destacam-se o eteno e o propeno, por darem origem à maior parte dos materiais poliolefínicos produzidos atualmente (MANO & MENDES, 1999; ABIQUIM, 2009).

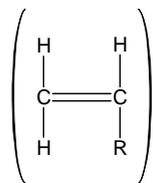


Figura 1.1: Estrutura simplificada das olefinas.

As poliolefinas, em sua maioria homopolímeros e copolímeros de eteno e propeno, são os polímeros produzidos em maior quantidade atualmente em base volumétrica. Em 2007, a produção nacional de polietileno foi de 3 milhões de toneladas e a de polipropileno encerrou em 13 milhões de toneladas, representando um mercado de US\$ 1,4 bilhão, quando se consideram apenas os produtos que utilizam tecnologia Ziegler-Natta (ABIQUIM, 2009).

Os processos de polimerização de eteno e propeno podem ocorrer em fase gasosa, em lama, em solução ou sob alta pressão, combinados ou não entre si. Cada processo possui

suas particularidades e determina as características bem como a aplicabilidade do polímero produzido. As variáveis de processo incluem a seleção de comonômeros e tratamentos pós-polimerização, possibilitando a obtenção de combinações permite obter uma ampla faixa de produtos com propriedades bem diversificadas (ASUA, 2007).

Tabela 1.1: Monômeros olefínicos.

Monômero	R
Eteno	-H
Propeno	-CH ₃
1-Buteno	-C ₂ H ₅
4-Metilpenteno	-C ₄ H ₉
Estireno	-C ₆ H ₅
Acetato de Vinila	-OCOCH ₃
Acrilato de Metila	-COOCH ₃
Acrilato de Butila	-COOC ₄ H ₉
Acrlonitrila	-CN
Cloreto de Vinila	-Cl
Ácido Acrílico	-COOH

O sucesso das resinas poliolefínicas se deve ao baixo custo, aliado à facilidade de produção, ao excelente desempenho térmico e mecânico e à alta processabilidade. Geralmente as poliolefinas são comercializadas sob a forma de *pellets*, que são posteriormente extrusados, moldados por sopro ou por injeção ou rotomoldados. A moldagem por injeção é usada para produzir pequenos dispositivos, enquanto que a rotomoldagem é usada para produzir dispositivos de diversos tamanhos e formas. O polietileno e o polipropileno possuem propriedades de resistência ao impacto, transparência e capacidade de vedação que permitem a sua utilização como filmes, folhas, fibras, perfis, recipientes, espumas e revestimentos (CHUM, 2008).

A história industrial das poliolefinas tem origem com a primeira patente de produção polietileno de baixa densidade (LDPE), sintetizado via mecanismo de radicais livres sob alta pressão pela Imperial Chemical Industries (ICI), no início de 1937, em reatores do tipo

autoclave, a pressões de 1000 a 3000 bar. Ainda na década de 1930, a ICI produziu, através deste mesmo processo o poli(etileno-*co*-acetato de vinila) (EVA) e o poli(etileno-*co*-ácido acrílico) (EAA) a partir da copolimerização de eteno com monômeros funcionais. Estes copolímeros funcionais, como ficaram conhecidos, formaram uma importante classe de aplicações nas indústrias de selantes, embalagens para alimentos e revestimentos. Mesmo depois de mais de 70 anos, este processo ainda é economicamente viável (ROMANO, 2000; SEVERN *et al.*, 2005; CHUM, 2008).

Na década de 1940, o professor Karl Ziegler, do Instituto Max Plank na Alemanha, sintetizou alquilalumínios combinados com sais ou óxidos metálicos dos grupos IV e VI-B da tabela periódica para polimerização de eteno. Estes sistemas de cocatalisadores foram muito efetivos na produção de polímeros, a pressões muito inferiores às usadas no processo da ICI. Constatou-se, ainda, que o material obtido não possuía ramificações na cadeia principal; como consequência, a temperatura de fusão e a densidade eram superiores às daquelas do LDPE, justificando o nome comercial de polietileno de alta densidade (HDPE) (CHUM, 2008).

O grupo do professor Giulio Natta, do Instituto de Tecnologia de Milão, no ano de 1954 investigava a descoberta de Ziegler, quando constatou que o mesmo sistema poderia polimerizar propeno com isoseletividade. Há registros da síntese de polipropileno isotático anos antes, em 1950, por D. R. Carmondi do laboratório Standard Oil of Indiana com o sistema catalítico $\text{CoO-MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SOUZA, 2000).

Desde então, a indústria de polímeros fez investimentos massivos em pesquisa e desenvolvimento de novos processos e produtos secundários, o que promoveu muitos avanços da tecnologia Ziegler-Natta. Após a Segunda Grande Guerra, a necessidade de desenvolvimento de novos produtos fez com que muitas empresas se interessassem pelo grande negócio que é a fabricação de poliolefinas (ODIAN, 2004).

No final dos anos 1960, DuPont, Union Carbide (UCC) e Dow Chemical Company trabalhavam separadamente na copolimerização de eteno e propeno com outras olefinas como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. O processo desenvolvido era em solução, em lama ou em fase gasosa e os copolímeros criados tinham cristalinidade semelhante à do LDPE. Como apresentaram cadeias lineares sem longas ramificações, estes novos materiais foram chamados de polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE). O LLDPE apresenta

resistência mecânica melhor, quando comparado ao LDPE e, por isso, a demanda por este polímero cresceu muito na indústria de plásticos de alto desempenho. UCC e Dow ainda desenvolveram, na metade da década de 1980, o polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE) através da inserção de α -olefinas de cadeia longa (CHUM, 2008).

No início dos anos 1990, o estudo da família de catalisadores metallocênicos foi intensificado, permitindo produzir resinas com características específicas, com distribuição de massas molares (MWD) mais estreita, distribuição uniforme dos comonômeros ao longo da cadeia principal e melhor controle da inserção das ramificações. Em relação aos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, os metallocenos são capazes de produzir polímeros com estrutura mais previsível (CHUM, 2008).

Mesmo com toda a inovação proporcionada pelos catalisadores heterogêneos mais modernos, suportados em materiais inertes tais como sílica e cloreto de magnésio, que permitem o aumento significativo de atividade dos sítios catalíticos, uma boa parte das poliolefinas produzidas comercialmente é sintetizada com catalisadores heterogêneos clássicos. Isso é particularmente verdadeiro para o polipropileno isotático, já que cerca de 20% da produção mundial é obtida por catalisadores Ziegler-Natta de primeira e segunda geração. Estima-se que este quadro se mantenha por pelo menos mais uma década, dada a flexibilidade das plantas já construídas para esses sistemas catalíticos (SILVA, 2006; MATOS *et al.*, 2001).

A copolimerização de espécies químicas distintas tem sido empregada para modificar as propriedades finais dos polímeros. Escolhendo-se apropriadamente os comonômeros, as propriedades originais do homopolímero podem ser modificadas e melhoradas drasticamente. Poucos materiais encontram tantas aplicações como as resinas de polietileno e polipropileno, porém sua versatilidade pode ser ampliada através da copolimerização com outros monômeros. Assim, na polimerização de eteno e propeno, olefinas de alta massa molar e dienos podem ser usados para reduzir a cristalinidade do polímero e, conseqüentemente, diminuir a dureza, a resistência à tração, a rigidez e o ponto de fusão do material polimérico, com simultâneo aumento da resistência ao impacto e da transparência da resina (SILVA, 2002).

Em particular, copolímeros de propeno / hexadieno apresentam resistência à radiação aumentada devido à presença de duplas ligações que reticulam após exposição aos raios

ultravioletas. Em contraste, o polipropileno sofre degradação (perda da massa molecular) quando exposto à radiação ultravioleta. Essa característica permite que estes copolímeros sejam usados para fabricar dispositivos médicos (AUSTIN, 1992).

Outra propriedade importante que sofre alteração com a copolimerização é a densidade. O polímero, quando copolimerizado, apresenta a estrutura da cadeia principal menos ordenada em relação ao homopolímero. Na indústria de polímeros os materiais são comercializados por volume; deste modo, uma redução da densidade pode representar ganhos econômicos expressivos, já que o mesmo volume vendido equivale a uma menor massa. É de grande interesse industrial a produção de resinas com densidades reduzidas, principalmente para aplicação como filmes, embalagens recipientes e peças automotivas, por resultarem em menores pesos e permitirem economia de combustível (MITSUBISHI, 1992).

As propriedades finais de interesse são usualmente definidas de maneira empírica, como a resistência à tração, resistência ao impacto, transparência e índice de fluidez. Diferentemente de outros produtos químicos, que possuem propriedades de interesse bem definidas, o conhecimento das características moleculares do polímero é fundamental para compreensão das relações entre estrutura e propriedade (SOUZA, 2000).

É importante salientar que são raros os estudos relacionados à produção de copolímeros de eteno e propeno com dienos utilizando sistema catalítico Ziegler-Natta. De forma geral, acredita-se que dienos exerçam forte ação inibitória sobre a polimerização das olefinas quando se aplica tecnologia Ziegler-Natta (MARQUES, 1993). Isso possivelmente justifica o baixo interesse pelos dienos como comonômeros.

No entanto, a inserção de insaturações na cadeia também abre oportunidades para a funcionalização posterior do material polimérico e produção de novas famílias de resinas. Portanto, existe motivação para o estudo dessas reações de copolimerização.

1.2 Objetivo

O principal propósito deste trabalho diz respeito ao estudo da síntese de copolímeros contendo α -olefinas (eteno e propeno) e diolefinas (1,5-hexadieno e 1,7-octadieno). Como

comparação, foi também utilizado o comonômero 1-hexeno. Em função disso, diversas polimerizações em lama e em massa foram realizadas, utilizando um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade, com a finalidade de avaliar a viabilidade de produzir famílias de plásticos apresentando como constituintes principais eteno e propeno com 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. O objetivo principal perseguido foi a modificação das propriedades finais do copolímero, visando principalmente reduzir a densidade das resinas poliméricas. A escolha das olefinas e diolefinas citadas foi baseada nas propriedades finais que tais resinas podem apresentar quando copolimerizadas e na possibilidade de uma posterior funcionalização da insaturação remanescente na cadeia.

O segundo objetivo do trabalho está relacionado à compreensão do mecanismo cinético de copolimerização para proposição da estrutura do polímero final. Para isso, as taxas de reação foram avaliadas com auxílio de medidas de vazão mássica de monômero para o interior do reator de mistura operado em regime de semi-batelada, no caso do processo em lama.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação está estruturada em seis capítulos, incluindo esta introdução. No Capítulo II, o processo de polimerização de olefinas é descrito de forma generalizada. É apresentada uma revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados à obtenção de resinas poliméricas por diferentes processos. É feito um breve relato sobre a origem dos catalisadores heterogêneos, enfatizando-se principalmente o papel dos cocatalisadores e doadores de elétrons sobre a cinética de polimerização. Neste capítulo também são abordados aspectos relacionados à copolimerização de eteno e propeno com dienos. É feita uma descrição dos modelos clássicos utilizados para descrever as polimerizações conduzidas com catalisadores heterogêneos e, em particular, sobre os modelos usados para descrever o crescimento da partícula polimérica.

No Capítulo III são descritos o procedimento experimental utilizado para obtenção dos copolímeros e as técnicas analíticas usadas na caracterização das propriedades de

interesse dos polímeros obtidos. Os reagentes e a unidade experimental também são expostos neste capítulo.

O Capítulo IV é destinado à apresentação dos resultados das reações de síntese dos copolímeros de eteno e propeno com hexadieno e octadieno, além do estudo comparativo com copolímeros de propeno / 1-hexeno. Os resultados da caracterização por ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN-¹³C), calorimetria diferencial de varredura (DSC), infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), cromatografia por permeação em gel (GPC), picnometria, extraíveis em xileno (ES) e microscopia ótica também são apresentados. Detalhes a respeito da modelagem da copolimerização de olefinas e dienos e do mecanismo cinético também estão descritos neste capítulo.

O Capítulo V é destinado à apresentação das principais conclusões obtidas. Neste capítulo são feitas ainda considerações finais sobre os estudos que vêm sendo realizados a respeito de copolimerização de olefinas e diolefinas. O capítulo é finalizado com algumas sugestões para trabalhos futuros.

Os Apêndices A, B e C contêm, respectivamente, a documentação das análises de DSC, GPC e RMN de alguns polímeros produzidos.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

As α -olefinas podem ser usualmente polimerizadas por dois diferentes processos de reação: via radicais livres ou por coordenação. Na polimerização via radicais livres, também chamada de polimerização em cadeia, o monômero é polimerizado em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. O que caracteriza reações conduzidas sob este mecanismo é a formação imediata de um material com alta massa molar, que se mantém quase inalterada ao longo da reação. Os polímeros produzidos via radicais livres apresentam pouca estereorregularidade e, no caso do polietileno, sua estrutura é muito ramificada (ODIAN, 2004; FISCHER, 2004).

Na polimerização por coordenação são normalmente usados catalisadores Phillips, à base de óxido de cromo, e catalisadores Ziegler-Natta, à base de metais de transição do grupo IV a VIII da tabela periódica, com alquilmetais do grupo I a III como cocatalisadores. Os sistemas Ziegler-Natta são os mais importantes para polimerização de olefinas por causa da gama de produtos gerados e da diversidade de propriedades alcançadas (SOUZA, 2000).

2.1 Catalisadores Ziegler-Natta

Define-se formalmente um catalisador como qualquer substância que, com pequena quantidade, proporciona notável efeito de aceleração na velocidade de reação sem, ela própria, sofrer alteração química significativa ou ser consumida no processo. Como os demais catalisadores, o catalisador Ziegler-Natta tem a função de reduzir a energia de ativação da reação por intermédio de efeitos eletrônicos que facilitam o rompimento e a formação das ligações necessárias. Além disso, o catalisador aproxima os reagentes na posição espacial correta para a reação por conta dos efeitos de absorção e coordenação dos reagentes (FISCHER, 2004).

O termo Ziegler-Natta engloba uma grande variedade de catalisadores heterogêneos, caracterizados pela combinação de compostos organometálicos (que apresentam em sua estrutura metais dos grupos I a III da tabela periódica) com sais de metais de transição (abrangendo os grupos IV a VIII da tabela periódica). Algumas combinações são ativas apenas em condições muito específicas e só para um determinado monômero, enquanto outras não são efetivas em nenhum caso (BOOR, 1979).

2.1.1 Taticidade

O uso de catalisadores Ziegler-Natta na polimerização de olefinas permite formar cadeias poliméricas com elevado grau de orientação molecular interna. Nesse caso, as unidades monoméricas são dispostas de forma organizada e ordenada no espaço e, por isso, este tipo de catálise é conhecido por sua elevada estereoespecificidade (KRENTSEL *et al.*, 1997).

De acordo com a configuração dos estereocentros, os polímeros podem ser classificados como atático, isotático ou sindiotático, conforme ilustrado na Figura 2.1. Atático é o polímero que não possui organização; ou seja, quando os grupamentos R estão aleatoriamente distribuídos nos dois lados do plano principal da cadeia polimérica. A estrutura isotática ocorre nos polímeros cujos grupamentos R estão localizados em apenas um lado do plano carbono-carbono. A sindiotaticidade é caracterizada pela alternância dos grupamentos R em relação ao plano principal (ODIAN, 2004).

A Figura 2.2 representa a inserção isotática da unidade monomérica durante a polimerização aniônica por coordenação. O último carbono da cadeia tem valência parcial negativa (δ^-) junto com o fragmento iniciador G, que tem valência parcial positiva (δ^+). A polimerização catiônica por coordenação envolve mecanismo similar, mas com as valências do último carbono e do iniciador inversas. O fragmento iniciador G se coordena com a ponta da cadeia em propagação e com a unidade monomérica que se aproxima, promovendo a aproximação dos reagentes.

A coordenação entre o iniciador e o centro propagante é rompida ao mesmo tempo em que a ligação entre o centro propagante e a nova unidade monomérica é formada. O

iniciador atua como uma espécie de modelo de orientação dos meros que se aproximam da cadeia em crescimento, forçando cada unidade monomérica a se ligar sempre com a mesma face. Este mecanismo propõe um ambiente estérico induzido pelos ligantes coordenados ao centro metálico e é chamado de controle enantiomórfico. A propriedade do iniciador que possibilita a formação de polímeros isotáticos é a quiralidade (ODIAN, 2004).

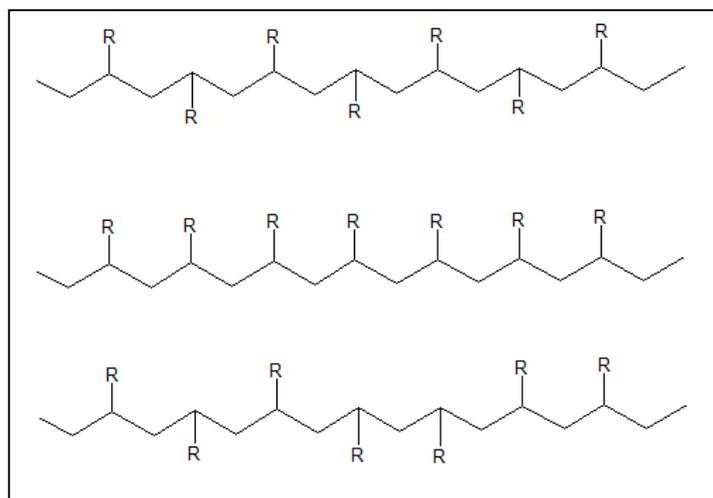


Figura 2.1: Representação de estereorregularidade – sindiotático (a), isotático (b) e atático (c).

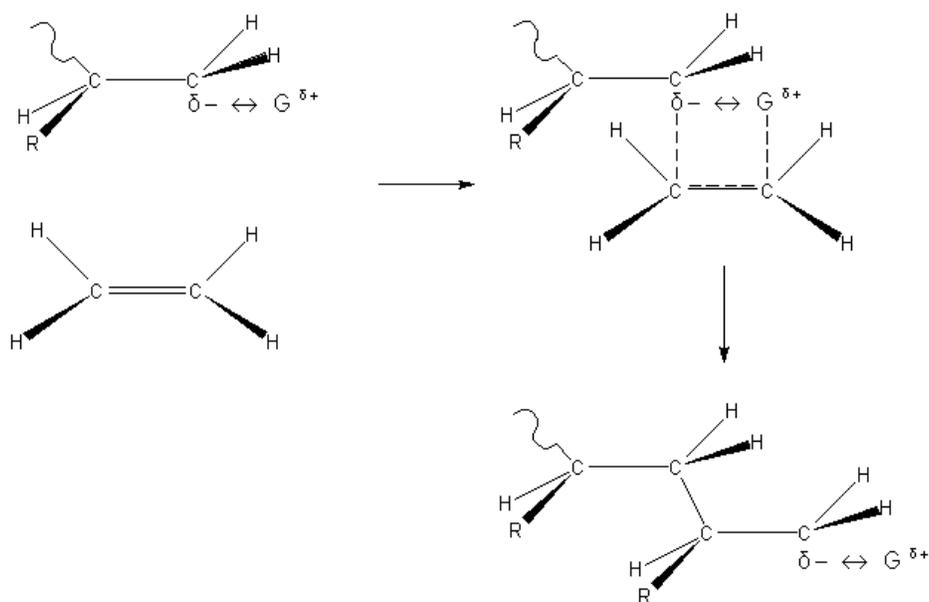


Figura 2.2: Mecanismo de Controle Enantiomórfico (ODIAN, 2004).

Quando o iniciador é aquiral seus sítios ativos se coordenam com ambas as faces do centro propagante, produzindo um polímero atático ou sindiotático, dependendo da temperatura e da interação do catalisador com a ponta da cadeia em crescimento. A polimerização sindiotática ocorre em sistemas em que esta interação é repulsiva e as temperaturas são mais baixas.

A regularidade ou a falta de regularidade da cadeia polimérica influencia as propriedades devido à diferente capacidade de formar regiões cristalinas. Os polímeros atáticos são amorfos, possuem baixa resistência química e física e, por isso, têm aplicações menos nobres tais como misturas asfálticas, óleos lubrificantes, selantes e adesivos (ASUA, 2007).

A existência de ambos os tipos de estereoisomerismo nos polímeros é eficientemente detectada pelas técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e especialmente de carbono 13, que descreve detalhadamente a sequência de distribuição das unidades méricas ao longo das cadeias poliméricas (TONELLI, 1989).

2.1.2 Evolução dos Catalisadores

A evolução dos catalisadores da tecnologia Ziegler-Natta se deu em etapas bem específicas, originando ao menos seis gerações de catalisadores que diferem entre si principalmente pela atividade catalítica, índice de isotaticidade, estereoespecificidade e morfologia do polímero produzido (CERRUTI, 1999). As principais características dessas famílias de catalisadores são discutidas a seguir.

Primeira geração

Para a polimerização de eteno, o sistema catalítico obtido por Ziegler foi originado da mistura de $TiCl_4$ e $Al(C_2H_5)_3$ em um solvente orgânico. Tal mistura foi usada diretamente na síntese do polietileno. Natta explorou métodos para formar o sistema catalítico fora do ambiente da polimerização e obteve $TiCl_3$ a partir da redução de $TiCl_4$ com H_2 sob altas temperaturas. As reações que compõem esta etapa de preparação do

catalisador utilizado por Natta são apresentadas na Figura 2.3. Comparada ao $TiCl_4$, as formas cristalinas α e γ apresentam menor atividade catalítica, enquanto a forma β tem baixa estereoespecificidade (e, por isso, produz polímero amorfo) e a forma δ é a mais ativa na produção de polipropileno isotático (ODIAN, 2004; SEYMOUR & CHENG, 1986).

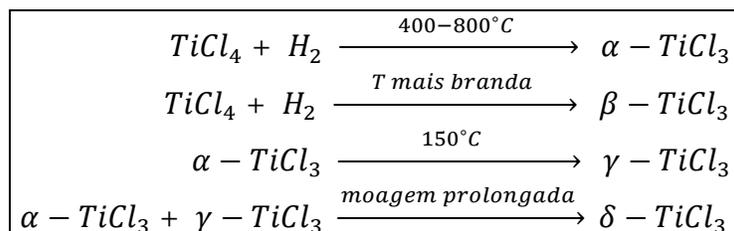


Figura 2.3: Formas cristalinas do $TiCl_3$ (SEYMOUR & CHENG, 1986).

O átomo de titânio pode se coordenar com até seis átomos diferentes porque possui seis orbitais vazios na camada externa, resultantes de um orbital $4s$ e cinco orbitais $3d$. Na superfície da estrutura cristalina do $\alpha-TiCl_3$ existem átomos de cloro vizinhos que se encarregam de preencher cinco dos seis orbitais vazios. Um íon de titânio estereoespecífico apresenta geometria octaédrica e está coordenado com cinco íons de cloro, com uma posição vazia. De acordo com a Figura 2.4, o íon de cloro reativo (em vermelho) é capaz de se movimentar por causa do orbital vazio (indicado pelo símbolo \square) do centro ativo (VAN REENEN, 2000).

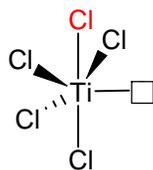


Figura 2.4: Representação do íon de titânio (VAN REENEN, 2000).

Com os catalisadores de primeira geração tornou-se possível sintetizar polímeros cristalinos com alta regularidade configuracional a partir de α -olefinas e dienos. A atividade e a estereoespecificidade desses catalisadores são muito influenciadas pelo cocatalisador

usado, mas o índice de isotaticidade do polipropileno obtido com este sistema catalítico varia de 20 a 40% (MARQUES, 1993; ODIAN, 2004).

Os cocatalisadores são extremamente reativos com a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, exceto hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Reagem violentamente com água e alcoóis e entram em combustão em contato com o ar. Por isso, merecem cuidado especial durante o manuseio, que deve ser realizado em atmosfera inerte com o máximo de precaução.

Devido à baixa atividade dos catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração se faz necessária a remoção de resíduos catalíticos e da fração não estereorregular do polímero após a reação (CERRUTI, 1999). Essa etapa é de grande impacto industrial, pois a remoção de metais de uma massa polimérica viscosa requer condições severas de extrações uso de solventes orgânicos em grande quantidade.

Segunda geração

Através da adição de uma base de Lewis (base interna) durante a etapa de moagem do catalisador de primeira geração, a atividade foi aumentada de 6 a 10 vezes, originando a segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta. Tal modificação reduziu os níveis de resíduos catalíticos deixados no polímero, mas ainda sem ser suficiente para eliminar esta etapa do processo. A remoção do polímero atático, no entanto, pode ser eliminada de várias plantas industriais (COSTA, 1992; MARQUES, 1993).

As bases de Lewis são compostos orgânicos com grupos funcionais do tipo amina, éster ou cetona que reduzem a reatividade dos sítios com menor estereoseletividade. Desta maneira, a estereoespecificidade do catalisador aumenta. Os doadores de elétrons também transformam os sítios atáticos remanescentes em centros altamente isoespecíficos, contribuindo com o aumento da isotaticidade do polímero formado. Essas substâncias interagem com o centro ativo do catalisador, deixando o átomo de Ti mais acessível. Quando o catalisador entra em contato com o alquilalumínio, reações de complexação e alquilação consomem parte do doador interno (FISCHER, 2004; SILVA, 2006).

Terceira Geração

A evolução que caracterizou a terceira geração de catalisadores foi a fixação do metal de transição num suporte. Esses suportes podem ser hidróxidos, halogenetos, carbonatos, óxidos ou alcóxidos de magnésio, manganês, ferro, níquel, cobalto e silício. Alguns desses suportes deram origem a sistemas catalíticos de alta atividade, mas de baixa estereoespecificidade. Uma das exceções é o suporte de cloreto de magnésio, que tem sido muito estudado por resultar em catalisador capaz de polimerizar propeno com alta estereorregularidade (MARQUES, 1993; MONJI, 2009).

O $MgCl_2$ é moído na presença de uma base de Lewis, geralmente benzoato de etila, posto em contato com o $TiCl_4$ e lavado com hidrocarbonetos para remover os complexos de titânio solúveis. Um doador de elétrons externo é adicionado junto do alquilalumínio durante a polimerização, sendo que o composto industrialmente mais utilizado é o ciclohexil dimetóxi-metil-silano (SOUZA, 2000).

Os catalisadores de terceira geração apresentam atividade e estereoespecificidade altas. A atividade catalítica é aumentada pelo uso de uma base interna e externa. As vantagens são a produção de polímero transportado diretamente como pó fluidizável e a eliminação das etapas de desativação do catalisador e separação da fração atática (ANDRADE, 2007).

A pré-polimerização geralmente é usada para elevar a taxa de polimerização e melhorar a resistência do catalisador à desativação e fragmentação, o que promove uma melhoria na atividade, estereoseletividade e morfologia. O sistema catalítico $MgCl_2 \cdot EtOH \cdot TiCl_4 \cdot TEA$ de quarta geração mostrou alta estereoseletividade e atividade em polimerizações de propeno. O método de pré-polimerização não isotérmica, especialmente em baixas temperaturas, foi adequado para o controle da morfologia dos polímeros, produzindo material mais esférico (MONJI, 2009).

Quarta geração

A Quarta Geração apresenta avanço considerável no controle da morfologia, chegando, em alguns casos, a dispensar as etapas de extrusão e granulação do polímero. A

morfologia do catalisador é um tópico sensível do ponto de vista do processo industrial, já que as propriedades morfológicas do polímero são muito similares às do catalisador, por causa do fenômeno conhecido como replicação morfológica (BOOR, 1979; FISCHER, 2004). A replicação morfológica decorre do crescimento homogêneo da partícula de polímero à medida que a polimerização evolui.

As partículas de polietileno crescem de forma diferenciada do polipropileno devido à alta reatividade e à diferente difusividade do monômero, mas este crescimento diferenciado ainda está longe de ser claramente compreendido. Em polimerizações de eteno em lama com o sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$, di-isobutilftalato como doador interno e ciclohexil dimetóxi-metil-silano como doador externo, na ausência de hidrogênio e da etapa de pré-polimerização do catalisador, o polímero apresenta forma esférica, mas com presença de fragmentos e finos. Na presença de hidrogênio, há uma tendência adicional de deterioração da morfologia de crescimento das partículas, como indicado pela grande quantidade de finos. A pré-polimerização promove melhora significativa da morfologia e o polietileno passa a exibir formato de esferas perfeitas sem formação de finos, na presença ou na ausência de hidrogênio (NEJAD *et al.*, 2008).

Quinta geração

Uma geração adicional de catalisadores à base de titânio suportados numa matriz de MgCl_2 apresenta doador de elétrons interno na ausência do doador externo, mantendo a isoesepecificidade e atividades altas (BOOR, 1979). É importante salientar que essa quinta geração de catalisadores não é unanimemente aceita na literatura (CERRUTI, 1999).

Na polimerização em lama de propeno a temperaturas inferiores a 40°C , o diéter 9,9-bis(metóximetil)fluoreno foi usado como doador interno no sistema catalítico $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{diéter-AlR}_3$. A massa molar do polímero produzido foi superior a 3.5×10^5 g/mol, a atividade se mostrou duas vezes mais elevada quando comparada aos valores obtidos pelo sistema catalítico comercial que utiliza silanos como doadores internos e a isotaticidade, mesmo na ausência de doador externo, atingiu valores próximos a 97% (XU *et al.*, 2000).

Já quando o triéter di(etilenoglicol) dietil éter é usado como mesmo suporte e catalisador, observa-se a redução da atividade do sistema. No entanto, a seletividade, quando comparada ao polipropileno obtido com benzoato de etila como doador de elétrons interno, foi melhorada. Da mesma maneira, ocorreu um aumento significativo do índice de polidispersão, sugerindo o aumento do número de sítios catalíticos ativos. Os éteres são capazes de complexar os íons magnésio tetra-coordenados, mas são incapazes de realizar reações secundárias com o $TiCl_4$ e os alquilalumínios (FREGONESE *et al.*, 1999).

Sexta Geração

Também conhecidos como catalisadores metalocênicos, a sexta geração de catalisadores Ziegler-Natta é uma combinação de metilaluminoxano e um cátion de metal de transição usualmente ligados a dois anéis de ciclopentadienila. Os metais de transição usados são tradicionalmente o zircônio ou háfnio. Há grande interesse no desenvolvimento destes catalisadores na indústria de polipropileno, porque a partir deles podem ser produzidos polímeros sindiotáticos. Um aspecto que diferencia os sistemas metalocênicos dos Ziegler-Natta convencionais é a capacidade de produzir polímeros com distribuição de massa molar estreita (MARQUES *et al.*, 1998; SOUZA, 2000).

Eteno e propeno podem ser polimerizados com metalocenos, que promovem reações mais controladas. O catalisador Cp_2ZrCl_2/MAO apresenta atividade notável na polimerização de eteno. Os hafnocenos são menos ativos que os zirconocenos análogos. Além de polipropileno atático e isotático, polímero sindiotático, bem como estereobloco, podem ser obtidos em grandes quantidades e com alta pureza (KAMINSKY, 1998).

Uma empresa que vem se destacando nesta divisão da catálise Ziegler-Natta é a Dow Chemical. Os materiais produzidos com tecnologia metalocênica incluem polietilenos de baixa densidade, elastômeros e plastômeros à base de polipropileno e copolímeros olefínicos em bloco. Os novos produtos têm distribuição de massa molar estreita e cadeias com ramificações longas que podem ser distribuídas com certo grau de controle, permitindo a produção de materiais com comportamento reológico diferenciado e adequado para a produção de filmes (CHUM & SWOGGER, 2008).

Mais de 50 anos se passaram desde a descoberta do primeiro catalisador estereoespecífico heterogêneo. O aperfeiçoamento da tecnologia Ziegler-Natta fez surgir gerações mais modernas de catalisadores suportados em cloreto de magnésio com alta atividade, alta estereoespecificidade e de morfologia controlada que dispensam posterior tratamento do polímero para eliminação dos resíduos catalíticos. Ainda assim, o interesse industrial e as inúmeras aplicações comerciais dos polímeros produzidos por catálise Ziegler-Natta justificam as pesquisas realizadas atualmente nesta área.

2.1.3 Ligação Ti-Suporte

O uso de suportes em catalisadores Ziegler-Natta convencionais permitiu a eliminação da etapa de remoção do resíduo catalítico do material polimérico, como discutido anteriormente. Acredita-se que a interação do metal de transição com o suporte tem caráter majoritariamente físico. No sistema catalítico obtido através da moagem de MgCl_2 com TiCl_4 , a capacidade de polimerizar propeno com alta estereorregularidade e eteno com atividade 70-90 vezes superior à atividade de um catalisador de segunda geração foi atribuída à formação de uma estrutura contínua, como proposto pela Figura 2.5. A semelhança entre as estruturas cristalinas do MgCl_2 e do $\gamma\text{-TiCl}_3$ se deve ao fato de que os raios iônicos do Ti^{+4} e Mg^{+2} são muito próximos, respectivamente iguais a 0,68 Å e 0,65 Å. Se a preparação do sistema for feita apenas pela mistura dos dois sais, o sal de titânio é fracamente fixado e pode ser removido por lavagem com solvente por causa da baixa área específica (KASHIWA, 1980).

De acordo com o modelo para fixação do TiCl_4 sobre o cristal de MgCl_2 , a diluição dos átomos de Ti na rede cristalina do Mg é o principal fator que explica o aumento da atividade catalítica, pelo aumento da exposição dos átomos de Ti ao meio reacional. É certo que efeitos químicos secundários também afetem a atividade, mas a influência física é aceita como fator preponderante para explicar o aumento da atividade dos sistemas suportados em MgCl.

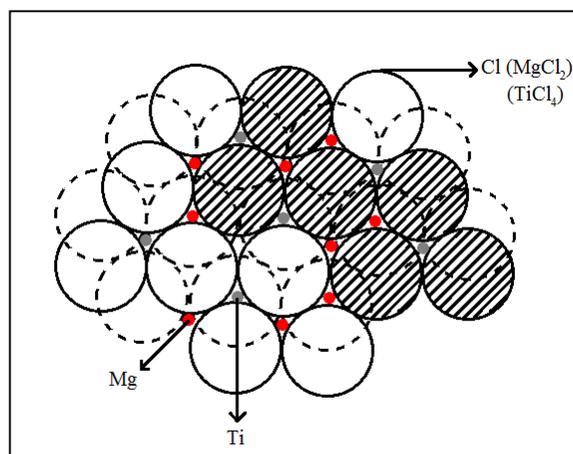


Figura 2.5: Modelo para fixação do TiCl_4 sobre o cristal de MgCl_2 (KASHIWA, 1980).

2.1.4 Ativação do Catalisador Ziegler-Natta

A natureza e a estrutura química exata do centro ativo ainda são desconhecidas, a despeito de todo progresso realizado na área. O mecanismo da catálise Ziegler-Natta, conseqüentemente, ainda é fonte de discussão. A certeza que se tem é que o catalisador e o cocatalisador são extremamente reativos; contudo, se usados sozinhos, não são capazes de promover a polimerização de α -olefinas. Entretanto, ao entrarem em contato, estes dois componentes ficam em condições energéticas e espaciais favoráveis à realização da polimerização. O contato do alquilalumínio com o sal do metal de transição gera o centro ativo do catalisador (KRENTSEL, 1997).

Na alquilação do $\alpha\text{-TiCl}_3$, o papel do cocatalisador é doar um dos seus grupos alquila para o íon de titânio, que tem o orbital vazio preenchido. Na Figura 2.6 o trietilalumínio remove um dos íons de cloro ligados ao titânio. O átomo de alumínio permanece coordenado, embora não covalentemente, ao átomo de cloro presente na estrutura do $\alpha\text{-TiCl}_3$ e ao carbono do grupo etila doado. Após a alquilação, o átomo de titânio ainda apresenta um orbital vazio (VAN REENEN, 2000).

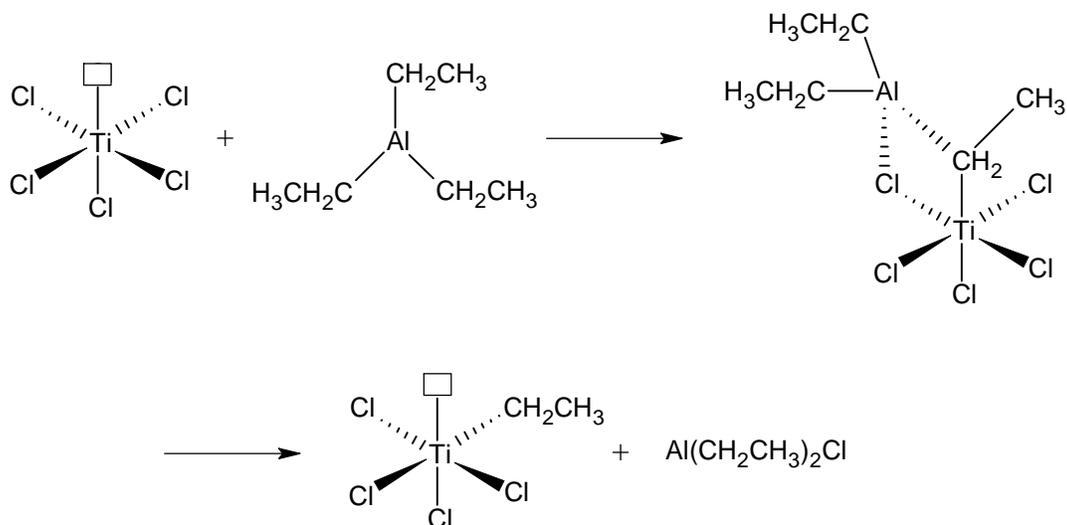


Figura 2.6: Mecanismo de alquilação do α -TiCl₃, adaptado de VAN REENEN, 2000.

O processo descrito na Figura 2.6 ativa o catalisador para dar início à polimerização com uma molécula de α -olefina, que se coordena ao átomo de titânio através do orbital vazio, formando um complexo titânio-monômero, de acordo com a Figura 2.7. Esta reação pode ser considerada como a etapa de iniciação. Após a reação de iniciação, ocorrem consecutivas inserções de moléculas de monômero à cadeia polimérica, sempre na ligação Ti-C, exceto quando há algum erro de inserção. Nesta proposta de mecanismo, é necessário admitir que o monômero inserido troca de posição com a cadeia propagante para que seja formado o polímero isotático (MARQUES, 1993; VAN REENEN, 2000).

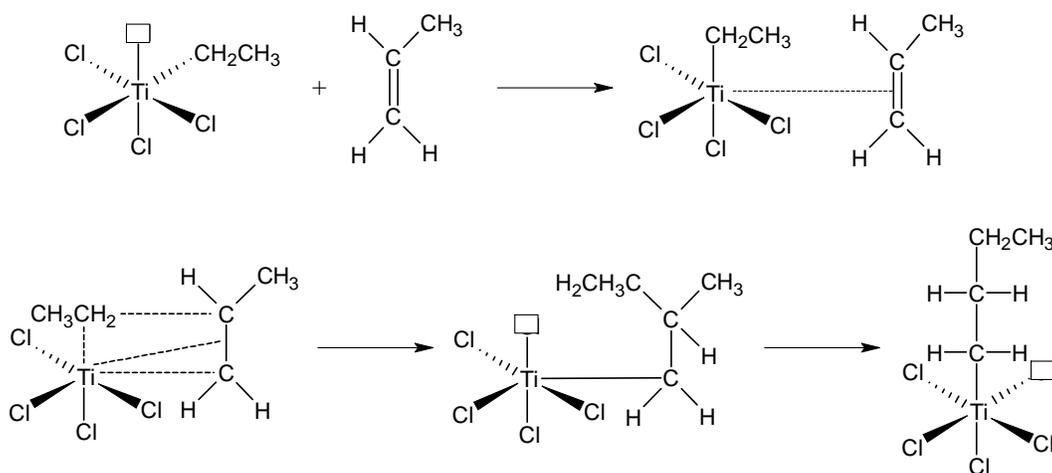


Figura 2.7: Mecanismo de inserção de monômero, adaptado de VAN REENEN, 2000.

2.2 Processos de Polimerização de α -Olefinas e Dienos

A escolha do tipo de processo a ser utilizado para polimerização influencia as características finais do polímero e determina sua aplicabilidade. Considerando fatores como natureza do solvente e temperatura do meio reacional, o polímero pode ser formado em diferentes estados: em solução, na forma de partículas sólidas suspensas numa fase inerte ou ainda na forma de partículas sólidas suspensas num leito fluidizado. A operação pode ser realizada em reator contínua ou em batelada. Por ser mais simples, a batelada é tipicamente mais usada em escala laboratorial, embora a totalidade dos processos industriais relevantes seja operado de forma contínua (BOOR, 1979).

Dependendo de diversos fatores relacionados à separação do material polimérico e à operação do processo, diferentes tecnologias podem ser empregadas para a produção de polímeros. Dentre essas, podem ser mencionados os processos em solução, em lama, em massa e em fase gasosa.

2.2.1 Processo em Solução

Neste tipo de processo o polímero formado se encontra dissolvido no meio reacional. O catalisador pode ou não estar dissolvido no meio. Em geral são usados solventes orgânicos para solubilizar o polímero, mas em alguns casos só isso não basta. Por isso a temperatura do meio também deve ser mantida elevada, geralmente entre 130 e 250°C. Os tempos de residência bem curtos (1-10 min) permitem uma rápida transição de *grades*, o que é bastante interessante do ponto de vista industrial.

O controle sobre a massa molar e a distribuição de massas molares e a facilidade de remoção do calor de reação (devido à viscosidade reduzida) são vantagens do processo em solução. No entanto, a viscosidade aumenta rapidamente com a concentração e o crescimento da cadeia polimérica, dificultando a obtenção de resinas de massa molar elevada. O alto consumo de energia para reciclar o solvente e a dispendiosa separação do polímero da solução fizeram este processo ser gradualmente substituído pelo processo em lama e em fase gasosa (BOOR, 1979; FISCH, 2004; SEVERN *et al.*, 2005).

2.2.2 Processo em Lama

O que caracteriza o processo em lama é o fato de que o monômero se encontra solubilizado no solvente, mas o polímero quando formado se separa do solvente que pode ser alifático, aromático ou o próprio monômero. Já o catalisador pode ser solúvel, coloidal ou heterogêneo (BOOR, 1979).

O excelente controle de temperatura é um dos maiores atrativos deste processo porque a capacidade de troca térmica é mais efetiva do que em processos em fase gasosa. A flexibilidade de operação dos reatores permite obter polímeros com diferentes propriedades e aplicações comerciais. A produtividade no processo em lama é alta e os tempos de residência são relativamente curtos (0.5-2h). Entretanto, apresenta como desvantagens a necessidade de reciclar o solvente, o que consome mais energia, e o inchamento do polímero com solvente, que reduz a taxa de polimerização (SEVERN *et al.*, 2005).

2.2.3 Processo em Massa

Semelhante ao processo em lama, exceto pela ausência de solvente, a fase líquida neste caso é o próprio monômero condensado, geralmente o propeno. O polímero formado é insolúvel no monômero e as partículas de catalisador encontram-se suspensas no meio reacional. Este processo é operado em torno de 30 bar, a fim de manter o gás condensado nas temperaturas usuais de polimerização (SILVA, 2006). Por não utilizar solvente, a tecnologia em massa elimina as etapas de recuperação do solvente e do produto. As taxas de polimerização, apesar da dificuldade de determinação, são tipicamente elevadas por causa da alta concentração de monômero no meio (FISCH, 2004).

As polimerizações de propeno conduzidas em massa em reatores de bancada são diferentes daquelas conduzidas em lama, principalmente quando são realizadas com a finalidade de levantar dados da taxa de reação para fins de avaliação de parâmetros cinéticos. Na polimerização em lama, a entrada de gás no reator é proporcional ao consumo de monômero, o que é uma medida indireta da taxa de reação e pode ser verificado através de medidores de fluxo mássico instalados em linha. Nas polimerizações em massa, o

monômero líquido mantém a pressão do reator quase inalterada durante toda a reação. Em função disso, a obtenção em linha de dados referentes à taxa de reação é extremamente difícil e, em alguns casos, economicamente inviável (MATOS *et al.*, 2002). Técnicas calorimétricas poderiam ser utilizadas para monitorar a reação em massa, mas o monitoramento calorimétrico de pequenos reatores é tecnicamente complexo por causa das inevitáveis perdas (ESPOSITO, 2010).

2.2.4 Processo em Fase Gasosa

Neste processo não há fase líquida predominante e as partículas poliméricas são mantidas suspensas em um leito fluidizado pelo monômero, por um gás inerte ou por agitação mecânica (leito agitado). Antes de iniciar a reação, quando ainda não há polímero para ser fluidizado, o leito consiste de um *grade* semelhante ao que será produzido. O reagente gasoso difunde através dos poros do catalisador até encontrar o centro ativo, onde ocorre a polimerização. O leito fluidizado é continuamente carregado com catalisador e o polímero é simultaneamente retirado. A eventual presença de solvente se deve à introdução da solução de catalisador em hidrocarboneto (SEVERN *et al.*, 2005).

A eficiência do processo de remoção do calor de reação depende muito da olefina polimerizada. Para polimerização de eteno, o calor é removido através do reciclo de gás e o eteno reciclado é resfriado antes de ser admitido no reator. No caso da polimerização de propeno, o monômero é alimentado na fase líquida e o calor de reação é usado para vaporizá-lo (BOOR, 1979).

Como o controle de temperatura é dificultado pelas elevadas taxas de reação, este processo não é comumente usado para investigar catalisadores Ziegler-Natta em reatores de bancada. Apesar da dificuldade em controlar a temperatura, os processos em fase gasosa são lucrativos, tecnologicamente flexíveis e permitem a utilização de uma larga variedade de catalisadores sólidos e catalisadores heterogêneos suportados. Contudo, a grande limitação deste processo diz respeito às α -olefinas que podem ser usadas. É possível polimerizar em fase gasosa de forma satisfatória apenas olefinas que possuam elevada pressão de vapor, como eteno e propeno. Já o 1-buteno, o 1-hexeno e o 4-metil-1-penteno

não podem ser polimerizados em fase gasosa de forma eficiente (KRENTSEL *et al.*, 1997). No laboratório, polimerizações em fase gasosa podem ser realizadas em reatores de leito fixo para estudos sobre a cinética e evolução morfológica de reação (SILVA *et al.*, 2005)

2.3 Copolimerização

A copolimerização de espécies químicas distintas permite a síntese de muitos produtos diferentes pela variação da natureza e das quantidades relativas dos monômeros utilizados. Os copolímeros possuem enorme aceitação comercial, por isso, a atividade de pesquisa nesta área é contínua, com o objetivo de encontrar combinações de unidades repetitivas com propriedades únicas. A produção de copolímeros oferece oportunidade de modificar as propriedades do homopolímero numa direção desejada através da introdução dos comonômeros apropriados.

As propriedades de uso final são aquelas que despertam o maior interesse na indústria de polímeros; portanto, a copolimerização é usada para alterar a cristalinidade, flexibilidade, transparência e brilho, temperaturas de transição térmica, dentre muitas outras propriedades. Dependendo da razão de reatividade do par monomérico, das condições de polimerização e do sistema catalítico utilizado, a distribuição do comonômero ao longo da cadeia pode variar de puramente aleatória a alternada, influenciando sobremaneira o conjunto final de propriedades associadas ao material (ODIAN, 2004).

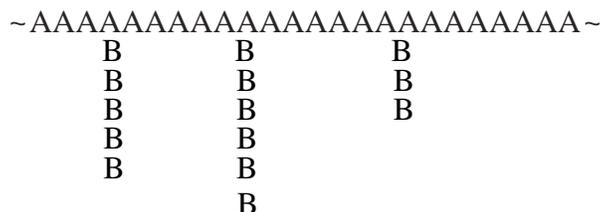
O copolímero alternado é aquele que apresenta as unidades monoméricas em quantidades equimolares e com distribuição regular:



O copolímero em bloco é aquele que apresenta longas sequências lineares de cada monômero ao longo da cadeia polimérica:



O que difere o copolímero em bloco do polímero enxertado ou grafitizado é que a cadeia principal do polímero e as ramificações apresentam composições diferentes. Além disso o material grafitizado é quase sempre produzido em várias etapas, sendo os ramos inseridos na cadeia após a formação da cadeia principal.



No copolímero aleatório os diferentes monômeros competem entre si pelo centro de propagação e, por isso, não é possível definir uma sequência regular de inserção:



Composição do Copolímero – Mayo-Lewis (1944)

A composição do material polimérico formado é diferente da composição de comonômero alimentada porque cada monômero apresenta uma reatividade distinta para a copolimerização. Assim, admitindo-se que a reatividade química da cadeia propagante depende apenas da identidade da unidade métrica presente na ponta da cadeia em crescimento (modelo último ou terminal ou de Mayo-Lewis) e independe da composição da cadeia que precede a última unidade é possível prever a composição do polímero formado.

Considerando o modelo terminal válido a reatividade da espécie propagante depende exclusivamente da unidade métrica presente no final da cadeia. Quando dois monômeros M_1 e M_2 são copolimerizados, existem quatro possíveis reações de propagação (BILLMEYER, 1984; ODIAN, 2004):



Na Equação (2.1), k_{pij} é a constante cinética para propagação da cadeia terminada no mero i com o monômero j . Se as reações de propagação são consideradas irreversíveis, a partir dos balanços de massa para as espécies envolvidas é possível chegar a (2.2), conhecida como equação de Mayo-Lewis:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])}
\tag{2.2}$$

onde os parâmetros r_1 e r_2 são as razões de reatividade dos monômeros M_1 e M_2 , definidas como:

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}}
\tag{2.3}$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}}
\tag{2.4}$$

A tendência para formação do copolímero alternado é observada para valores de r_i próximos de 0, já que nesse caso o monômero i é mais reativo com cadeias terminadas no mero j . Valores de r_i muito maiores que 1 indicam a formação de blocos é mais provável já que nesse caso o monômero i é mais reativo com as cadeias terminadas no mero i (ODIAN, 2004).

A razão de reatividade é influenciada por diferentes fatores, como a temperatura, a natureza e concentração do solvente, o tipo de processo, a natureza do sistema catalítico, o procedimento analítico usado para gerar os dados e o método de estimação utilizado. Os

valores determinados em diferentes processos restringem o uso das razões de reatividade apenas às condições experimentais nas quais foram determinadas (SILVA, 2006).

2.3.1 Eteno-Diolefinas

A copolimerização de α -olefinas e dienos pode ser usada para produzir polímeros altamente ramificados. A massa molar média e a densidade de ramificação aumentam linearmente com o tempo de polimerização. O índice de polidispersão apresenta o mesmo comportamento linear até um tempo limite, quando passa a crescer exponencialmente. Este evento mostra que a formação de gel é importante neste sistema e pode ser evitada limitando o tempo de residência no reator ou limitando a quantidade de dieno alimentada. Desta forma, para reatores industriais, é mais apropriado utilizar pequenos volumes de diolefinas para produzir polímeros altamente ramificados (NELE *et al*, 2003).

Grande parte dos copolímeros à base de eteno e dienos é produzida utilizando catalisadores metalocênicos. Os estudos destes materiais são direcionados principalmente à catálise da reação e à estrutura do polímero obtido e não à determinação de mudanças nas propriedades do copolímero em relação ao homopolímero. Os dienos não conjugados mais investigados com estes sistemas foram 1,3-butadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno (MOD), 1,7-octadieno e 1,9-decadieno. Geralmente, catalisadores homogêneos são mais efetivos do que os heterogêneos no que diz respeito à incorporação do comonômero ao eteno e à atividade do catalisador (MOGSTAD & WAYMOUTH, 1992; CHUNG *et al*, 1994; BERGEMANN *et al*, 1997; SERNETZ *et al*, 1997; KIM *et al*, 2001; NAGA & IMANISHI, 2002; MARQUES *et al*, 2004; TAKEUSHI *et al*, 2008).

Eteno foi copolimerizado com 1,7-octadieno usando o sistema catalítico dicloreto de dimetilsilil(n-terc-butilamida) tetrametilciclopentadienil titânio IV / MAO em tolueno. A atividade do catalisador aumentou com a adição de pequenas quantidades do dieno. Atingido um ponto máximo, a atividade diminuiu com altas concentrações iniciais de comonômero. Este comportamento pode ser explicado por efeitos difusionais do monômero. Quanto maior a quantidade de 1,7-octadieno alimentado ao reator, maior a produção de polímeros ramificados. As estruturas identificadas no material final são o 1,3-

cicloheptano e 1,5-ciclononano presentes na cadeia principal, sendo que o cicloalcano maior foi a estrutura dominante (53% dos anéis). Quando comparada a sistemas heterogêneos suportados em MgH_2 , a atividade pode ser até 10^6 vezes superior (MARQUES & COUTINHO, 1995; SARZOTTI *et al*, 2005).

2.3.2 Propeno-Diolefinas

Em relação aos comonômeros utilizados juntamente com o propeno nas copolimerizações, o eteno ocupa um lugar de destaque. O emprego do eteno como comonômero aparece como uma prática consolidada, tanto no meio acadêmico como nas indústrias que utilizam catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos para sintetizar uma ampla categoria de materiais poliméricos. Apesar da enorme aplicabilidade do eteno para estes fins, outros comonômeros, como o 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno, também podem ser utilizados para obter resinas com propriedades especiais, visando um grande número de aplicações distintas (CHU, 1998; ARNOLD *et al*, 2002; SILVA, 2006).

Poucos são os trabalhos publicados na literatura que analisam a síntese de copolímeros a base de propeno e 1,5-hexadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno. Além disso, uma grande parte dos estudos realizados sobre copolímeros de propeno / dieno está relacionada a aspectos inerentes à catálise e à estrutura do material produzido com sistemas metalocênicos. Os copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno polimerizam principalmente via ciclização do dieno, formando anéis na cadeia principal. Já os copolímeros de propeno / 1,9-decadieno possuem predominantemente em sua estrutura cadeias laterais com duplas ligações pendentes e pontos de reticulação devido à alta reatividade destas insaturações. Utilizando o 1,7-octadieno como comonômero, a presença de ciclos na cadeia principal ou a formação de gel é muito dependente do sistema catalítico aplicado para a síntese do polímero (NAGA *et al*, 1999; PAAVOLA *et al*, 2004; TYNYS *et al*, 2007).

Vários dienos como isopreno, 2-metil-1,4-pentadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, MOD, 1,9-decadieno e os já mencionados 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno foram copolimerizados com propeno e eteno, usando sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos. Para os copolímeros de propeno, o conteúdo de dieno incorporado foi superior nos materiais

sintetizados com catalisadores TiCl_3 do tipo Solvay, enquanto que a atividade se mostrou bem inferior (LEE *et al*, 1997).

Copolímeros aleatórios de propeno são extensamente utilizados no mercado de embalagens como filme. Na maioria das vezes os filmes poliméricos têm que ser impressos e metalizados, com a finalidade de conservar o alimento por mais tempo e de melhorar as características estéticas do produto final. Por apresentarem baixa tensão superficial, estes copolímeros têm que ser submetidos a tratamentos químicos, que consistem na criação de grupos oxidados sobre a superfície do filme, aumentando a tensão superficial e melhorando a compatibilidade entre a superfície polimérica e a camada de aditivo aplicado (geralmente, tintas e metais). Neste cenário, os copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno apresentam-se como materiais de elevado interesse potencial, principalmente porque durante o tratamento com radiação ultravioleta não sofrem variações estruturais comuns aos copolímeros de propeno / eteno, podendo ser aplicados na fabricação de dispositivos médicos. Adicionalmente, a inclusão do 1,5-hexadieno e do 1,7-octadieno na cadeia polimérica favorece a diminuição das temperaturas de fusão e de selagem do filme polimérico (AUSTIN & ETHELTON, 1992).

A despeito disso, não parece existir *grades* comerciais de copolímeros de propeno com dienos, reforçando o aspecto discutido anteriormente sobre produção industrial desses materiais.

2.4 Modelagem Matemática dos Sistemas Olefinas-Diolefinas

Um bom modelo de um processo de polimerização deve descrever propriedades físicas e termodinâmicas, equilíbrio de fases e a cinética da reação sendo vital para explorar mudanças nas condições de operação e da planta. A metodologia para o desenvolvimento de um modelo com tais características compreende a seleção de parâmetros das propriedades físicas e do modelo termodinâmico, caracterização apropriada do catalisador e das propriedades do polímero, além de correta descrição da cinética tradicional de polimerização Ziegler-Natta para múltiplos sítios (LUO, *et al*, 2009).

Grande parte dos esforços relacionados à modelagem de polimerizações de olefinas com catalisadores suportados está associada à descrição dos fenômenos que ocorrem na partícula de catalisador em mesoescala (interações entre partículas, morfologia da partícula, etc.) e microescala (mecanismo cinético, natureza dos sítios ativos, mecanismos de difusão de monômero no polímero, cristalização das moléculas de polímero, etc.) que, de certa maneira, governam o processo de polimerização. Os modelos que descrevem as polimerizações heterogêneas usualmente predizem tanto as propriedades do polímero como a morfologia de partícula (McKENNA & SOARES, 2001).

Os modelos de propriedades do polímero são comumente empregados com o objetivo de prever as propriedades finais do material polimérico formado ao longo da polimerização. Durante mais de duas décadas, a descrição das largas distribuições de massa molares obtidas nesses sistemas foi o tema principal da maioria dos estudos de modelagem de polimerizações de olefinas. Os polímeros resultantes de polimerizações com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneo normalmente apresentam largas distribuições de massas molares, não sendo incomum haver polímeros com índices de polidispersão na faixa de 4-30 (MATOS *et al*, 2001; XINGGAO, 2007; LUO, *et al*, 2009).

Sabe-se hoje que as longas distribuições de massa molares resultam principalmente da existência de vários sítios catalíticos distintos, com diferentes propriedades cinéticas. Portanto, a modelagem cinética detalhada desses processos requer a determinação de um conjunto extremamente grande de parâmetros, como discutido na literatura (MATOS *et al*, 2001; 2002; 2007).

2.5 Considerações Finais

O que a literatura aberta apresenta atualmente sobre copolimerização de α -olefinas e dienos se refere, preferencialmente, a estudos de polímeros produzidos por catálise metalocênica (MOGSTAD & WAYMOUTH, 1992; CHUNG *et al*, 1994; MARQUES & COUTINHO, 1995; BERGEMANN *et al*, 1997; SERNETZ *et al*, 1997; NAGA *et al*, 1999; KIM *et al*, 2001; NAGA & IMANISHI, 2002; PAAVOLA *et al*, 2004; MARQUES *et al*, 2004; SARZOTTI *et al*, 2005; TYNYS *et al*, 2007 TAKEUSHI *et al*, 2008). Ainda assim,

as propriedades finais destes materiais foram amplamente discutidas, mas não foram modeladas. Além disso, não há estudos que reportem o uso eficiente de catalisadores Ziegler-Natta para produção de copolímeros de eteno e propeno com dienos, sendo possível dizer que esse processo é visto com certo ceticismo, por causa da redução de atividade do sistema catalítico. Portanto há demanda de conhecimento nesta área para desenvolver de forma lucrativa materiais com propriedades diferenciadas.

CAPÍTULO 3

Experimental

3.1 *Objetivo*

Com o propósito de avaliar o efeito que o conteúdo de diferentes dienos exerce sobre as propriedades do polietileno e do polipropileno, foram realizadas copolimerizações em lama e em massa utilizando catalisador Ziegler-Natta de quarta geração suportado em $MgCl_2$. Neste capítulo é feita uma descrição do procedimento experimental e dos métodos analíticos utilizados em cada uma das etapas do estudo da copolimerização de eteno e propeno com 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno realizadas no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do PEQ/COPPE/UFRJ.

3.2 *Reagentes e Materiais Utilizados*

É feita, a seguir, a descrição dos reagentes utilizados nas sínteses dos polímeros e nas análises de caracterização. Os reagentes, com exceção do ciclohexano e do xileno, foram utilizados mediante tratamento prévio descrito adiante. Os materiais necessários à purificação também são listados a seguir.

3.2.1 **Reagentes**

- Acetona PA, fornecida pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,5% de pureza – usada como recebida na limpeza dos materiais e equipamentos;
- Etanol comercial, fornecido pela Coperalcool (Guarulhos, Brasil) com 92,8% de pureza – usado como recebido na filtração para lavagem dos polímeros obtidos;
- Isododecano grau polimerização após purificação, foi doado pela Suzano Petroquímica (Bahia, Brasil) – foi utilizado como diluente;

- Trietil alumínio (TEA) 15% p/p em hexano, fornecido pela Albemarle (Texas, USA) – foi utilizado como recebido como co-catalisador;
- Ciclohexil dimetóxi-metil-silano (DMMCHS), fornecido pela Degussa Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil) com 99,5% de pureza – utilizado como recebido como doador de elétrons externo;
- 1,5-Hexadieno, fornecido pela Acros Organics (Geel, Bélgica) com 98,5% de pureza – utilizado como comonômero nas reações de copolimerização de eteno e propeno após purificação;
- 1,7-Octadieno, fornecido pela Merck S.A. (Rio de Janeiro, Brasil) com 98% de pureza – utilizado como comonômero nas reações de copolimerização de eteno e propeno após purificação;
- 1-Hexeno, fornecido pela Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil) com 99,8% de pureza – utilizado como comonômero nas reações de copolimerização de propeno;
- Catalisador Ziegler-Natta composto por cristais de $TiCl_4$ (com 1% de Ti em base mássica) suportado em $MgCl_2$ contendo ftalato de di-isobutila (DIPB) como doador interno mantido em suspensão de óleo mineral. A composição detalhada do sistema catalítico não pode ser apresentada por razões proprietárias;
- Eteno comercial, fornecido pela Linde Gas Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,5% de pureza – monômero usado nas reações de homopolimerização e copolimerização em lama após purificação;
- Propeno comercial, fornecido pela Linde Gas Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,5% de pureza – monômero usado nas reações de homopolimerização e copolimerização em lama e em massa após purificação;
- Hidrogênio, fornecido pela White Martins (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,5% de pureza, utilizado como recebido nas reações em massa.
- Nitrogênio comercial, fornecido pela Linde Gás Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,9% de pureza – utilizado como recebido para manter a atmosfera da câmara seca inerte durante o procedimento de manipulação do catalisador e do doador de elétrons;

- Nitrogênio AP, fornecido pela Linde Gas Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,999% de pureza – utilizado como recebido na purificação dos reagentes líquidos e para manter a atmosfera do reator inerte durante sua preparação para polimerização;
- Nitrogênio líquido, fornecido pela Air Liquide (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado como recebido para condensar os gases no reator e realizar a filtração a vácuo;
- Xileno, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99,8% de pureza – usado como recebido para extrair a fração cristalina dos polímeros sintetizados;
- Ciclohexano, fornecido pela Vetec Química Fina (São Paulo, Brasil) com 99% de pureza – usado como recebido como solvente da picnometria;
- 1,1,2,2-Tetracloro etano (TCE) deuterado, fornecido pela Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (California, USA) com pureza mínima de 99.5% – usado como recebido na preparação de amostras do polímero para análise de RMN-¹³C.

3.2.2 Materiais

- Picnômetro de vidro de 50 mL, fornecido pela Roni Alzi Vidros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado na caracterização por picnometria do material sintetizado nas polimerizações;
- Proveta de vidro de 5 mL, fornecida pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizada para medir a densidade volumétrica dos polímeros;
- Balão de fundo redondo de três vias de 1 L, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado no teste de extraíveis em xileno e para armazenar reagentes livre de umidade;
- Condensador de bolas, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado no teste de extraíveis em xileno;
- Extrator Soxhlet de 150 mL, fornecido pela Elzividros (Rio de Janeiro, Brasil) – utilizado no teste de extraíveis em xileno;
- Peneira molecular 4A, 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 e do doador de elétrons externo.

3.2.3 Tratamentos de Purificação

Todos os gases foram armazenados em cilindros individuais e cada gás passava individualmente por duas colunas de purificação em série, sendo uma composta por zeólitas (para retirar a umidade) e a outra contendo catalisador de cobre (para retirar impurezas como o oxigênio). Os reagentes líquidos, com exceção do ciclohexano e xileno, foram secos com peneira molecular sob fluxo de nitrogênio durante duas horas e mantidos em balão vedado sob atmosfera inerte.

3.3 Unidade Experimental

O sistema laboratorial foi utilizado com a finalidade de obter os dados cinéticos necessários nas etapas de modelagem das reações de copolimerização de eteno / 1,5-hexadieno, eteno / 1,7-octadieno, propeno / 1-hexeno, propeno / 1,5-hexadieno e propeno / 1,7-octadieno.

As reações de polimerização foram conduzidas no sistema apresentado na Figura 3.1, composto basicamente das partes descritas a seguir:

1. Sistema de armazenamento e purificação de gases;
2. Módulo PARR 4842 (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. Medidor de fluxo mássico Brooks 5860S (Brooks Instruments, Pensylvania, USA), utilizado para contabilizar a massa de gás alimentado ao reator;
6. Microcomputador para aquisição dos sinais de vazão de alimentação dos gases. O microcomputador possui sistema operacional Windows[®] 98, sendo dotado de um processador Pentium MMX[®] 233MHz e equipado com placa de aquisição de dados;
7. Reator PARR 4562, confeccionado em aço 316 com capacidade de 450 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 solenóide 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.

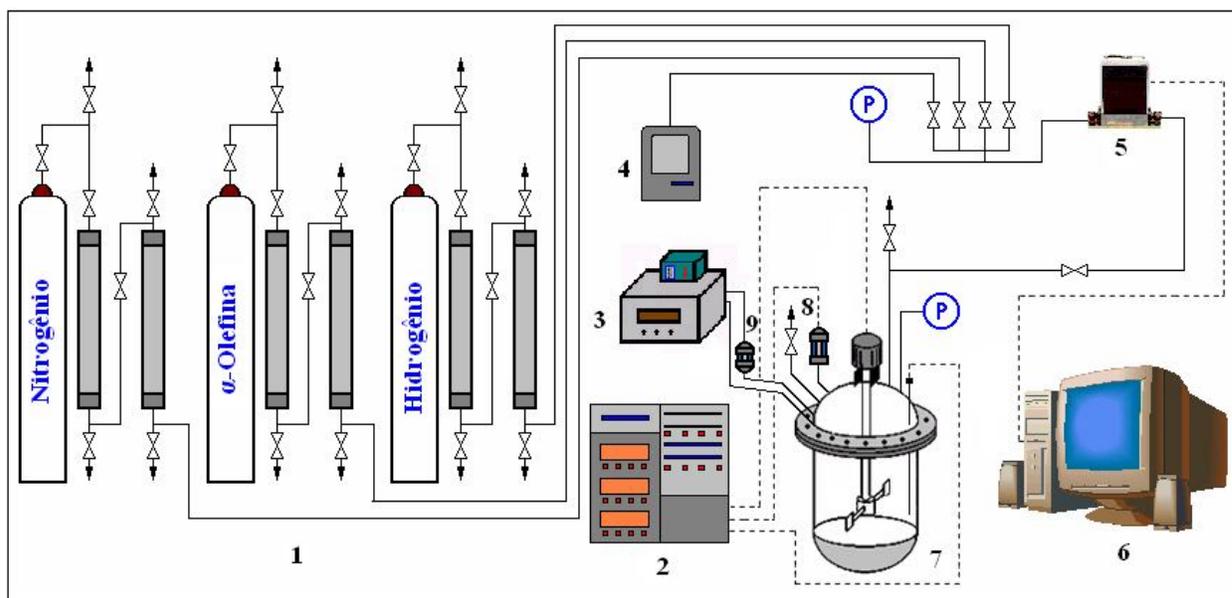


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental, adaptado de SILVA, 2006.

3.3.1 Outros Equipamentos

Os seguintes equipamentos também fazem parte da unidade experimental:

- Balança analítica (BEL Equipamentos Analíticos LTDA, São Paulo, Brasil) com quatro casas decimais de precisão – usada para pesar amostras;
- Bomba de vácuo modelo Q355D2 (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – usada para filtração dos polímeros obtidos;
- Botijão Criogênico NITROVET BN 20 (Nitrovet Borella, São Paulo, Brasil) com capacidade volumétrica de 20 L, utilizado para armazenamento de nitrogênio líquido;
- Câmara Seca IT (Innovative Technology, Inc., Massachusetts, USA) – utilizada para manipulação de catalisadores e cocatalisadores em atmosfera inerte de nitrogênio;
- Estufa de aquecimento modelo Q-317B (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – utilizada para secagem de vidrarias utilizadas na manipulação de reagentes;
- Estufa de aquecimento com recirculação de ar modelo Q-314 (QUIMIS, São Paulo, Brasil) – utilizada para secagem de amostras;
- Microscópio óptico modelo SZH10 (Stereo Olympus, Japão) – usado na micrografia do material sintetizado;
- Placa de agitação modelo C-MAG HS7 (IKA, Alemanha) – utilizada no teste de extraíveis em xileno e para homogeneizar a solução de catalisador.

3.3.2 Aquisição de Dados

A vazão de alimentação de gases é acompanhada em linha através de um microcomputador equipado com sistema de aquisição de dados e com uma placa ICPDAS PCI-1002H ADC. O *software* LMSCP Flow Meter 1.0 (SOARES & PINTO, 2007) é utilizado para aquisição de dados. A Figura 3.2 mostra a tela principal de aquisição de dados.

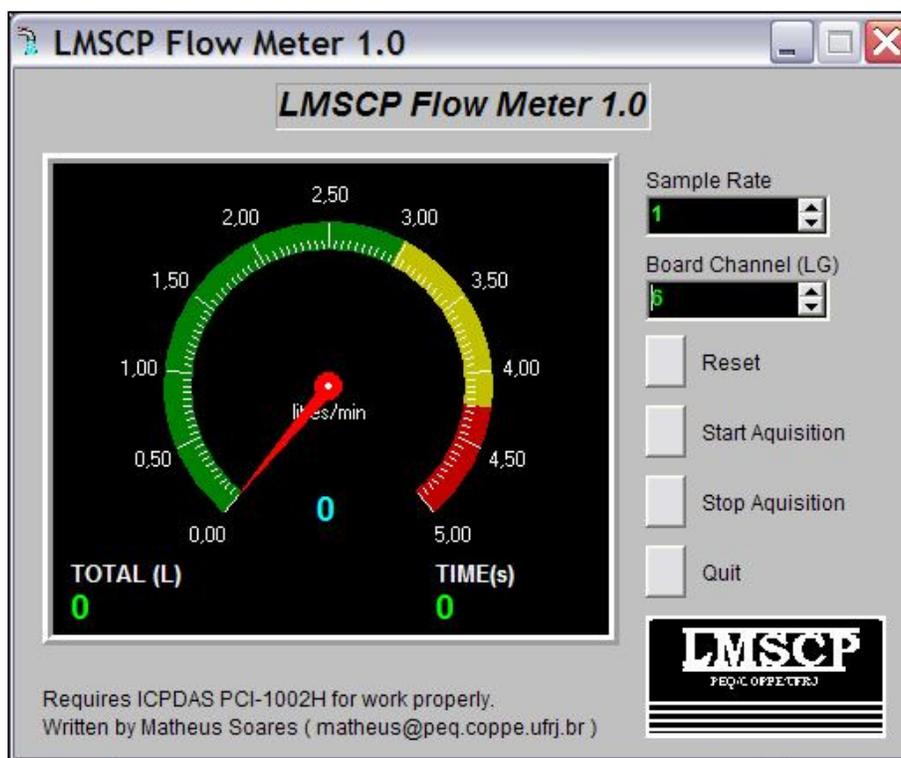


Figura 3.2: Software de aquisição de dados.

3.4 Reações de Polimerização

As reações foram conduzidas a 70°C no reator PARR 4562 durante 1 hora. O aquecimento do meio reacional foi feito através de uma manta externa acoplada ao reator. Durante as polimerizações, o sistema reacional foi mantido sob agitação de 400 RPM através de um agitador equipado com um impelidor do tipo turbina. O medidor de fluxo mássico Brooks 5860S foi instalado na linha de alimentação de gases e a quantidade de eteno ou propeno adicionada ao reator foi monitorada através de um sistema de aquisição de dados constituído por um microcomputador equipado com placa de aquisição PCI-1002H e *software* LMSCP Flow Meter 1.0 (SOARES & PINTO, 2007).

Antes de iniciar a adição dos reagentes, o reator era aquecido a 200°C e resfriado com nitrogênio AP para eliminar contaminantes do sistema. 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.

Para o processo em lama, após a inertização do reator, eram adicionados, nesta ordem, o isododecano, o trietil alumínio (TEA), o comonômero (no caso da copolimerização) e a suspensão de catalisador ($\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$). Em seguida era iniciada a alimentação de monômero sob 7 bar de pressão manométrica. O sistema catalítico utilizado nesta dissertação já se encontrava pré-polimerizado em propeno, ainda assim foi realizada uma etapa de pré-polimerização forçada uma vez que todos os reagentes, inicialmente à temperatura ambiente, eram aquecidos durante 5 minutos até atingir a temperatura de reação de 70°C .

No processo em massa, o reator era inertizado e alimentado com o cocatalisador TEA. Posteriormente, para o caso da copolimerização, o comonômero era adicionado, seguido do doador de elétrons externo ciclohexil dimetóxi-metil-silano (DMMCHS). O reator era então resfriado com nitrogênio líquido até atingir a temperatura de -100°C , para iniciar o carregamento do monômero condensado. Após a condensação do propeno e ainda sob baixa temperatura, eram adicionadas a suspensão de catalisador e o hidrogênio. O mesmo procedimento do processo em lama de aquecimento do reator após a adição de todos os reagentes foi repetido, se estabelecendo, desta forma, uma etapa de pré-polimerização forçada.

Os polímeros obtidos em ambos os processos eram lavados com etanol e filtrados sob vácuo. O álcool remanescente era evaporado em estufa com recirculação de ar a 50°C durante 24 horas.

Na Tabela 3.1, estão resumidas as condições experimentais utilizadas nas reações de polimerização. Nas reações de copolimerização, o conteúdo de comonômero variou de 0 a 100 %. Os conteúdos do cocatalisador e do catalisador foram especificados de forma que a razão alumínio / titânio estivesse entre 170 e 1315.

Tabela 3.1: Condições utilizadas nas polimerizações.

Comonômero (mol/L)	Razão Al/Ti (mol/mol)	Hidrogênio (bar)	DMMCHS (mol/L)	T_R (°C)	t_{pol} (min)	A_M (RPM)
0-1,68	170-1315	0-4	0-0,005	70	60	400

Na Tabela 3.1, os comonômeros usados foram 1-hexeno, 1,5-hexadieno ou 1,7-octadieno. DMMCHS é o doador de elétrons externo, T_R é a temperatura de reação, t_{pol} é o tempo de polimerização e A_M é a agitação do meio reacional.

3.5 Técnicas de Caracterização

São descritos a seguir os métodos analíticos usados para caracterizar as resinas poliméricas obtidas em laboratório.

3.5.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de DSC pode ser utilizada para determinar as transições térmicas de materiais poliméricos e as mudanças de capacidade calorífica de uma amostra em função da temperatura. Os resultados são obtidos por intermédio da medida do fluxo de calor necessário para manter uma temperatura diferencial nula entre um material inerte usado como referência e a amostra polimérica (ODIAN, 2004).

O ponto de fusão de um polímero corresponde a uma mudança de estado, do sólido para o líquido, dando origem a um pico endotérmico na curva de DSC. Dentre as diversas mudanças físicas, a temperatura de fusão (T_m) é uma das mais importantes, pois é capaz de fornecer informações sobre a cristalinidade e a estrutura interna do polímero.

Para realização da análise eram pesados aproximadamente 10 mg do polímero em uma cápsula. Em seguida, este conjunto era prensado para selagem da cápsula. Para determinação da T_m foi utilizado um calorímetro DSC7 (Perkin Elmer, California, USA) com aquecimento de -20°C até 200°C sob taxa $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A primeira rampa de aquecimento e resfriamento era descartada, para eliminar a história térmica do polímero. Os dados analisados foram aqueles referentes à segunda rampa de aquecimento e resfriamento, sendo aplicada uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.5.2 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono (RMN-¹³C)

A ressonância magnética nuclear é um método de alta resolução usado para observar a estrutura das cadeias poliméricas, tanto em solução como no estado sólido. A técnica consiste em observar as frequências de ressonância entre a variação imposta a um campo magnético externo e a frequência natural de vibração dos núcleos atômicos. Os picos no espectro de RMN são muito sensíveis à estrutura, conformação da molécula e às interações intermoleculares, uma vez que as frequências naturais de vibração dos núcleos atômicos dependem da estrutura eletrônica das vizinhanças (BOVEY & MIRAU, 1996; TONELLI, 1989).

A amostra é submetida a um campo magnético e atinge um estado de excitação. Quando retoma o estado inicial, ela emite energia na região de radiofrequência, entre 4 e 900 MHz. A determinação dos valores das radiofrequências emitidas e da velocidade com que a amostra regressa ao estado inicial permite obter informação sobre sua a estrutura molecular. Em algumas situações, os resultados do RMN podem ser fundamentais para a escolha do modelo cinético a ser usado para descrever a composição do copolímero (BOVEY & MIRAU, 1996; TONELLI, 1989).

Os polímeros foram solubilizados em 1,1,2,2-tetracloro etano (TCE) e analisados em um equipamento VARIAN Mercury DX 300 (Varian Analytical Instruments, California, USA), operando a 74.5 MHz com intervalo de tempo de 1 s e pulso de 90°. As análises foram realizadas a 90°C.

3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra e consiste na medição da fração da energia absorvida por uma molécula orgânica e convertida em energia de vibração molecular. A técnica é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis de energia diferentes, chamados de níveis vibracionais. Tais frequências, com comprimentos de onda localizados entre 4000 e

400 cm^{-1} , dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. As frequências de ressonância observadas quando amostras são submetidas à incidência da luz infravermelha constituem uma espécie de impressão digital dos grupamentos químicos que a constituem (SILVERSTEIN *et al.*, 2005).

Para investigar as modificações causadas pela copolimerização, as amostras foram analisadas no espectrômetro Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific Inc., Massachusetts, USA) com detector MCT/B Smart Orbit, resolução 4 e 128 varreduras (64 varreduras de fundo).

3.5.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de GPC, também conhecida como cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), é muito usada para determinar a massa molar numérica média (M_n), a distribuição de massas molares (MWD) e o índice de polidispersão (PDI) dos polímeros. O equipamento que realiza esta análise é constituído por uma fase móvel (solvente capaz de solubilizar a amostra), uma bomba peristáltica, um sistema de injeção de amostra, colunas cromatográficas (fase estacionária), um detector e um sistema de aquisição de dados (PEIXOTO, 2007).

O recheio das colunas cromatográficas é constituído por partículas porosas de estrutura rígida ou semi-rígida. Devido à variedade de tamanhos moleculares em uma amostra típica de polímeros, é necessário que o recheio da coluna possua uma grande variedade de tamanhos de poros. Isto pode ser alcançado, utilizando-se várias colunas dispostas em série e com tamanhos de poros variados (PEIXOTO, 2007).

A técnica consiste na separação dos componentes de uma mistura complexa. A solução polimérica é injetada nas colunas cromatográficas, onde as moléculas pequenas são capazes de percorrer o interior dos menores poros do recheio, sendo eluídas pela fase móvel em maior tempo. Já moléculas com tamanhos maiores do que o tamanho característico dos poros do recheio da coluna não conseguem penetrar nem difundir no interior desses poros, sendo mantidas fora do recheio. Assim, essas moléculas não são retidas pelos poros,

apresentando menor tempo de retenção na coluna. Esta separação ocorre de acordo com o tamanho efetivo na solução, chamado de volume hidrodinâmico, e depende da temperatura e do solvente utilizado como fase móvel (SILVA, 2006).

Para a construção da curva de calibração (massa molar x tempo de eluição), utilizam-se padrões de polímeros monodispersos de massas molares conhecidas. O polímero utilizado como padrão das análises desta dissertação foi o poli(estireno), com massas molares conhecidas entre 5.10^3 e 1.10^7 Da.

A massa molar numérica média e o índice de polidispersão das resinas foram determinados em um cromatógrafo Waters modelo 150C. As amostras foram solubilizadas em 1,2,4-triclorobenzeno grau HPLC a 160°C. Após 1 hora foram filtradas e injetadas em três colunas Waters Styragel HT-6E com vazão de 1 mL/min, equipado com um detector refratométrico. Todas as análises foram conduzidas a 140°C.

3.5.5 Medidas de Densidade

Além de ser uma das propriedades finais de interesse avaliadas nesse trabalho, conhecer a densidade é uma forma de caracterização indireta da qualidade do polímero já que, através do comportamento da densidade, é possível observar se houve ou não incorporação dos comonômeros.

3.5.5.1 Picnometria

Em todas as análises foi utilizado um picnômetro de vidro (Roni Alzi vidros) de 50 mL. O solvente selecionado para análise foi ciclohexano, por ser menos denso que o material produzido. Para calibração do picnômetro, o solvente foi colocado em um bécher até que sua temperatura se mantivesse constante. O picnômetro era preenchido cuidadosamente com o solvente, evitando-se a formação de bolhas. A temperatura do solvente era sempre anotada. Em seguida, o picnômetro era tampado, para que o excesso de solvente escorresse pelo capilar. A parte externa era seca com papel poroso e o conjunto picnômetro e solvente era pesado. Para medir a variação de massa, o solvente era

descartado. O picnômetro era seco e pesado novamente. A amostra era colocada no interior do picnômetro e o conjunto era pesado. O picnômetro era preenchido com o solvente do bécher lentamente para evitar a formação de bolhas. Para finalizar, o conjunto picnômetro, amostra e solvente era pesado.

Todas as pesagens foram realizadas pelo menos três vezes. Admitindo-se que a densidade do solvente é conhecida como uma função da temperatura da análise, a densidade real do material pode ser calculada com a Equação (3.1) (PEIXOTO, 2007).

$$d_a = \frac{d_s(m_3 - m_2)}{m_1 - m_2 + m_3 - m_4}, \quad (3.1)$$

onde m_1 é a massa do picnômetro com solvente, m_2 é a massa do picnômetro seco, m_3 é a massa do picnômetro com amostra, m_4 é a massa do picnômetro com amostra e o solvente, d_a é a densidade da amostra e d_s a densidade do solvente.

3.5.5.2 Densidade *Bulk*

Também conhecida como densidade volumétrica aparente, a densidade *bulk* é uma medida muito utilizada na indústria de polímeros para diferenciar os *grades*. Essa propriedade é calculada para partículas sólidas através da divisão da massa pela unidade de volume do recipiente onde o polímero é empacotado. A densidade *bulk* não é uma propriedade intrínseca do material e depende da aeração, da forma e morfologia da partícula e da vibração de empacotamento (PERRY & GREEN, 1999).

A técnica consiste na colocação de uma amostra dentro de um recipiente de volume conhecido, como uma proveta graduada. A amostra pode ou não ser macerada no interior proveta. Para os testes presentes nesta dissertação, todos os polímeros foram empacotados manualmente.

A massa de polímero pesada era dividida pelo volume da proveta e a densidade *bulk* calculada segundo a Equação (3.2).

$$d_b = \frac{m_2 - m_1}{V}, \quad (3.2)$$

onde d_b é a densidade bulk, m_1 é a massa da proveta, m_2 é a massa do conjunto constituído pela amostra de polímero e a proveta e V é o volume da proveta.

3.5.6 Extraíveis em Xileno (ES)

A análise de ES fornece informações sobre os teores de solúveis das amostras, que podem ser tomados como medidas indiretas da estrutura molecular do polímero. A fração solúvel corresponde à parte predominantemente amorfa do polímero, enquanto que o percentual de sobrenadante representa a fração cristalina. A análise de extraíveis em xileno é uma evidência experimental do aumento da desorganização das cadeias poliméricas provocado pela incorporação do comonômero.

As amostras de polímero sintetizadas foram acondicionadas em cartuchos de papel de filtro contendo aproximadamente 1 g de material. A unidade usada para conduzir a extração contínua consistia em uma balão de vidro com fundo redondo de 1L, extrator Soxhlet, condensador de bolas e uma manta de aquecimento. Os cartuchos foram colocados no extrator e mantidos sob refluxo de xileno durante 90 minutos. Após o resfriamento do sistema, os cartuchos foram secos em estufa de circulação a temperatura de 60°C até peso constante. A massa de polímero restante no cartucho foi pesada para posterior comparação.

3.5.7 Micrografia e PSDA

A determinação das distribuições de tamanhos de partícula das amostras foi realizada com auxílio do programa computacional PSDA 1.0 (SOARES & PINTO, 2006), desenvolvido no LMSCP/PEQ/COPPE, utilizando micrografias obtidas no estereomicroscópio binocular Nikon SMZ800 com uma câmera digital Nikon Coolpix 995 acoplada. Para uma análise satisfatória foram selecionadas pelo menos 300 partículas das imagens obtidas por microscopia óptica. Estudos anteriores indicaram que esse número de

partículas é suficiente para proporcionar boa precisão da avaliação da distribuição de tamanhos de partícula (PEIXOTO, 2007).

3.5.8 Análise Termodinâmico-Mecânica (DMTA)

O estudo das propriedades viscoelásticas dos polímeros em função da temperatura foi feito com auxílio de análises termodinâmico-mecânicas. O teste consiste na flexão do corpo de prova submetido à oscilação, normalmente senoidal, de baixa amplitude. A deformação sofrida pela variação da frequência de oscilação ou a tensão resultante da mudança de temperatura são medidas. Deste modo, é possível avaliar a variação do módulo de elasticidade de um polímero. Os valores do módulo de elasticidade (E'), módulo de amortecimento (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) são úteis para a avaliação da flexibilidade de materiais. Por exemplo, o módulo de elasticidade está relacionado diretamente com a rigidez do material, enquanto o fator de amortecimento está relacionado com a resistência ao impacto (SANTOS, 2006).

As amostras foram preparadas de acordo com as normas exigidas pelo fabricante do equipamento Rheometric Scientific MKIII (Rheometric Scientific Ltda., Surrey, England) na frequência de 1 Hz. As dimensões dos corpos de prova utilizados nestes ensaios foram de 3 x 1 x 0,3 cm³ e a faixa de temperatura analisada de -30°C a 110°C.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 *Estudo Preliminar*

Com a finalidade de definir a razão alumínio / titânio (Al/Ti) a ser utilizada nas polimerizações em lama, testes preliminares foram realizados tomando como variável a quantidade de cocatalisador adicionada ao reator, conforme mostrado na Tabela 4.1 e na Figura 4.1. O procedimento seguido para as reações deste estudo inicial foi o mesmo utilizado nas polimerizações que se seguiram.

Tanto nas homopolimerizações de propeno e eteno, como na copolimerização de propeno e 1,5-hexadieno, o sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{TEA}$ apresentou maior atividade na razão Al/Ti de 706. O comportamento da curva de atividade nos três testes possui ponto ótimo coincidente. O cocatalisador é extremamente reativo e uma de suas funções, além da remoção de impurezas do sistema, é a ativação dos sítios catalíticos através da alquilação do metal de transição (BOOR, 1979). Quando a razão Al/Ti é muito baixa, o sistema pode não ser totalmente purificado, resultando na baixa atividade do catalisador. Em razões mais altas, mais sítios são ativados e as taxas iniciais de reação se elevam, promovendo um aumento da temperatura no centro do catalisador e a destruição do catalisador, o que resulta em uma atividade mais baixa. Além disso, as altas concentrações de cocatalisador podem resultar na sobre-alquilação do catalisador, causando a desativação do sistema catalítico. Esse resultado é muito importante do ponto de vista prático, pois sugere que a razão Al/Ti ótima depende pouco da composição do sistema, facilitando a implementação industrial (MONJI *et al*, 2009).

4.2 *Homopolimerização de Propeno*

Um teste de sorção de propeno em isododecano, utilizando condições de temperatura, pressão e agitação do meio semelhantes às das reações de polimerização, foi realizado com a finalidade de conhecer o perfil de consumo do gás. Na Figura 4.2, são observadas

oscilações na curva do consumo de monômero na homopolimerização. Estas oscilações se devem à incapacidade de remoção do calor de reação pelo sistema de controle de temperatura composto por um termopar, uma válvula solenóide, uma serpentina interna e um controlador, é ineficiente para remoção do calor de reação; assim, a temperatura do meio reacional não se mantém absolutamente constante. Os picos de consumo de gás ocorrem porque o controle de temperatura não é totalmente eficaz. Quando a temperatura do reator aumenta, desorvendo parcialmente o propeno solubilizado no diluente, a pressão do reator se eleva e diminui a diferença de pressão entre o reator e a linha de alimentação; logo, o fluxo de gás para o interior do reator é reduzido. Como consequência, a temperatura volta a cair, possibilitando que o sistema de controle atue eficientemente e ocorra o aumento do fluxo de gás. Devido à alta frequência das oscilações, a medida de atividade não é perturbada pelas flutuações de vazão.

Tabela 4.1: Plano experimental das polimerizações de propeno e eteno em lama do estudo preliminar.

Experimento	Monômero	Hexadieno alimentado (mol/L)	Razão Al/Ti (mol/mol)	Atividade (Kg_{POL}/gTi/h)
T1	Propeno	0	353	3,8
T2	Propeno	0	706	48,6
T3	Propeno	0	884	12,5
T4	Propeno	0	1059	6,5
T5	Propeno	1,68	353	0,6
T6	Propeno	1,68	706	4,5
T7	Propeno	1,68	884	1,2
T8	Propeno	1,68	1059	0,9
T9	Eteno	0	353	2,7
T10	Eteno	0	706	29,3
T11	Eteno	0	884	12,0
T12	Eteno	0	1059	5,1

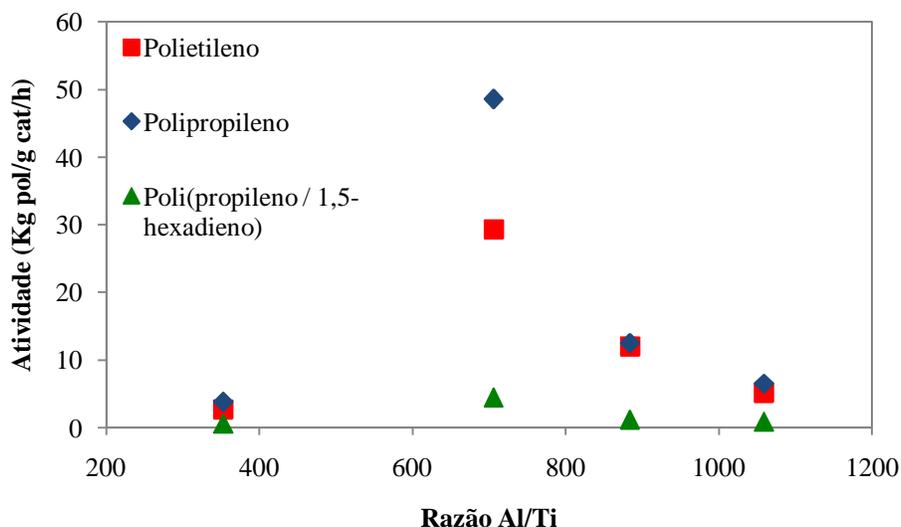


Figura 4.1: Reações de polimerização do estudo preliminar.

A solução para o problema do controle de temperatura foi aumentar a capacidade térmica do sistema, aumentando o volume de solvente de 100 mL para 150 mL. A curva da polimerização com os reagentes diluídos apresentou menor oscilação. É interessante notar também que o sistema catalítico utilizado nesta dissertação, quando diluído, apresentou ligeira queda de atividade. Isso ocorre porque o aumento da transferência de calor no meio reacional promove a desativação de parte do catalisador. Mesmo assim, em nenhuma das situações, a atividade catalítica para o propeno foi marginal durante os 60 minutos de reação.

O alto consumo de monômero nos quatro minutos iniciais, tanto da polimerização quanto do teste de sorção, representa o enchimento do reator. Após este tempo, as pequenas oscilações no consumo de propeno durante o teste de sorção equivalem à adsorção/dessorção de gás no diluente, sendo que até o tempo de 200 segundos este efeito é mais notado porque o isododecano está distante do seu ponto de saturação. Ao final do teste de sorção, o consumo de gás é nulo, significando que o diluente atingiu sua saturação.

Na Figura 4.3 é possível observar que uma parte, cerca de 20%, do propeno computado como reagente nas homopolimerizações e copolimerizações se refere à saturação do diluente.

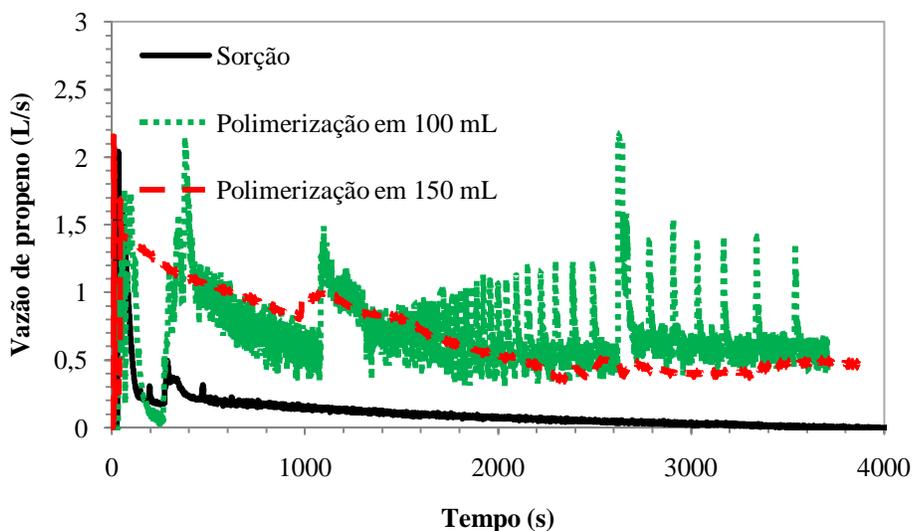


Figura 4.2: Perfil de consumo de propeno – Teste de sorção *versus* Homopolimerização

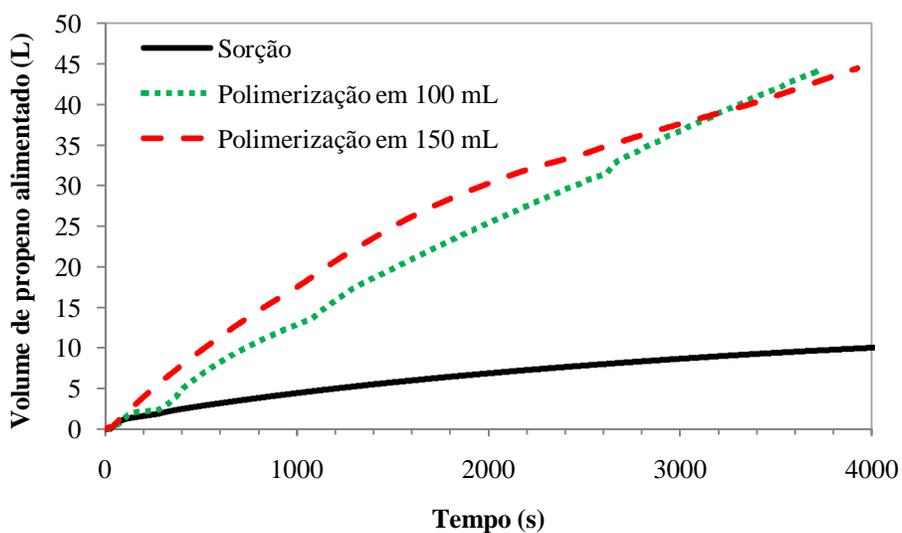


Figura 4.3: Volume de propeno alimentado – Teste de sorção *versus* Homopolimerização

A microestrutura do polipropileno produzido pelo catalisador $MgCl_2/TiCl_4$ analisado por RMN- ^{13}C é simples. Na Figura 4.4, os sinais referentes ao carbono metílico (B1), em torno de 21 ppm, apresentam estrutura ressonante devido à taticidade da cadeia polimérica. Os sinais dos carbonos A1 e A2 estão localizados em 27 ppm e 45 ppm,

respectivamente. A região do espectro que caracteriza o solvente TCE é 73,78 ppm (BRANDOLINI & HILLS, 2000; BUDAVARI *et al.*, 1989).

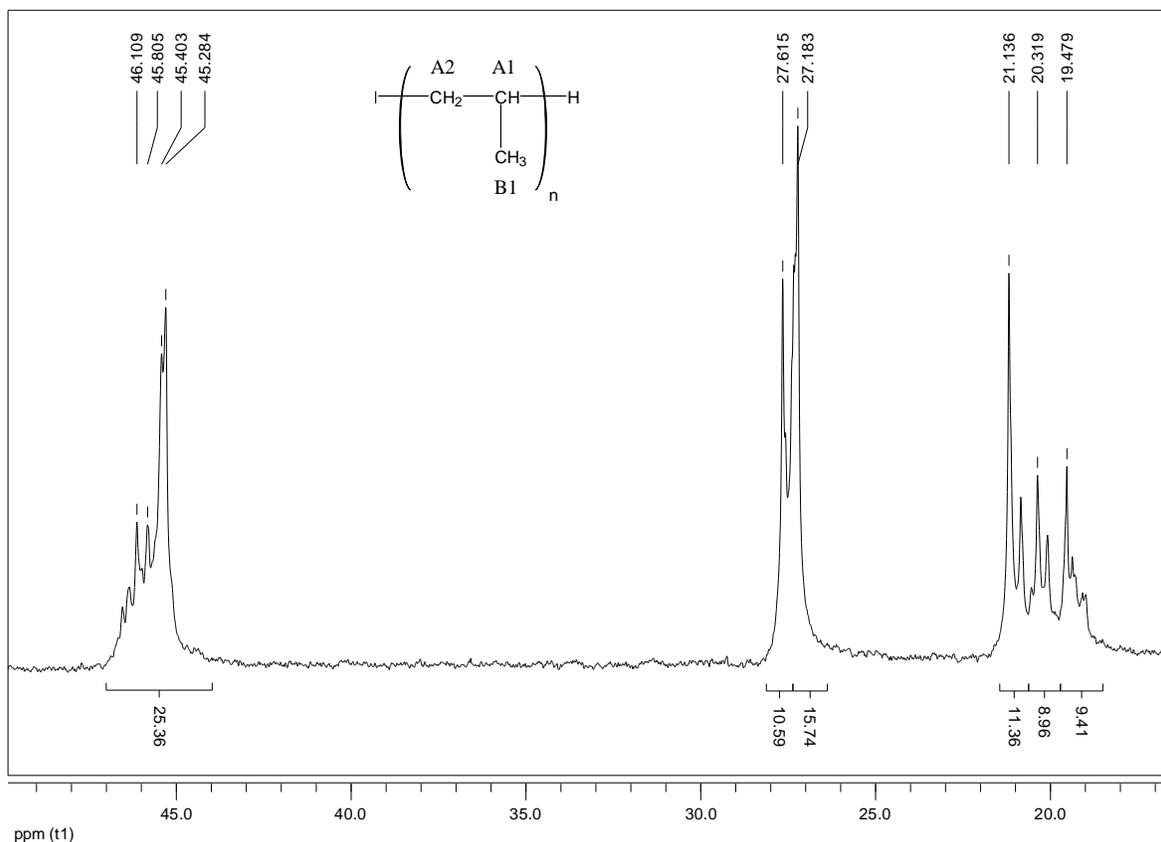


Figura 4.4: Espectro de RMN-¹³C do polipropileno produzido com reagentes não diluídos.

Através da relação entre as tríades isotática (*mm*), heterotática (*mr*) e sindiotática (*rr*) da Figura 4.5, é possível calcular o índice de isotaticidade do polipropileno, aproximadamente igual a 91%. Com o desenvolvimento dos equipamentos de RMN, sequências mais longas podem ser observadas, como na Figura 4.5, onde as pêntades estão bem definidas. Do ponto de vista do mecanismo da polimerização, o sinal mais importante é o (*x*)*mm*(*x*), que é produzido pela inserção da face pró-quiral preferencial do monômero (TONELLI, 1989).

A micrografia dos polipropilenos obtidos, apresentada na Figura 4.6, mostra que a grande maioria das partículas apresenta forma esférica com diâmetro médio dos polímeros sintetizados em lama de 365 μm (Figura 4.7) e dos polímeros sintetizados em massa de 701

µm (Figura 4.8). No processo em massa é natural que o material formado apresente maior diâmetro médio e aspecto mais regular. Algumas das partículas encontram-se quebradas ou finamente divididas, fenômeno este conhecido como presença de finos, que se torna mais pronunciado em sistemas sem hidrogênio e em que o catalisador não passou por um processo de pré-polimerização (NEJAD *et al*, 2008). Acredita-se que a fração de finos e as partículas quebradas são resultantes das tensões de cisalhamento existentes no reator, em função das altas velocidades de agitação. De forma geral, as partículas são bem formadas e com distribuição de tamanhos relativamente estreita para o caso do polipropileno produzido em lama. Já a distribuição de tamanhos do polímero obtido pelo processo em massa é mais larga.

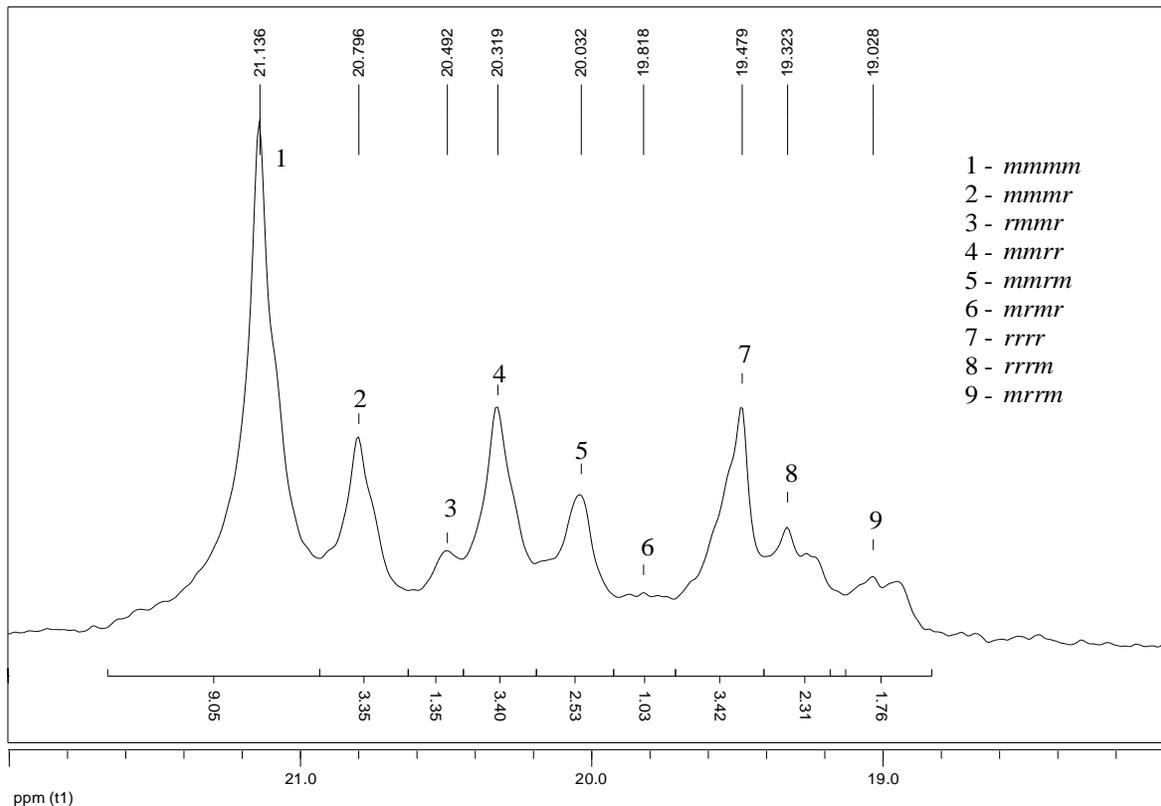


Figura 4.5: Expansão do deslocamento químico dos carbonos metila do espectro de RMN-¹³C do polipropileno.

Uma análise mais detalhada da morfologia das partículas de polipropileno produzido em lama (Figura 4.9) mostrou que o interior do material é cristalino com

pequenos poros que se formaram após a evaporação do solvente, enquanto que a superfície do polímero é porosa e apresenta aspecto fosco. O diâmetro das duas partículas apresentadas está em torno 400 μm , coincidindo com o diâmetro médio calculado pelo *software* PSDA 1.0 (SOARES & PINTO, 2006).

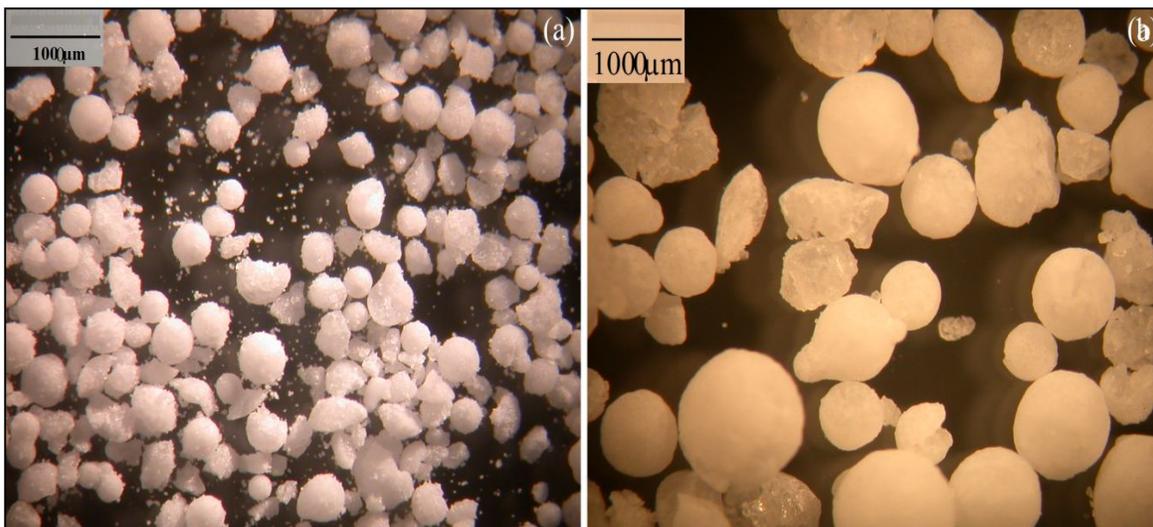


Figura 4.6: Micrografia do polipropileno produzido em lama (a) e em massa (b).

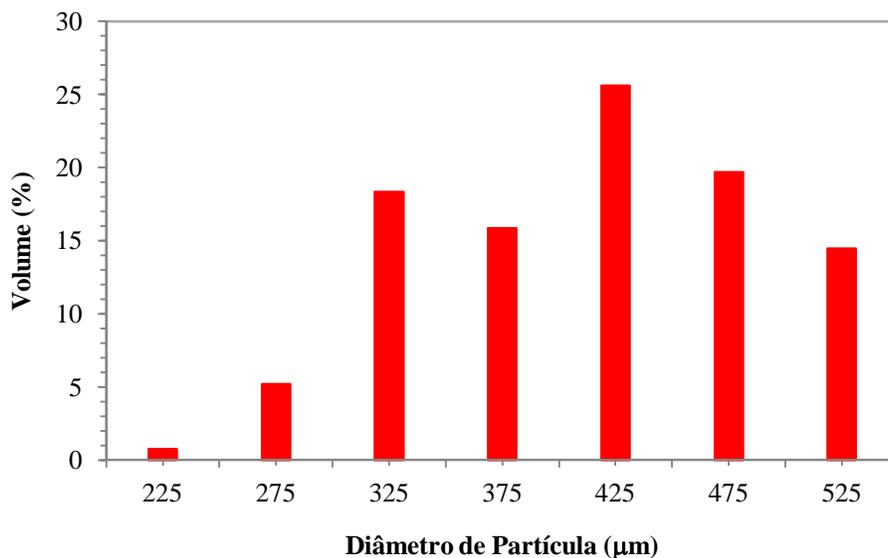


Figura 4.7: Distribuição de tamanhos de partícula do polipropileno produzido em lama.

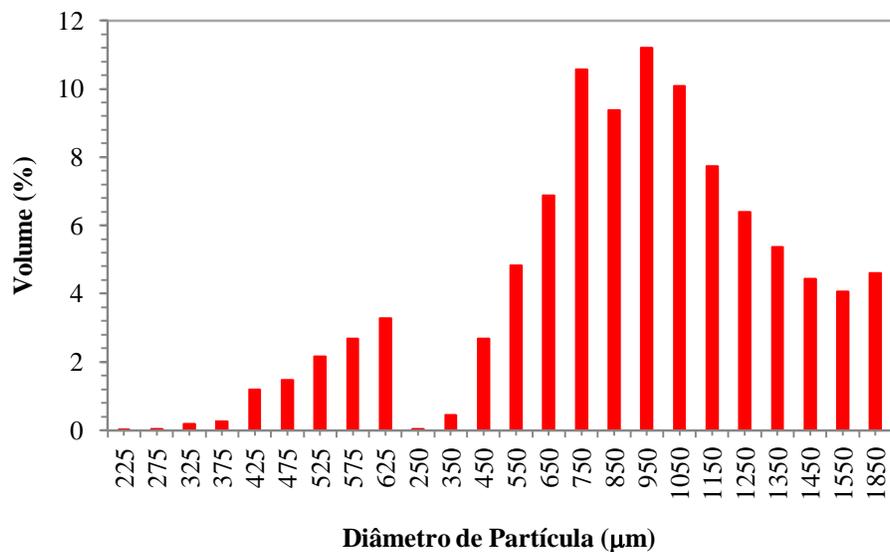


Figura 4.8: Distribuição de tamanhos de partícula do polipropileno produzido em massa.

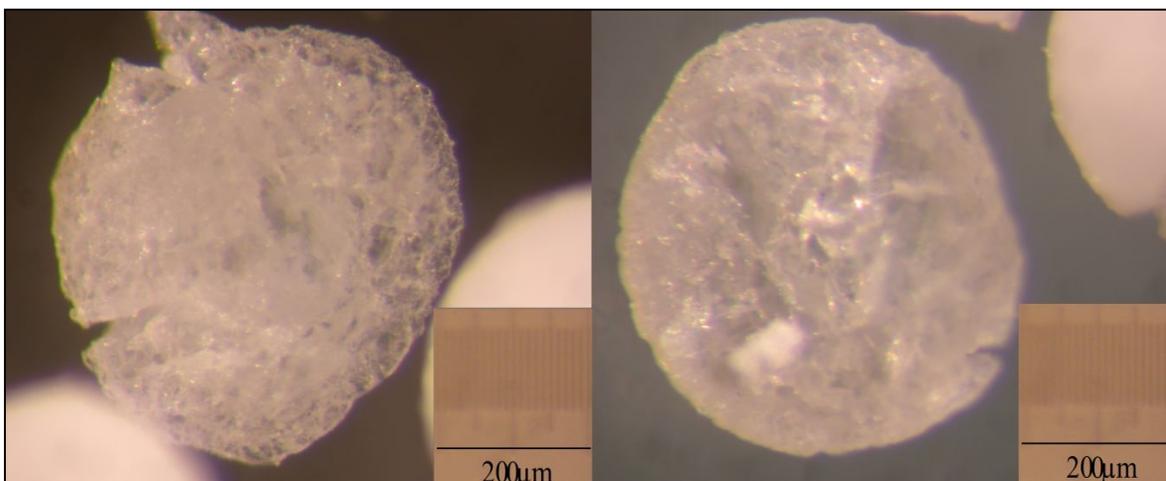


Figura 4.9: Micrografia de partículas de polipropileno quebradas.

4.2.1 Planos Experimentais

Diversas copolimerizações foram conduzidas em lama e em massa com a finalidade de avaliar a viabilidade de produzir resinas olefínicas contendo propeno e dienos conjugados, como 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. Os copolímeros de propeno e 1-hexeno

foram utilizados como base de comparação dos estudos de modificação das propriedades finais dos polímeros à base de olefinas e diolefinas. Além da quantidade de comonômero alimentada no reator e do tipo de processo, outra variável selecionada foi a razão Al/Ti. Na Tabela 4.2 a nomenclatura adotada para codificar os experimentos é apresentada.

Tabela 4.2: Código dos experimentos.

PP	Polipropileno
PE	Polietileno
L	Lama
M	Massa
H	1-Hexeno
HD	1,5-Hexadieno
OD	1,7-Octadieno

Segundo o plano da Tabela 4.3, usado para estudar o processo em massa, apenas a quantidade de 1-hexeno e 1,5-hexadieno variou, todos os experimentos foram conduzidos nas mesmas condições de alimentação. Para o processo em lama, a razão Al/Ti usada nas polimerizações de propeno/1-hexeno e propeno/1,7-octadieno não variou. Já nas homopolimerizações de propeno e copolimerizações com 1,5-hexadieno, a razão Al/Ti variou através da alimentação de diferentes quantidades de cocatalisador no reator, conforme mostrado na

Tabela 4.4.

4.2.2 Copolimerização Propeno-Hexadieno

O consumo de propeno nas copolimerizações realizadas com concentrações intermediárias de comonômero, 0,42 e 0,84 mol/L de 1,5-hexadieno alimentados que

correspondendo às amostras PPHDL4 e PPHDL5 respectivamente, foi mais estável e maior ao longo de toda a reação, como é possível observar nas Figuras 4.10 e 4.11 em que o volume de gás admitido no reator é maior. Uma possível explicação para esse comportamento seria o fato de que, apesar da adição de quantidades crescentes de um comonômero menos reativo como o 1,5-hexadieno, os copolímeros produzidos são mais solúveis no meio reacional do que o polipropileno, aumentando a viscosidade do meio e diminuindo a capacidade de troca térmica. Para a reação realizada com maior quantidade de dieno alimentada, 1,68 mol/L, a vazão de monômero foi mais oscilante e o volume total de gás admitido foi inferior ao da homopolimerização. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da redução de reatividade do sistema, provocada pela presença a diolefina, ter sido superior ao efeito difusional. É possível ainda que os perfis apresentados apenas reflitam um comportamento cinético complexo da polimerização, com existência de mais de uma etapa de propagação e de um ponto de máxima atividade. De qualquer forma, é notável fato de que as taxas da reação não são afetadas significativamente pela presença do 1,5-hexadieno, apesar de ter sido usado um sistema catalítico Ziegler-Natta de quarta geração.

Tabela 4.3: Plano experimental das polimerizações de propeno em massa.

Código do experimento	Hexeno alimentado (mol/L)	Hexadieno alimentado (mol/L)	Razão Al/Ti (mol/mol)	DMMCHS (mol/L)	Hidrogênio (bar)
PPM	0	0	566	0,005	4
PPHM1	0,61	0	566	0,005	4
PPHM2	2,44	0	566	0,005	4
PPHDM1	0	0,61	566	0,005	4
PPHDM2	0	1,22	566	0,005	4
PHDM3	0	2,44	566	0,005	4

DMMCHS: Ciclohexil dimetóxi-metil-silano

Tabela 4.4: Plano experimental das polimerizações de propeno em lama.

Experimento	Hexeno alimentado (mol/L)	Hexadieno alimentado (mol/L)	Octadieno alimentado (mol/L)	Razão Al/Ti (mol/mol)
PPL1	0	0	0	1315
PPL2	0	0	0	706
PPHL1	0,42	0	0	170
PPHL2	0,84	0	0	170
PPHL3	1,68	0	0	170
PPHDL1	0	0,42	0	1315
PPHDL2	0	0,84	0	1315
PPHDL3	0	1,68	0	1315
PPHDL4	0	0,42	0	706
PPHDL5	0	0,84	0	706
PPHDL6	0	1,68	0	706
PPODL1	0	0	0,34	706
PPODL2	0	0	0,68	706
PPODL3	0	0	1,36	706

A Tabela 4.5 mostra a faixa de detecção esperada para cada sinal de ressonância magnética, baseado nos espectros de RMN-¹³C. De acordo com a Tabela 4.5, para o polipropileno padrão, o pico referente ao CH₂ (A) pode ser encontrado na região de 48 ppm, enquanto o pico referente ao CH (B) encontra-se em torno de 31 ppm. Admite-se aqui que a inserção do 1,5-hexadieno pode resultar na formação de estruturas cíclicas (BRANDOLINI & HILLS, 2000). Nesse caso, para o poli(1,5-hexadieno) podem existir picos em torno de 37.5 ppm para o CH₂ não pertencente ao ciclo. A faixa de detecção para o CH₂ do anel (E, H, G) é bem ampla, variando de 33 até 42 ppm e abrangendo o CH₂ (C) da cadeia principal. Por esta razão, estes sinais não são utilizados nos cálculos de

composição. O sinal característico do CH do anel (D, F) se localiza na faixa de detecção 40-41 ppm.

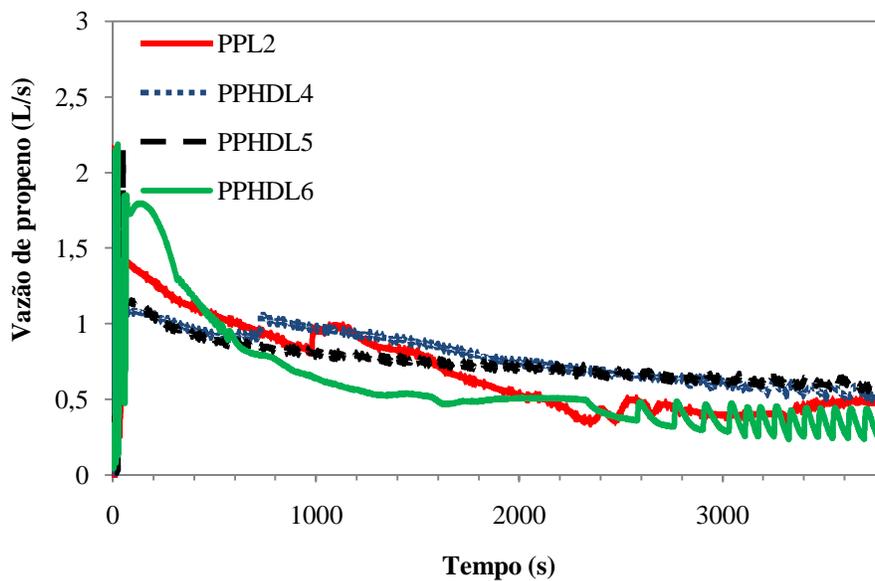


Figura 4.10: Perfil de consumo de propeno – Homopolimerização *versus* Copolimerizações com 1,5-hexadieno.

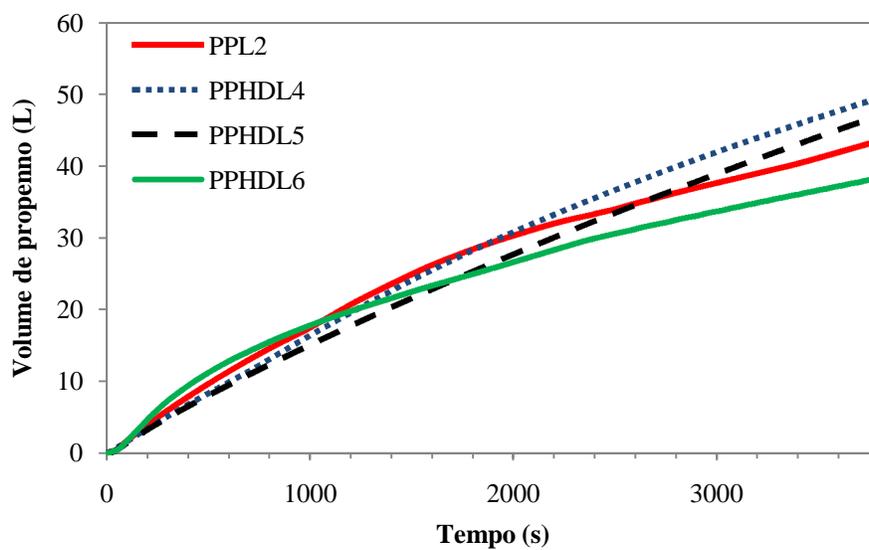


Figura 4.11: Volume de propeno alimentado – Homopolimerização *versus* Copolimerizações com 1,5-hexadieno.

Na Figura 4.12 é possível observar seis picos principais com estruturas finas características do poli(1,5-hexadieno). Como esta é uma amostra de homopolímero, o catalisador utilizado nesta dissertação é capaz de polymerizar o 1,5-hexadieno, supostamente formando ciclos na cadeia principal e confirmando a hipótese original levantada. O multiplete em 39 ppm apresenta ressonâncias de carbonos terciário e metilênico que estão parcialmente sobrepostas. A região de 114,6 ppm e 139,5 ppm, onde deveriam aparecer os picos referentes às insaturações pendentes, não apresentam sinais significativos. Portanto, não existem insaturações laterais pendentes em concentrações significativas, segundo a análise de RMN proposta. A fração que continha a estrutura linear insaturada pode ter sofrido forte oxidação no processo de preparação da amostra para análise ou simplesmente ser consumida pela reação de polymerização, levando ao aparecimento dos ciclos ou de estruturas reticuladas (MATOS, 1993).

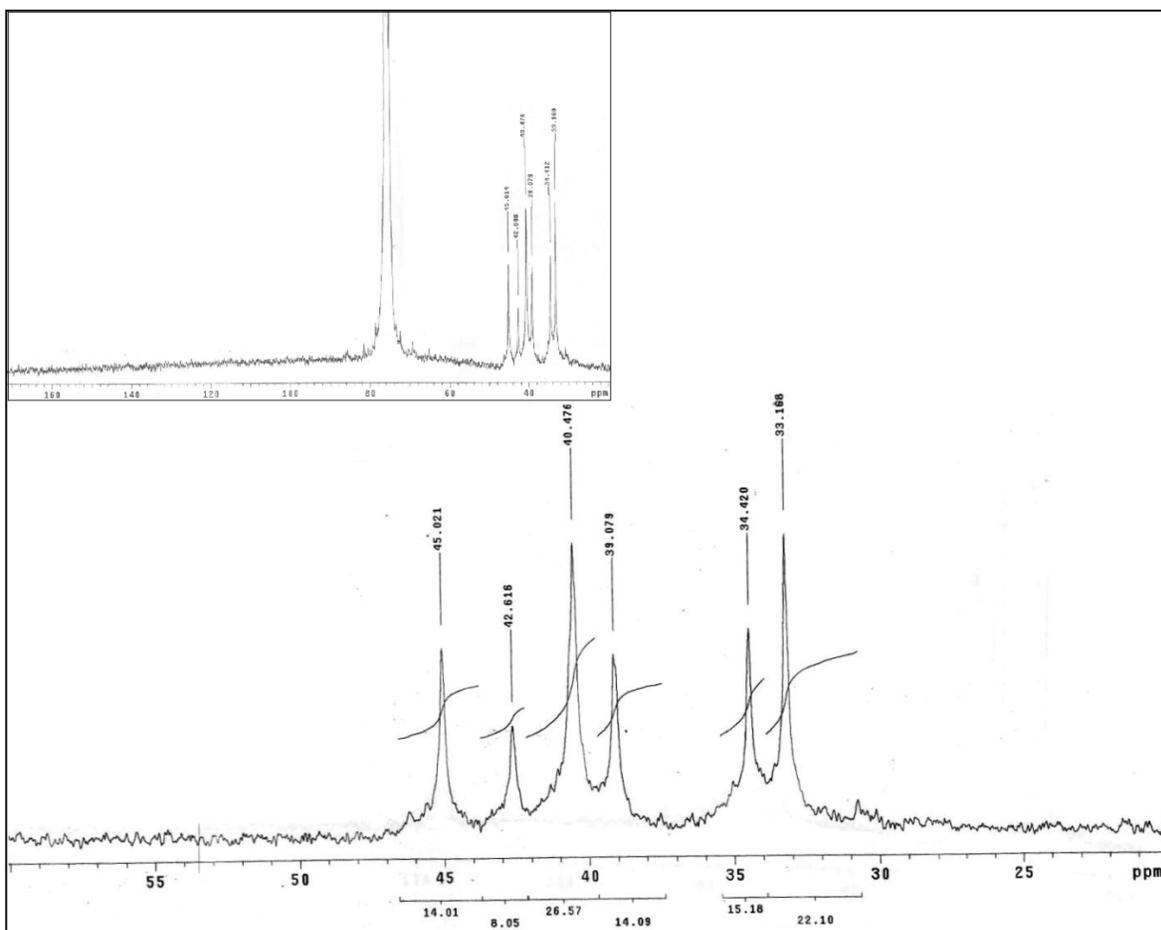
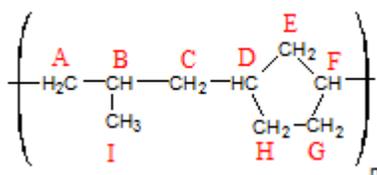


Figura 4.12: Espectro de RMN-¹³C da amostra PHDM3.

Tabela 4.5: Caracterização do poli(propeno / 1,5-hexadieno) (BRANDOLINI & HILLS, 2000).



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A	CH ₂	48.4
B	CH	30.8
C	CH ₂	37.5
D – F	CH	39.8 / 41.2
E	CH ₂	39.8 / 41.6
G – H	CH ₂	33.8 / 32.7
I	CH ₃	23.6

A Tabela 4.6 mostra o grau de incorporação de 1,5-hexadieno ($I_{C6=}$) em condições experimentais distintas em relação à concentração de dieno ($X_{C6=}$) alimentada ao reator, à razão Al/Ti e ao processo empregado. Observa-se que a incorporação do comonômero na cadeia polimérica ocorreu de forma significativa em todas as condições operacionais e com alta produtividade. Essa é novamente uma observação notável, dado o fato de que se utilizou um sistema convencional de reação. Apesar disso, observa-se que a atividade catalítica é influenciada de forma significativa pela concentração de 1,5-hexadieno na alimentação do reator. Como consequência da menor reatividade do dieno, a atividade da polimerização diminui à medida que a concentração de 1,5-hexadieno é aumentada na alimentação da batelada. A atividade do catalisador no processo em lama é usualmente inferior à do processo em massa. A composição foi calculada admitindo-se que todo o 1,5-hexadieno incorporado levou à formação de ciclos na cadeia principal. A composição do copolímero flutuou entre 4% e 5% da composição nominal do meio reacional, indicando grosseiramente que r_1 varia na faixa de 4 a 20 nas condições estudadas.

Tabela 4.6: Incorporação de 1,5-hexadieno a cadeia de polipropileno.

Experimento	Atividade (Kg_{POL}/g_{Ti}/h)	X_{C6=} (% molar)	I_{C6=} (% molar)	X_{C6=}/ I_{C6=}
PPL1	13,0	0	0	-
PPL2	36,3	0	0	-
PPHDL1	8,0	4,2	0,94	0,20
PPHDL2	5,0	8,4	1,72	0,20
PPHDL3	2,5	16,8	*	*
PPHDL4	8,6	4,2	0,49	0,40
PPHDL5	7,3	8,4	1,94	0,05
PPHDL6	4,7	16,8	*	*
PPM1	493,3	0	0	-
PPHDM1	406,7	6,1	*	*
PPHDM2	344,2	12,2	*	*
PHDM3	118,7	100	100	1

*Análises não disponíveis.

A técnica de FT-IR foi utilizado para verificar a presença de ligações duplas nos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno, já que a espectroscopia de infravermelho é um método extremamente sensível para a baixa concentração de ligações duplas, diferentemente da técnica de ressonância magnética nuclear. A Figura 4.13 apresenta os espectros de infravermelho de alguns copolímeros de propeno e 1,5-hexadieno, comparados ao do polipropileno. As bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no polipropileno se localizam entre 2850 e 2980 cm⁻¹. A deformação angular dos grupamentos metilas é encontrada na região de 1354 a 1460 cm⁻¹. A banda situada na região de 1167 cm⁻¹ se refere ao estiramento das ligações C-C, enquanto a deformação angular dos grupos CH se localizam em 890 cm⁻¹. A presença de uma estrutura cíclica de 5 carbonos é responsável pela banda a 850 cm⁻¹ e pelo alargamento do pico em 1440 cm⁻¹. Admitindo-se que a presença de insaturação é devida apenas à ligação C=C na cadeia polimérica resultante da incorporação do dieno, como as análises não mostram a existência da banda de absorção

em 910 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} , que é a região característica da insaturação, conclui-se que as duplas ligações insaturadas pendentes não existem (CARVALHO *et al.*, 2007), confirmando os resultados das análises de RMN- ^{13}C .

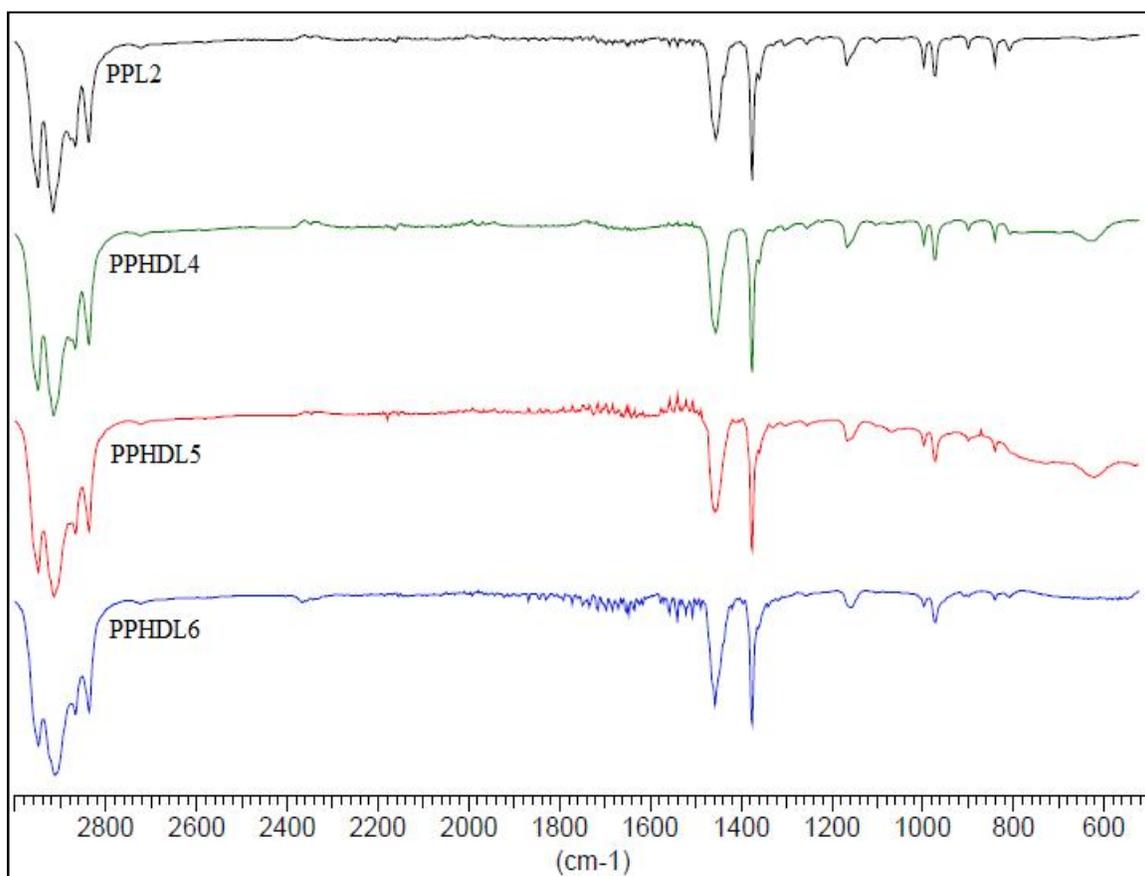


Figura 4.13: Espectro de FT-IR das amostras de polipropileno / 1,5-hexadieno sintetizadas em lama.

A análise do comportamento térmico foi utilizada para determinar as temperaturas de fusão e cristalização do material polimérico. As entalpias de transição de fase podem fornecer informações sobre a estrutura do polímero. As temperaturas de transição térmica das amostras de poli(propileno / 1,5-hexadieno) com diferentes teores de dieno são comparadas às dos homopolímeros nas Figuras 4.14 e 4.15. O aumento de 1,5-hexadieno alimentado promoveu uma redução na temperatura de fusão do material produzido, com exceção das amostras PPHDL3. Na faixa de temperaturas analisada, de -20 até 200°C , a

amostra PPHDL3 não apresentou transição térmica, dando indícios de que houve total destruição da fase cristalina e sugerindo a reticulação do polímero. A amostra PPHDM2 não apresentou redução da temperatura de fusão e apresentou redução na temperatura de cristalização muito discreta, indicando que a incorporação de 1,5-hexadieno foi baixa e incapaz de desestruturar a fase cristalina do polipropileno. Os efeitos mais pronunciados ocorreram nas polimerizações em lama. Nestas condições, a razão molar comonômero/propeno é maior devido à limitada solubilidade do propeno no solvente. A redução das temperaturas de transição é muito importante em diversas aplicações, já que o processamento do material pode ser feito a temperaturas mais baixas. As análises térmicas confirmam a incorporação do comonômero na estrutura do material obtido.

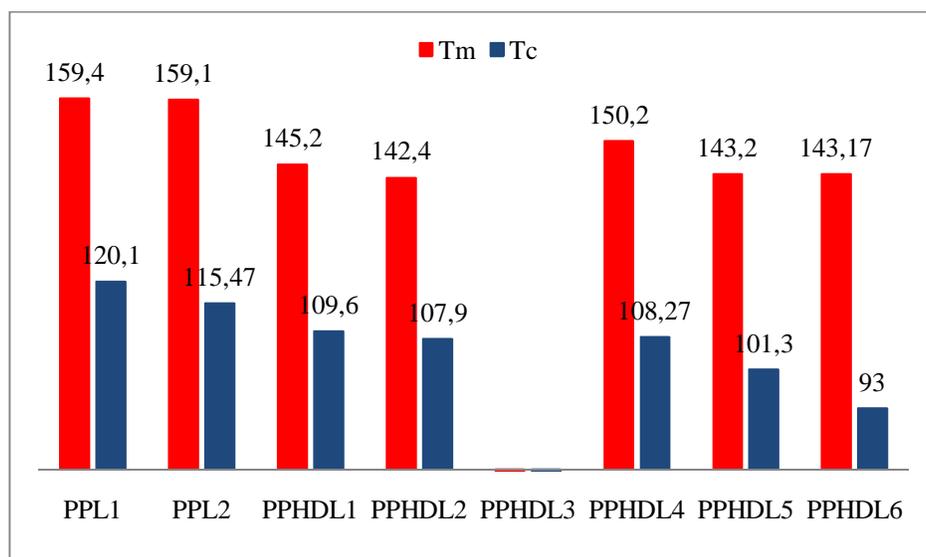


Figura 4.14: Comportamento térmico das amostras de polipropileno / 1,5-hexadieno sintetizadas em lama.

A análise das micrografias dos copolímeros de propeno / 1,5-hexadieno mostra que os materiais apresentam morfologia flocular, os finos se aglomeram ao redor das partículas de polímero que se tornam mais elastoméricas à medida que maiores quantidades de comonômeros são incorporados. Nas Figuras 4.16 e 4.17, tanto nos polímeros produzidos em lama quanto nos sintetizados em massa, é possível observar a evolução deste comportamento com o aumento da incorporação de dieno ao copolímero. A despeito disso,

é importante enfatizar que as partículas não são pegajosas e fluem com naturalidade quando submetidas ao campo gravitacional.

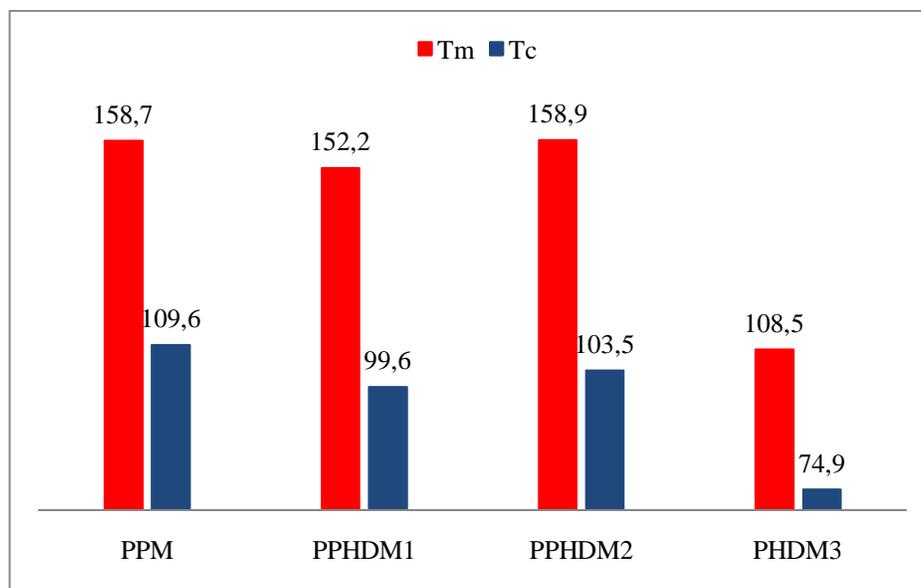


Figura 4.15: Comportamento térmico das amostras de polipropileno / 1,5-hexadieno sintetizadas em massa.

Os resultados obtidos nos ensaios de densidade mostram uma redução nos valores, uma vez que o aumento da quantidade de comonômero alimentado no reator provocou uma modificação na forma da partícula. Este comportamento é uma evidência experimental adicional da incorporação de 1,5-hexadieno tanto nas reações em lama quanto nas reações em massa, conforme mostrado na Figura 4.18 e na Figura 4.19. Ainda mais importante, observa-se a redução bastante apreciável da densidade em relação ao homopolímero, o que pode também incentivar o desenvolvimento de novos *grades* para aplicações especiais, dado que a massa das peças produzidas é bastante relevante em aplicações na indústria automobilística e de eletroeletrônicos. A redução de densidades está provavelmente relacionada à desorganização estrutural da molécula induzida pela forma dos ciclos e à morfologia floculenta do pó obtido na presença do 1,5-hexadieno. A grande redução de densidade aparente do pó, no entanto, pode ser prejudicial à manutenção de estabilidade da lama nos sistemas industriais de produção.



Figura 4.16: Micrografia das amostras PPL2(a), PPHDL4 (b), PPHDL5 (c) e PPHDL6 (d).

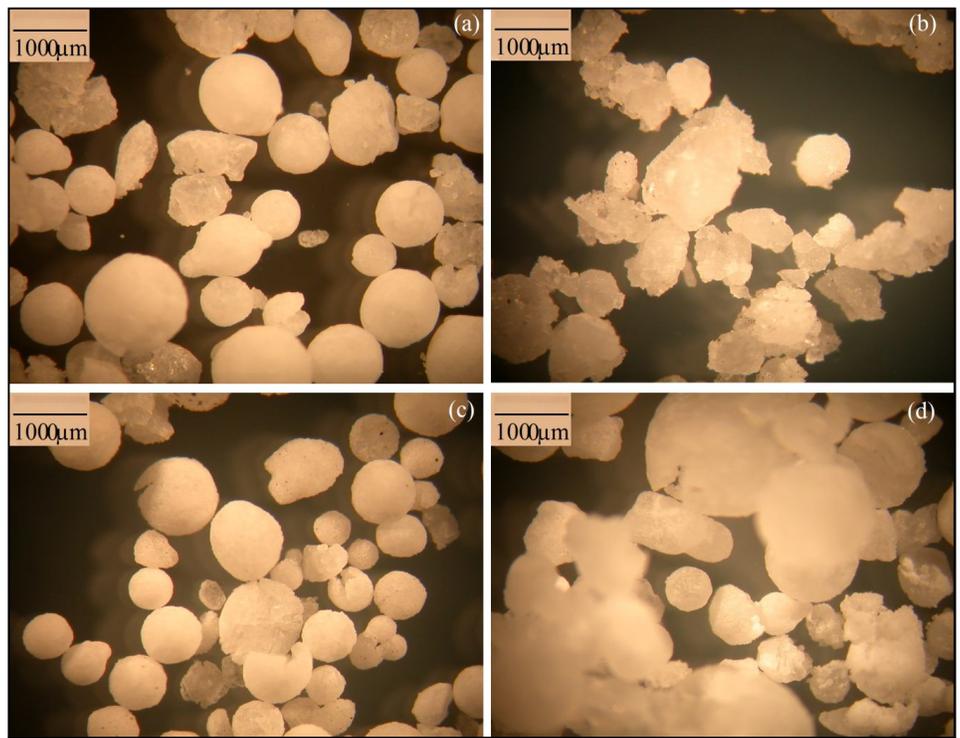


Figura 4.17: Micrografia das amostras PPM(a), PPHDM1 (b), PPHDM2 (c) e PHDM3 (d).

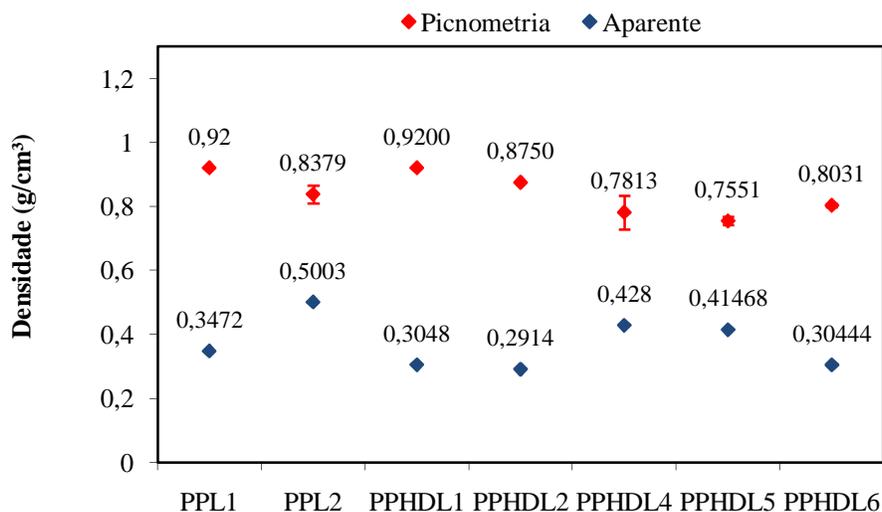


Figura 4.18: Densidade das amostras de poli(propeno / 1,5-hexadieno) sintetizadas em lama.

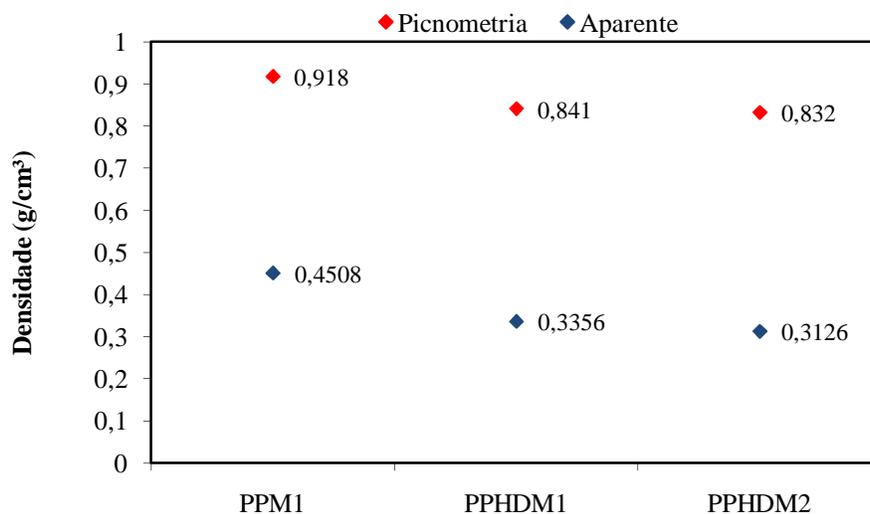


Figura 4.19: Densidade das amostras de poli(propeno / 1,5-hexadieno) sintetizadas em massa.

A análise de ES fornece informações sobre os teores de solúveis das amostras, que podem ser tomados como medidas indiretas da estrutura molecular do polímero. A queda

solubilidade em xileno é uma evidência experimental de que ocorre alguma reticulação das cadeias do copolímero, uma vez que a redução, seguida do aumento, nos valores de ES, à medida que a quantidade de comonômero alimentado aumenta, é explicada pela destruição de parte da fase cristalina do material provocada pela inserção de cadeias laterais que podem reagir entre si formando os pontos de reticulação (OJEDA *et al.*, 1996, COLLE, *et al.*, 2008). Como apresentado nas Figuras 4.20 e 4.21, o aumento do teor de comonômero provocou aumento significativo da solubilidade, porque as cadeias laterais desorganizam a estrutura cristalina do copolímero em relação ao homopolímero isotático, permitindo a melhor penetração e interação com o solvente. Particularmente, no caso das amostras PPHDL3, PPHDL5, PPHDL6 e PHDM3 houve redução dos valores de ES, o que evidencia maior incorporação do dieno e a formação de ligações covalentes intermoleculares. Este comportamento confirma as observações feitas através das análises térmicas. Portanto, a incorporação da insaturação pendente pode ocorrer na própria molécula (resultando na formação de ciclos) ou entre diferentes moléculas (resultando na reticulação).

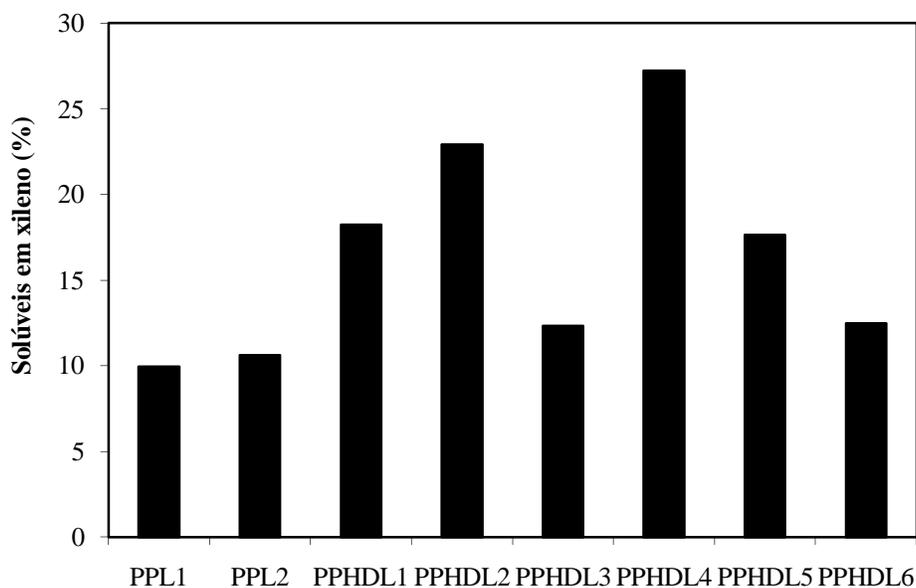


Figura 4.20: Teste de extraíveis em xileno nas amostras de poli(propeno / 1,5-hexadieno) sintetizadas em lama.

As análises de GPC foram realizadas para os polímeros contendo 1,5-hexadieno sintetizados em lama e em massa. Entretanto, não foi possível computar as massas molares médias das amostras com maior grau de incorporação do comonômero em função da baixa solubilidade no solvente (TCB) usado como fase móvel. Esse comportamento confirma uma vez mais a presença de pontos de reticulação, à medida que aumenta o teor de 1,5-hexadieno no produto final. Nas amostras com baixo teor de incorporação do comonômero foi observada uma queda das massas molares em relação ao homopolímero, o que pode ser justificado pela menor reatividade do comonômero. O efeito é mais pronunciado na polimerização em lama que na polimerização em massa, em função da maior concentração real do comonômero no meio. Observa-se ainda o significativo aumento da polidispersão dos materiais preparados em lama, em função das variações pronunciadas de comonômero ao longo da batelada. Deve-se ressaltar que as massas molares apresentadas na Tabela 4.7 são compatíveis com as massas molares de resinas industriais, ratificando a facilidade de produzir as resinas comercialmente.

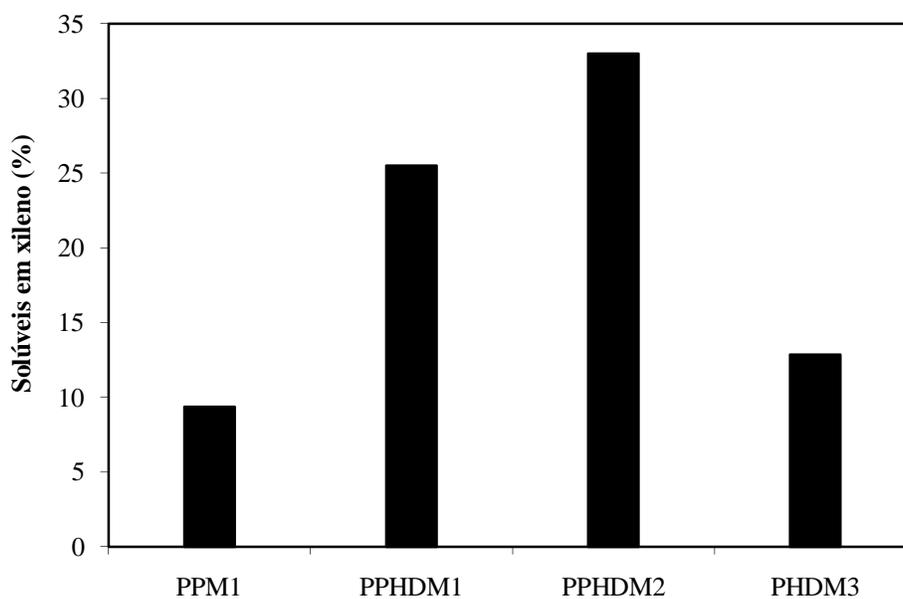


Figura 4.21: Teste de extraíveis em xileno nas amostras de poli(propeno / 1,5-hexadieno) sintetizadas em massa.

Tabela 4.7: Massa molar e distribuição de massas molares das amostras de propeno / 1,5-hexadieno.

Código	Mw (g/mol)	IPD
PPL1	229606	3,4
PPL2	270308	6,9
PPHDL1	80680	8,6
PPHDL2	-	-
PPHDL3	-	-
PPHDL4	-	-
PPHDL5	451307	7,7
PPHDL6	-	-
PPM1	455488	4,6
PPHDM1	342183	3,8
PHDM3	-	-

- As amostras não foram solúveis no solvente usado.

As mudanças nas propriedades viscoelásticas do polipropileno mediante incorporação de 1,5-hexadieno foram avaliadas com auxílio de análises termodinâmico-mecânicas, conforme Figura 4.22. O polipropileno, quando copolimerizado com 1,5-hexadieno, apresenta aumento da rigidez se comparado ao homopolímero devido o aumento nos valores do módulo de elasticidade do material. A resistência ao impacto da resina de α -olefina com diolefina também aumenta em relação ao polipropileno já que o fator de amortecimento ($\tan \delta$) aumenta.

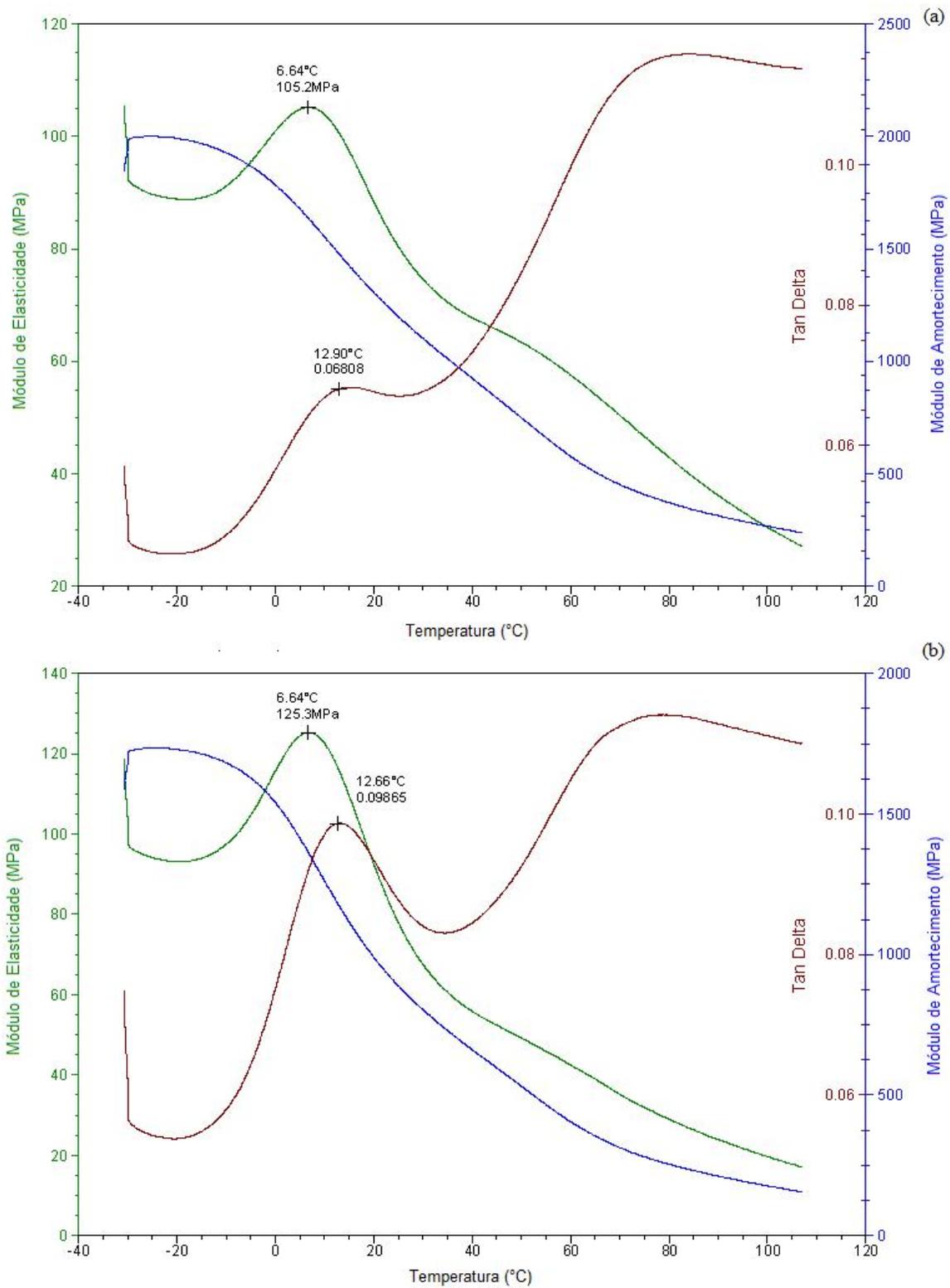


Figura 4.22: Análise termodinâmico-mecânica do polipropileno (a) e do poli(propeno / 1,5/hexadieno) (b).

4.2.3 Copolimerização Propeno-Octadieno

O perfil de consumo de propeno na copolimerização com 42 mmoles de 1,7-octadieno alimentados, que corresponde à amostra PPODL1, foi mais estável e maior ao longo de toda a reação, como é possível observar nas Figuras 4.23 e 4.24, onde o volume de gás admitido no reator é maior. Como no caso anterior, o aumento na taxa de reação pode ser devido ao fato de que, mesmo com a adição de um comonômero menos reativo como o 1,7-octadieno, os copolímeros formados são mais solúveis no meio reacional do que o homopolímero, diminuindo a limitação difusional do monômero através das partículas de polímero para o interior do sítio ativo do catalisador. À medida que aumenta a quantidade de dieno alimentada, como no caso das amostras PPODL2 e PPODL3, a queda no consumo de propeno se torna mais evidente por causa da redução da reatividade do sistema provocada pela presença do 1,7-octadieno. Além disso, como já descrito, os resultados podem refletir a existência de não linearidades no mecanismo cinético de reação. No entanto, as Figuras 4.23 e 4.24 mostram de forma notável que as atividades expressivas podem ser obtidas na presença de 1,7-octadieno mesmo no sistema catalítico Ziegler-Natta de quarta geração.

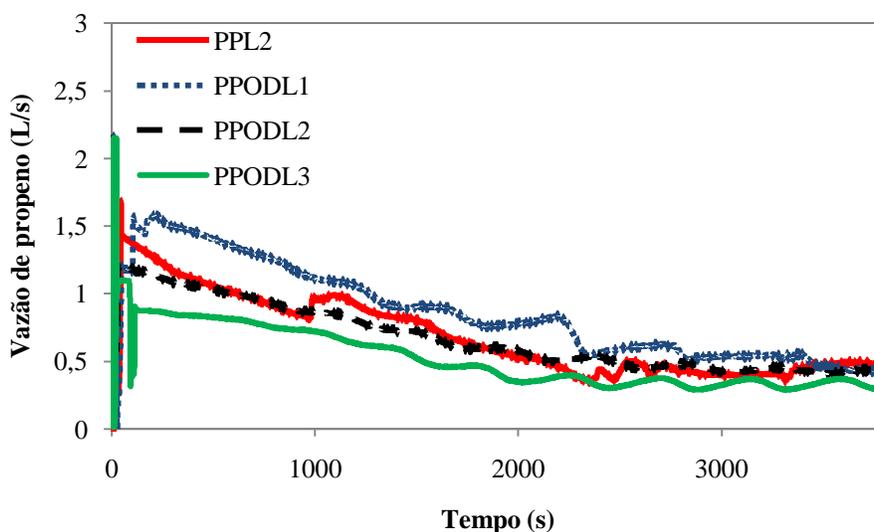


Figura 4.23: Perfil de consumo de propeno – Homopolimerização *versus* Copolimerizações com 1,7-octadieno.

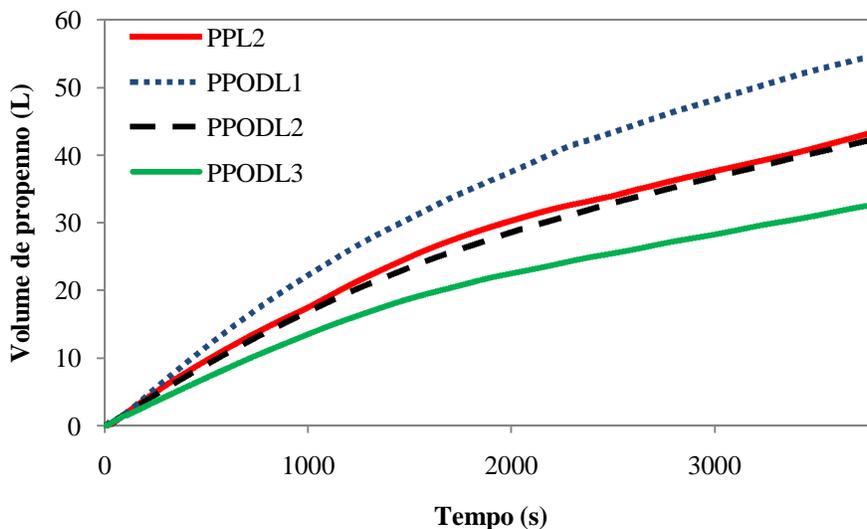


Figura 4.24: Volume de propeno alimentado – Homopolimerização *versus* Copolimerizações com 1,7-octadieno.

Na Figura 4.25 há sinais de ressonância magnética referentes ao polipropileno e ao poli(1,7-octadieno). O pico do carbono metilênico (A) pode ser encontrado na região de 46 ppm, enquanto o pico em um copolímero de propeno e 1,7-octadieno referente ao CH (B) encontra-se em torno de 28 ppm. Como no caso anterior, admiti-se que a incorporação de 1,7-octadieno leva à formação de ciclos na cadeia polimérica. Para o poli(1,7-octadieno) são observados picos em torno de 35.9 ppm para o CH₂ (C) não pertencente ao ciclo. A faixa de detecção para o CH₂ (E, G, H) do anel é bem ampla, indo de 33 até 43 ppm e abrangendo o CH₂ da cadeia principal. O sinal característico do CH (D, F) se localiza na faixa de detecção 40-41 ppm. Novamente os sinais das ligações vinílicas não aparecem no espectro, indicando que as possíveis insaturações pendentes reagiram entre si ou sofreram forte oxidação no processo de preparação da amostra para análise (MATOS, 1993).

A Tabela 4.8 mostra o grau de incorporação de 1,7-octadieno ($I_{C8=}$) em condições experimentais distintas em relação à quantidade de dieno ($X_{C8=}$) alimentada ao reator. Observa-se que a incorporação do comonômero na cadeia polimérica ocorre de forma significativa e a evidência experimental disso é a redução da atividade do catalisador à medida que a concentração de 1,7-octadieno aumenta. A razão de incorporação do comonômero sugere que r_1 é da ordem de 5 para o sistema estudado.

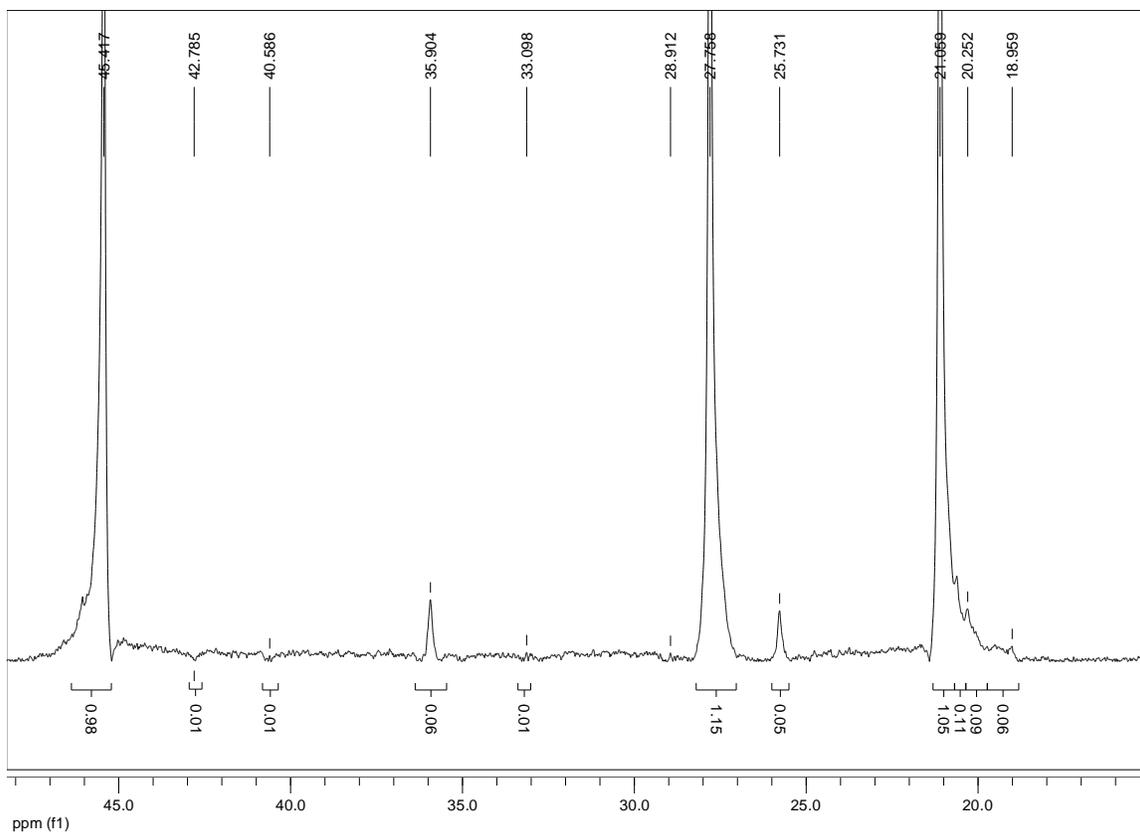


Figura 4.25: Espectro de RMN-¹³C da amostra PPODL2.

Tabela 4.8: Incorporação de 1,5-octadieno a cadeia de polipropileno.

Experimento	Atividade (g _{POL} /g _{Ti} /h)	X _{C8=} (% molar)	I _{C8=} (% molar)	I _{C8=} / X _{C8=}
PPL1	13,0	0	0	-
PPL2	36,3	0	0	-
PPODL1	33,7	3,4	*	-
PPODL2	14,7	6,8	1,29	5
PPODL3	6,8	13,6	*	-

*Análises não disponíveis.

Pela análise do comportamento térmico dos copolímeros de propeno / 1,7-octadieno, é possível observar que a incorporação de comonômero resultou na diminuição das temperaturas de fusão e de cristalização e simultânea redução das entalpias associadas a essas transições, conforme mostrada na Figura 4.26. A inserção do 1,7-octadieno na cadeia

principal promove uma desestruturação das regiões cristalinas do polipropileno aumentando a mobilidade do material e provocando redução das temperaturas características de transição.

A redução da temperatura de fusão dos copolímeros em relação ao polipropileno foi mais evidenciada nos materiais que continham 1,5-hexadieno do que naqueles sintetizados com 1,7-octadieno. A reatividade dos dienos maiores é menor, em decorrência do aumento do impedimento estérico do comonômero, dificultando a reação de inserção e, conseqüentemente, diminuindo a incorporação. Desta forma, para uma mesma quantidade de 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno alimentada, a incorporação do comonômero depende muito do par reagido.

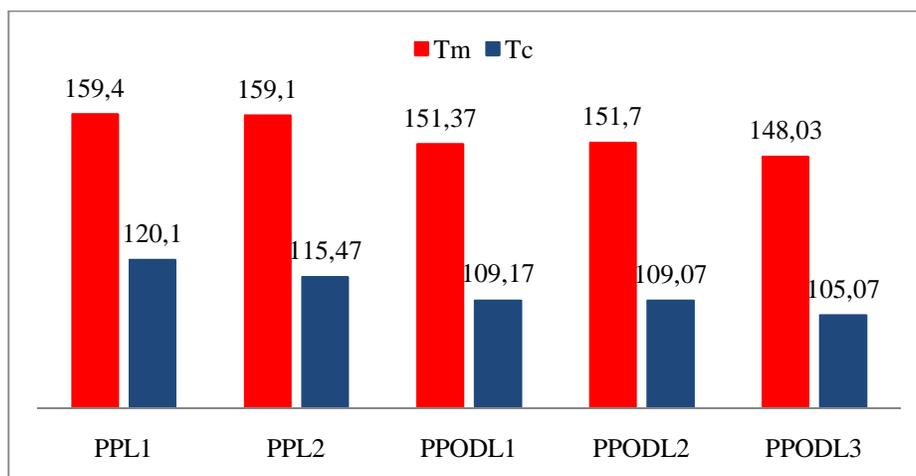


Figura 4.26: Comportamento térmico das amostras de polipropileno / 1,7-octadieno.

Através da técnica de FT-IR foi possível verificar a presença de bandas de absorção em 1650 cm^{-1} que caracterizam as insaturações pendentes. Esses sinais aumentam à medida que a concentração de 1,7-octadieno aumenta, mas são sempre muito fracos. É possível haver sinais referentes às duplas ligações nas análises de infravermelho que não apareçam nas análises de ressonância magnética porque as técnicas têm sensibilidades diferentes. Apesar disso, a presença de insaturação é muito pequena. Na Figura 4.27 as bandas de absorção típicas de ligações C-H presentes no polipropileno se localizam entre 2850 e 2980 cm^{-1} , a deformação angular das metilas são encontradas na região de 1354 a 1460 cm^{-1} , a banda na região de 1167 cm^{-1} se refere ao estiramento das ligações C-C e a deformação

angular dos grupos CH se localizam em 890 cm^{-1} . A presença da estrutura cíclica é responsável pela banda a 850 cm^{-1} e pelo alargamento do pico em 1440 cm^{-1} . É possível afirmar que a formação de ciclos é predominante em relação à adição que preserva uma ligação vinílica (CARVALHO *et al*, 2007).

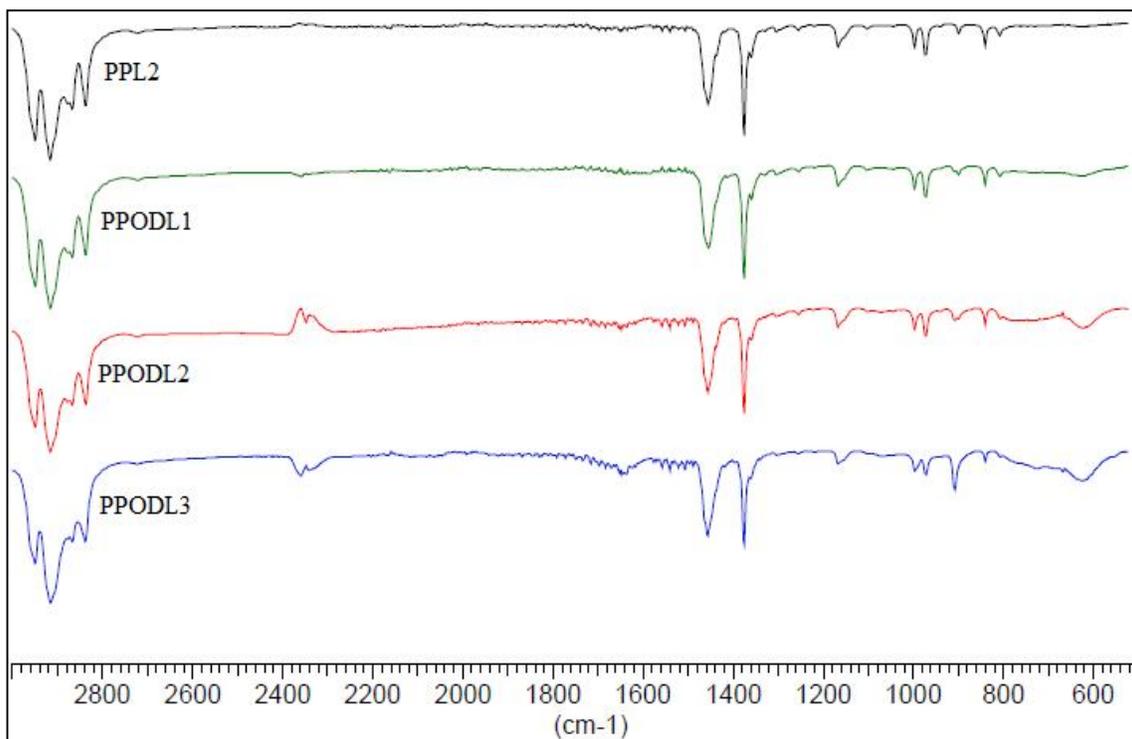


Figura 4.27: Espectro de FT-IR das amostras de polipropileno / 1,7-octadieno.

Na Figura 4.28 é possível acompanhar a morfologia final das partículas poliméricas obtidas com diferentes quantidades de 1,7-octadieno adicionado ao meio reacional. As micrografias dos copolímeros de propeno / 1,7-octadieno mostram que a amostra PPODL1, com menor quantidade de comonômero alimentado, se encontra finamente dividida. Essa morfologia pode resultar da solubilização e posterior precipitação do copolímero formado ou das tensões de cisalhamento no interior do reator. Com o aumento da incorporação do dieno, as partículas mais finas se aglomeram. A adição de 1,7-octadieno torna o polímero mais elastomérico e com maior tendência a formar aglomerados. Os resultados podem indicar eventuais problemas para incorporação de 1,7-octadieno em reações industriais reais.

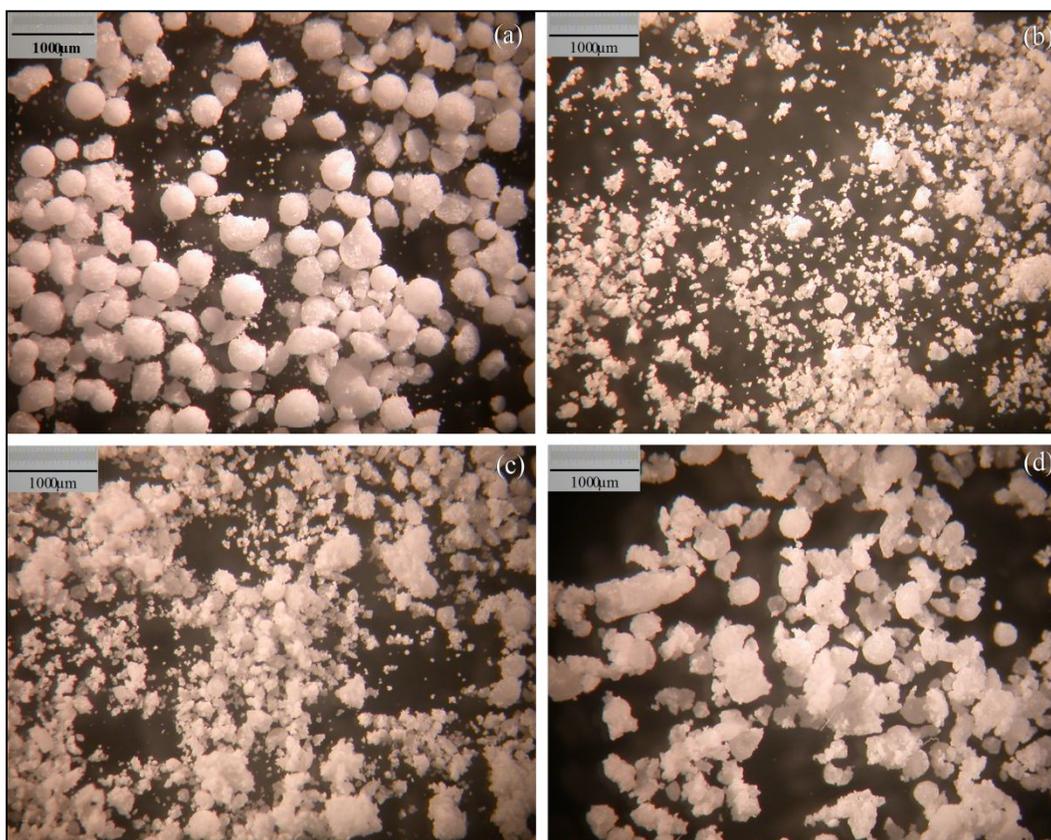


Figura 4.28: Micrografia das amostras PPL2 (a), PPODL1 (b), PPODL2 (c) e PPODL3 (d).

Na Figura 4.29 mostra que ocorre redução da densidade na amostra PPODL1 devido à incorporação do 1,7-octadieno, que desorganiza a estrutura molecular do homopolímero. No entanto, nas amostras PPODL2 e PPODL3, que possuem maior quantidade de comonômero incorporado, a densidade diminui por causa do provável aumento do grau de reticulação do polímero. Esse comportamento é muito interessante do ponto de vista prático, pois a redução da densidade medida no picnômetro não foi acompanhada pela redução de densidade aparente, o que pode ser vantajoso industrialmente.

O aumento da solubilidade em xileno mostrado na Figura 4.30 demonstra que houve incorporação do 1,7-octadieno à cadeia de polipropileno. As estruturas cíclicas promovem uma desorganização da estrutura cristalina do copolímero em relação ao homopolímero isotático, permitindo a melhor penetração e interação com o solvente. Na Figura 4.30 o aumento dos valores de ES pode ser constatado. Como o valor de ES não se reduz com o

aumento do teor de comonômero, não é possível afirmar a partir desta análise que ocorreu reticulação entre as cadeias.

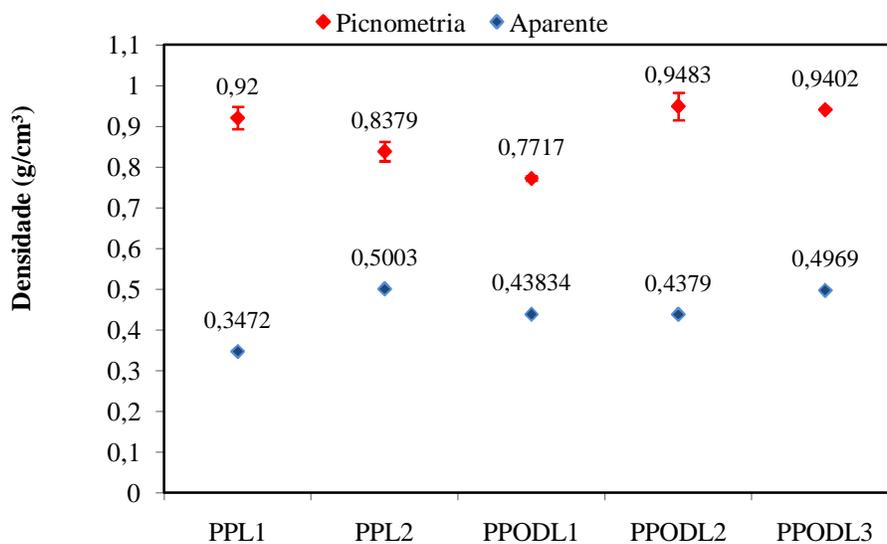


Figura 4.29: Densidade das amostras de poli(propeno / 1,7-octadieno).

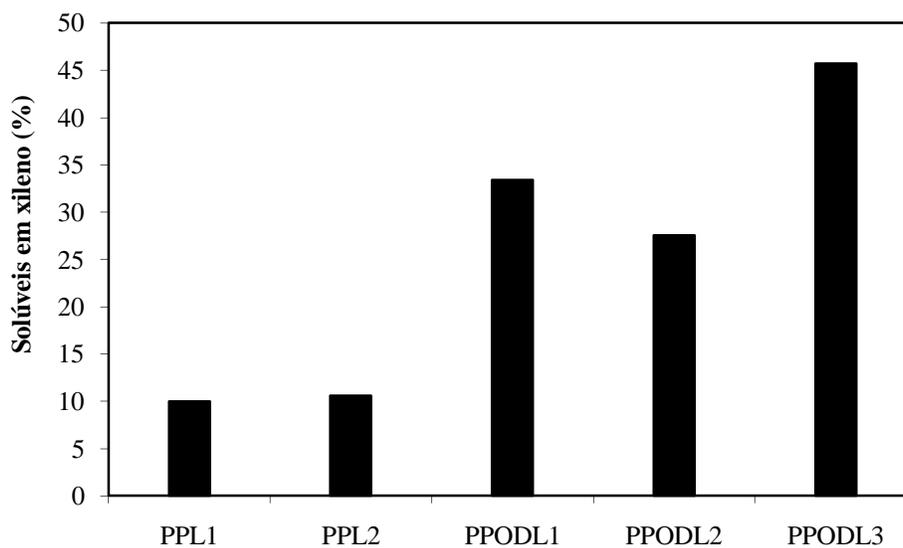


Figura 4.30: Teste de extraíveis em xileno nas amostras de poli(propeno / 1,7-octadieno).

4.2.4 Comparação com 1-Hexeno

O 1-hexeno possui apenas uma dupla ligação, este comonômero foi utilizado para fins comparativos, pois sua estrutura após a copolimerização com propeno é conhecida e não forma anéis na cadeia principal. A estrutura do copolímero de propeno /1-hexeno obtido nas mesmas condições de polimerização do 1,5-hexadieno e do 1,7-octadieno e analisada por ressonância magnética nuclear de carbono 13 é caracterizada pelos sinais em 48.4 ppm, 30.8 ppm e 23.6 ppm, referentes ao CH₂ (A), CH (B) e CH₃ (I), respectivamente. Na Tabela 4.9 também são relacionados os picos característicos da fração de poli(1-hexeno) do copolímero, com destaque para a metila (H) que apresenta sinal na região de 14.5 ppm. A Figura 4.31 exibe um espectro característico de um copolímero de propeno / 1-hexeno com sinal em 15.175 ppm relativo à metila da cadeia lateral. De forma comparativa, observa-se claramente que as estruturas moleculares sugeridas pelos espectros de RMN são completamente diferentes para os casos de incorporação de 1-hexeno, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. A formação dos ciclos nas copolimerizações com dienos é bastante provável.

Tabela 4.9: Caracterização do poli(propeno / 1-hexeno) (BRANDOLINI & HILLS, 2000).

Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A	CH ₂	48.4
B	CH	30.8
C	CH ₂	34.6
D	CH	38.2
E	CH ₂	34.2
F	CH ₂	29.4
G	CH ₂	23.4
H	CH ₃	14.5
I	CH ₃	23.6

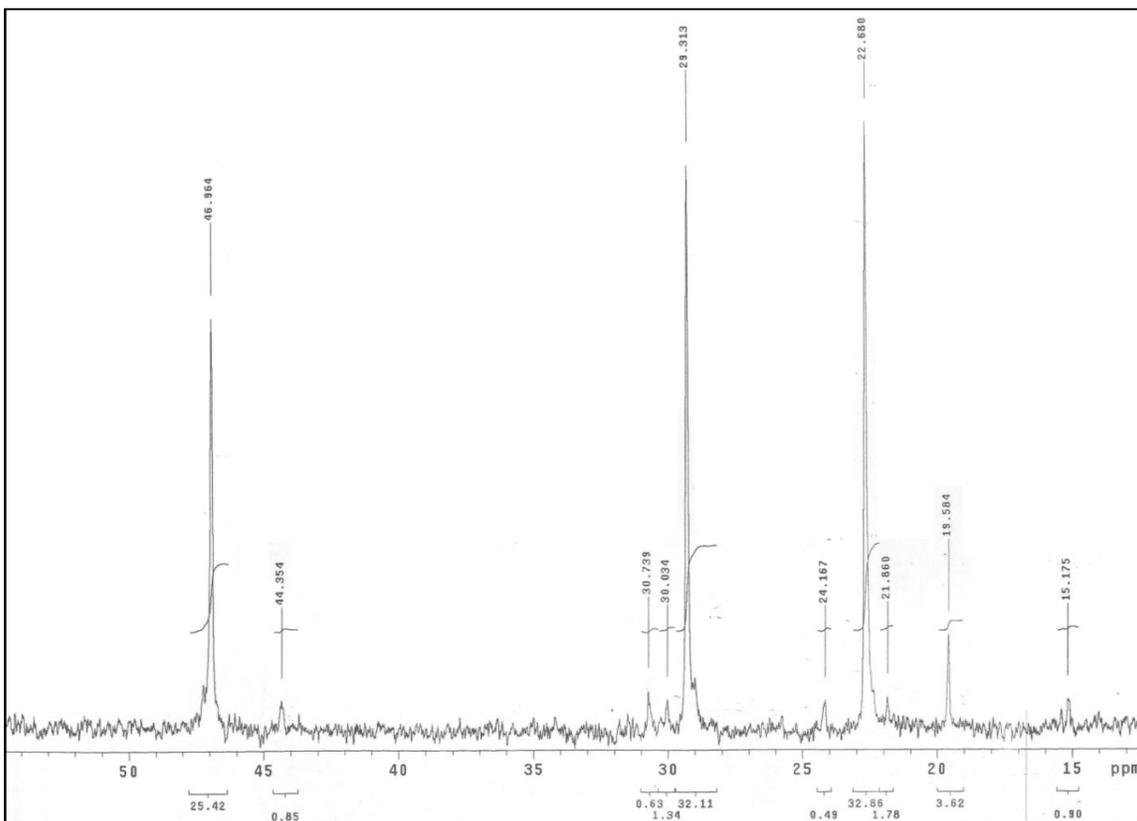


Figura 4.31: Espectro de RMN-¹³C da amostra PPHL2.

Pela análise da Tabela 4.10, nota-se que a atividade catalítica decresce com o aumento da concentração de 1-hexeno alimentado no reator. Isso se deve à menor reatividade do comonômero em relação ao propeno. A atividade é muito maior para as reações em massa do que nas reações em lama, já que no processo em massa não há diluente, logo a concentração de monômero presente no meio é muito maior. Uma vez mais pode ser apontada a capacidade de incorporar comonômero a altas taxas com um sistema catalítico Ziegler-Natta de quarta geração.

A análise do comportamento térmico dos poli(propeno / 1-hexeno) mostra redução da temperatura de fusão, à medida que aumenta o teor de comonômero incorporado. Este efeito pode ser observado tanto no processo em lama como no processo em massa com a mesma intensidade. Nas Figuras 4.32 e 4.33 a redução das temperaturas de transição térmica é ocasionada pela cadeia lateral, que promove uma desestruturação dos polímeros em relação ao homopolímero isotático.

Tabela 4.10: Incorporação de 1-hexeno a cadeia de polipropileno.

Experimento	Atividade (g _{POL} /g _{Ti} /h)	X _{C6} (% molar)	I _{C6} (% molar)	I _{C6} / X _{C6}
PPL1	13,0	0	0	-
PPL2	36,3	0	0	-
PPHL1	4,2	4,2	1,78	0,18
PPHL2	1,3	8,4	2,83	0,60
PPHL3	1,4	16,8	5,88	0,33
PPM1	493,3	0	0	-
PPHM1	427,2	6,1	*	*
PPHM2	343,0	24,4	1,63	0,05

*Análise não disponível.

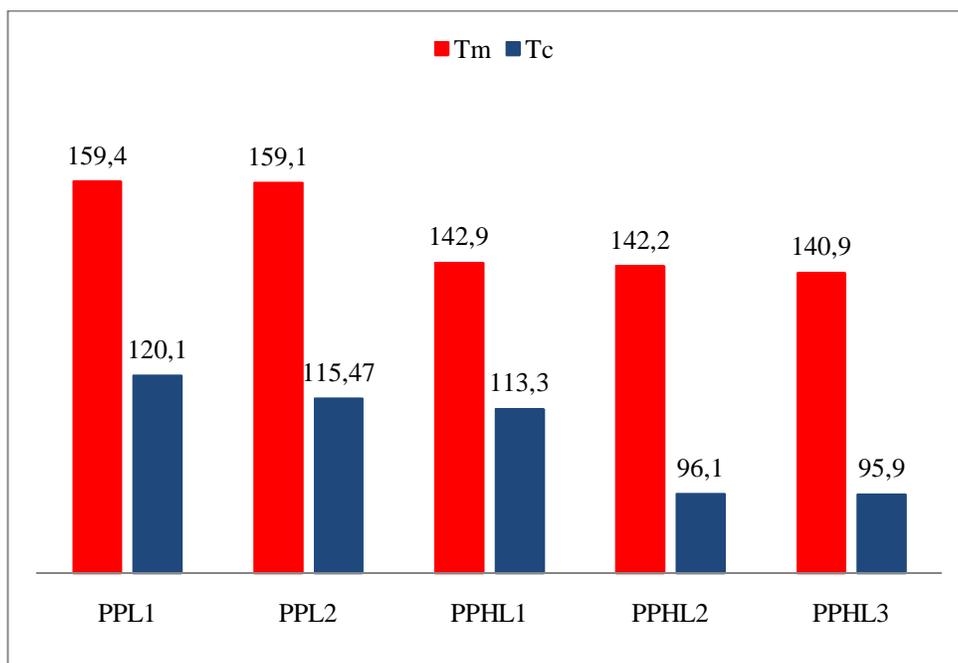


Figura 4.32: Comportamento térmico das amostras de polipropileno / 1-hexeno sintetizadas em lama.

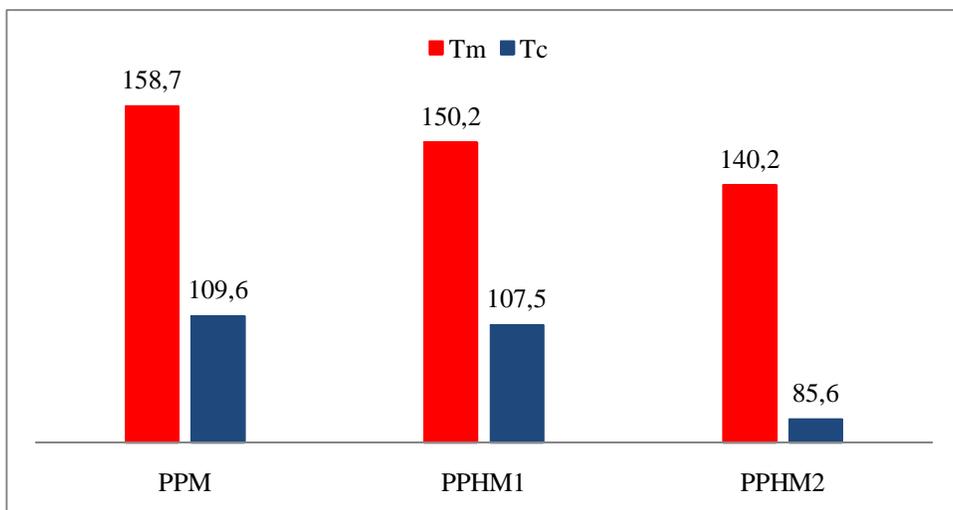


Figura 4.33: Comportamento térmico das amostras de polipropileno / 1-hexeno sintetizadas em massa.

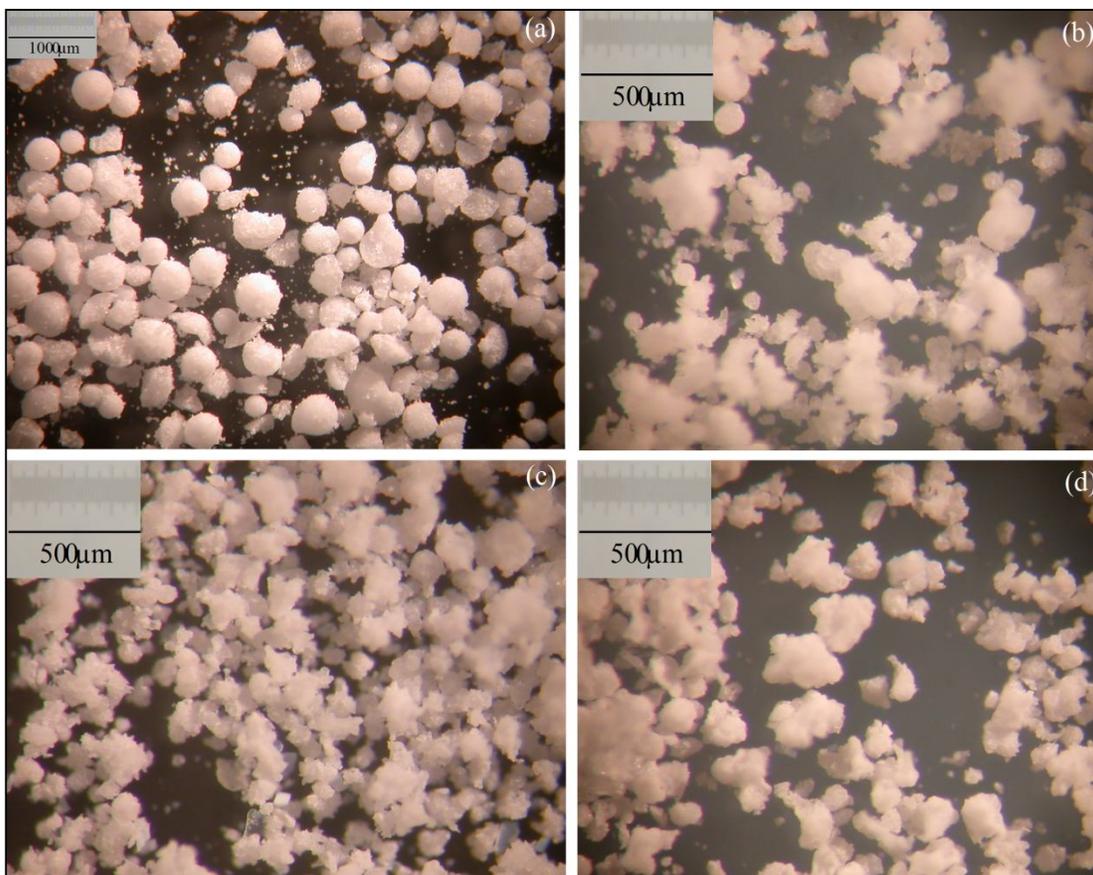


Figura 4.34: Micrografia das amostras PPL2 (a), PPHL1 (b), PPHL2 (c) e PPHL3 (d).

Na Figura 4.34 é possível acompanhar a morfologia final das partículas poliméricas obtidas com diferentes quantidades de 1-hexeno adicionado ao meio reacional. As micrografias dos copolímeros de propeno / 1-hexeno mostram que as amostras perdem a forma regular à medida que o caráter de elastômero do polímero aumenta, a adição do comonômero torna o polímero mais elastomérico e com maior tendência a formar aglomerados.

Já na Figura 4.35, as micrografias dos copolímeros produzidos em massa mostram que a cristalinidade do polímero se mantém na amostra PPHM1, mas que o aumento do teor de 1-hexeno torna o material mais floculento e menos cristalino. A presença de finos na amostra de PPHM2 pode ser explicada pela altas taxas de cisalhamento no interior do reator. Apesar disso, é importante enfatizar que as partículas não são pegajosas e fluem com naturalidade quando submetidas ao campo gravitacional.

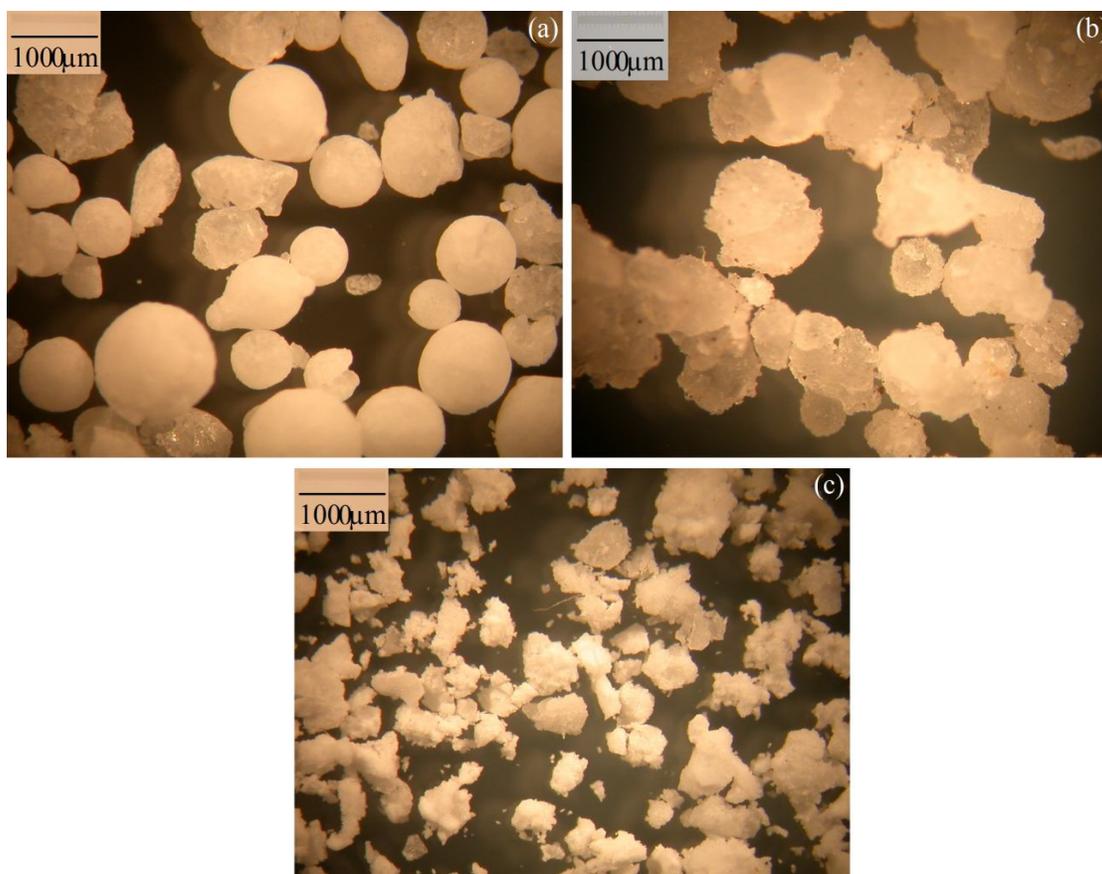


Figura 4.35: Micrografia das amostras PPM1 (a), PPHM1 (b) e PPHM2 (c).

Conforme observado nos casos anteriores, ocorre uma redução dos valores de densidade obtidos nos ensaios, à medida que conforme ocorre o aumento da quantidade de 1-hexeno alimentado, sendo esta queda uma evidência da incorporação do comonômero à cadeia principal de polipropileno, tanto nos polímeros sintetizados em massa quanto nos polímeros sintetizados em lama. Nas Figuras 4.36 e 4.37 este comportamento é mostrado. Observa-se, no entanto, a redução menos pronunciada das densidades do polímero final, e até um aumento de densidade aparente do pó (o que pode ser interessante do ponto de vista industrial). Esse comportamento pode refletir as diferentes estruturas moleculares geradas durante as copolimerizações com dienos e α -olefinas.

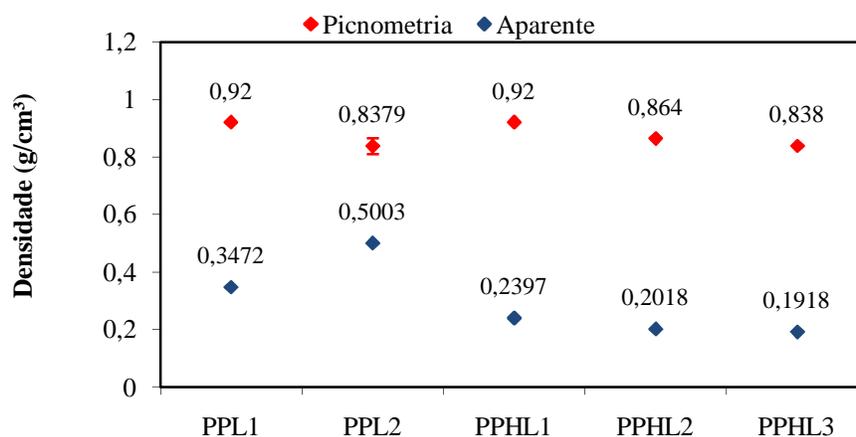


Figura 4.36: Densidade das amostras de poli(propeno / 1-hexeno) sintetizadas em lama.

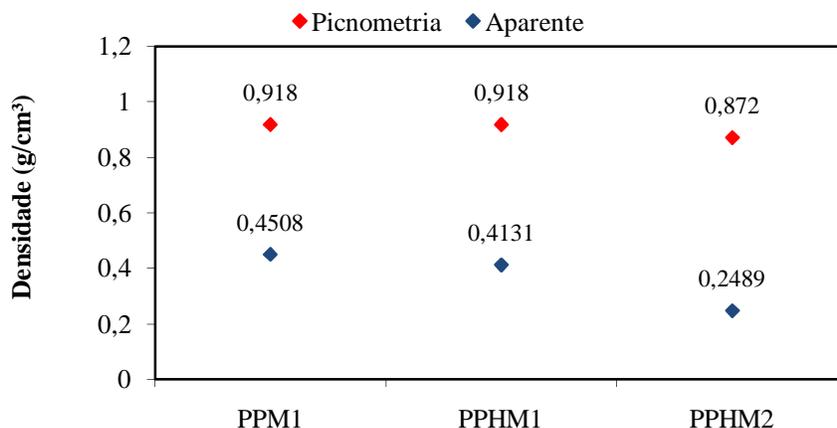


Figura 4.37: Densidade das amostras de poli(propeno / 1-hexeno) sintetizadas em massa.

A análise da solubilidade em xileno da Figura 4.38 e Figura 4.39 demonstra que ocorre um aumento considerável da solubilidade do polímero com o aumento da concentração inicial de 1-hexeno. Esta é mais uma evidência da incorporação do comonômero à cadeia polimérica, levando à desestruturação da fase cristalina do homopolímero e permitindo maior interação com o solvente. Este comportamento é observado tanto nos polímeros obtidos por reação em massa quanto naqueles obtidos nas reações em lama. Não se observa a diminuição de solubilidade em xileno, característica das estruturas reticuladas (OJEDA *et al.*, 1996, COLLE, *et al.*, 2008).

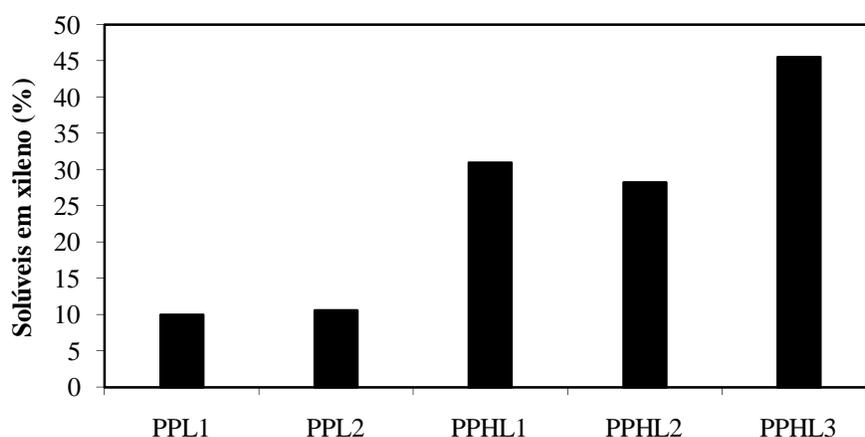


Figura 4.38: Teste de extraíveis em xileno nas amostras de poli(propeno / 1-hexeno) sintetizadas em lama.

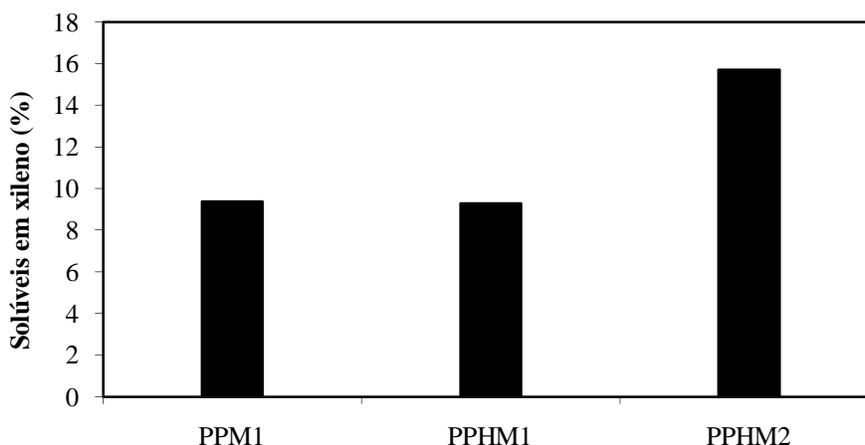


Figura 4.39: Teste de extraíveis em xileno nas amostras de poli(propeno / 1-hexeno) sintetizadas em massa.

As massas molares apresentadas na Tabela 4.11 são compatíveis com as massas molares de resinas industriais, confirmando a facilidade de produzir as resinas comercialmente, no entanto não pode ser notado nenhuma tendência no comportamento de Mw e IPD conforme se aumentou a concentração de 1-hexeno no meio reacional.

Tabela 4.11: Massa molar e distribuição de massas molares das amostras de propeno / 1-hexeno.

Código	Mw (g/mol)	IPD
PPL1	229606	3,4
PPL2	270308	6,9
PPHL1	225058	5,5
PPHL2	333686	5,1
PPHL3	260244	7,0
PPHM1	875762	8,3
PPHM2	541216	4,9

4.3 Homopolimerização de Eteno

O estudo do perfil de consumo de monômero, expresso pela vazão de gás alimentada ao reator durante a polimerização, também foi conduzido para a reação com eteno com o propósito de investigar o comportamento cinético do sistema utilizado nesta dissertação. Um perfil cinético representativo da polimerização de eteno com catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade é apresentado na Figura 4.40. As mesmas oscilações observadas na curva do consumo de propeno se repetem para o eteno, porque o aparato experimental utilizado em ambos os testes de sorção foi o mesmo e o sistema de controle de temperatura composto por um termopar, uma válvula solenóide, uma serpentina interna e um controlador, é ineficiente para remoção do calor de reação, como já discutido.

Enquanto o sistema de controle consegue atuar satisfatoriamente, a temperatura se mantém num patamar mais baixo, favorecendo a atividade catalítica. A pressão do reator

diminui e o consumo de eteno aumenta. Com o aumento da atividade catalítica, a temperatura do reator se eleva, desorvendo parcialmente o monômero solubilizado no diluente e aumentando a pressão do reator, reduzindo como consequência a vazão de monômero para o interior do reator.

Como já discutido, para elevar a capacidade térmica do sistema pode-se aumentar o volume de solvente de 100 mL para 150 mL, tornando o controle de temperatura se torna mais eficiente. Com a diluição dos reagentes ocorre uma ligeira queda de atividade catalítica e a curva de consumo de eteno apresenta, menos oscilações. Este efeito foi mais pronunciado para o propeno porque o perfil cinético da homopolimerização foi mais oscilatório.

Os minutos iniciais, tanto da polimerização quanto do teste de sorção, são marcados pelo alto consumo de gás por causa do enchimento do reator. Após este tempo, as pequenas oscilações no consumo de eteno durante o teste de sorção equivalem à adsorção/dessorção de gás no diluente. Com o decorrer do tempo, a vazão de monômero atinge valores marginais porque o isododecano está próximo do seu ponto de saturação. Na Figura 4.41 é possível observar que cerca de 20% do eteno computado como reagente nas homopolimerizações e copolimerizações se refere à saturação do diluente. Este comportamento também foi notado no propeno.

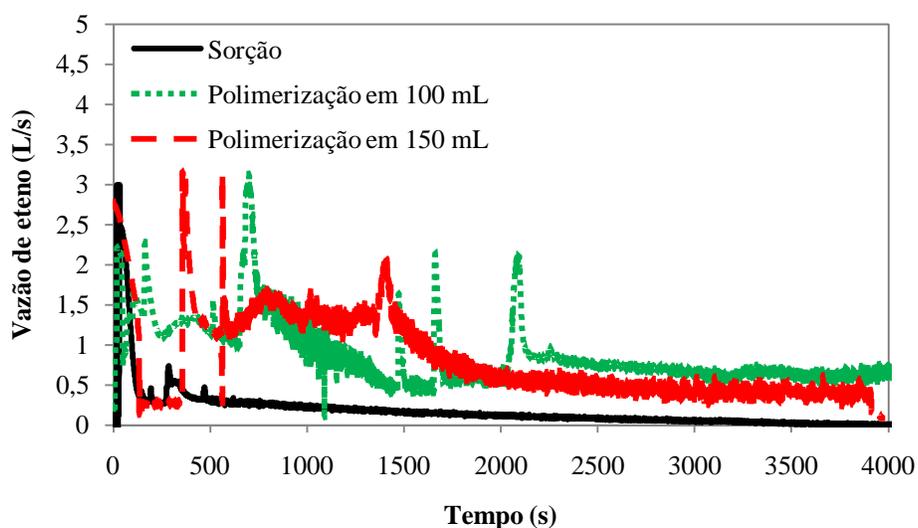


Figura 4.40: Perfil de consumo de eteno – Teste de sorção *versus* Homopolimerização

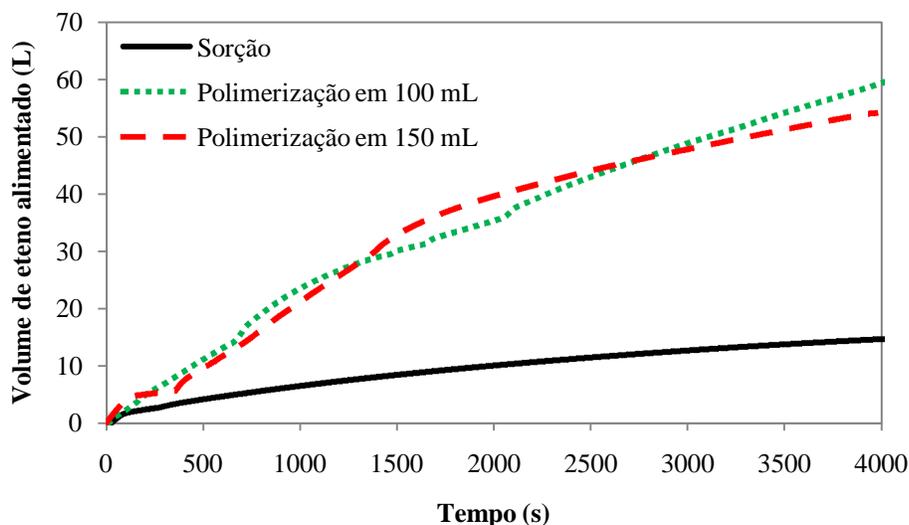


Figura 4.41: Volume de eteno alimentado – Teste de sorção *versus* Homopolimerização

A micrografia do polietileno, conforme ilustrado Figura 4.42, as partículas do polímero encontram-se quebradas e finamente divididas, com aspecto bastante irregular que se torna mais pronunciado em sistemas sem hidrogênio e em que o catalisador não passou por um processo de pré-polimerização. Diferentemente das micrografias com polipropileno, Figura 4.6, que mostram polímeros morfologicamente bem estruturados e com forma esférica, a morfologia do polietileno obtido é irregular (NEJAD *et al*, 2008). Esse comportamento é devido à fragmentação das partículas uma vez que o polietileno é insolúvel no diluente. Deve-se ressaltar que o sistema catalítico aqui estudado foi desenvolvido especificamente para as polimerizações de polipropileno.

A Figura 4.43 exibe o espectro de RMN característico do polietileno sintetizado com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade. O sinal do carbono metilênico se encontra na região de 30 ppm.

4.3.1 Planos Experimentais

As condições experimentais da homopolimerização e das copolimerizações conduzidas em lama foram as mesmas em todas as reações que usaram o eteno como

monômero. A variável manipulada no sistema foi a quantidade de comonômero, 1,5-hexadieno ou 1,7-octadieno, adicionada ao meio reacional. Na Tabela 4.12 estão resumidas as condições iniciais usadas nas polimerizações em lama de eteno. O número de moles de dieno variou nas reações com eteno da mesma maneira que nas reações com propeno.

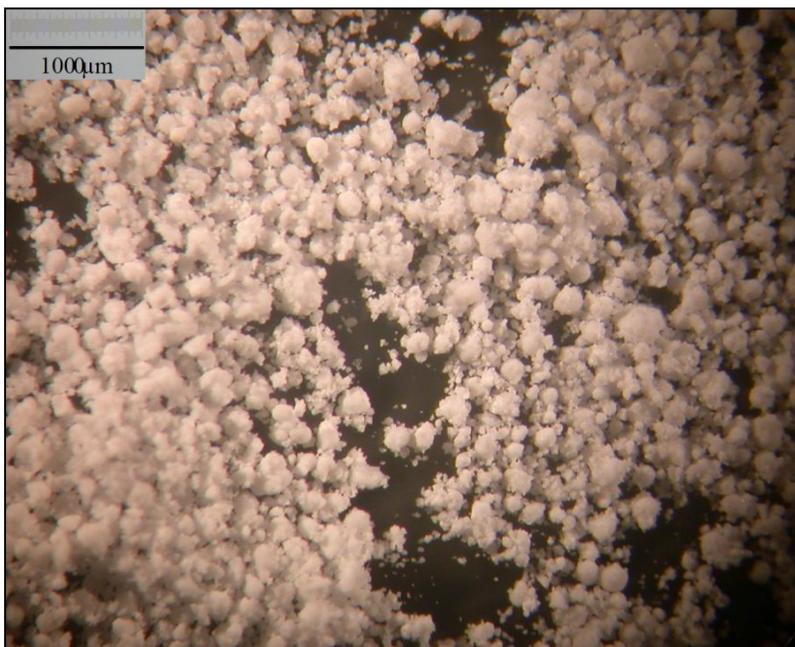


Figura 4.42: Micrografia do polietileno produzido com reagente não diluídos.

Tabela 4.12: Plano experimental das polimerizações de eteno em lama.

Código do experimento	Hexadieno alimentado (mol/L)	Octadieno alimentado (mol/L)	Razão Al/Ti (mol/mol)
PEL1	0	0	706
PEHDL1	0,42	0	706
PEHDL2	0,84	0	706
PEHDL3	1,68	0	706
PEODL1	0	0,34	706

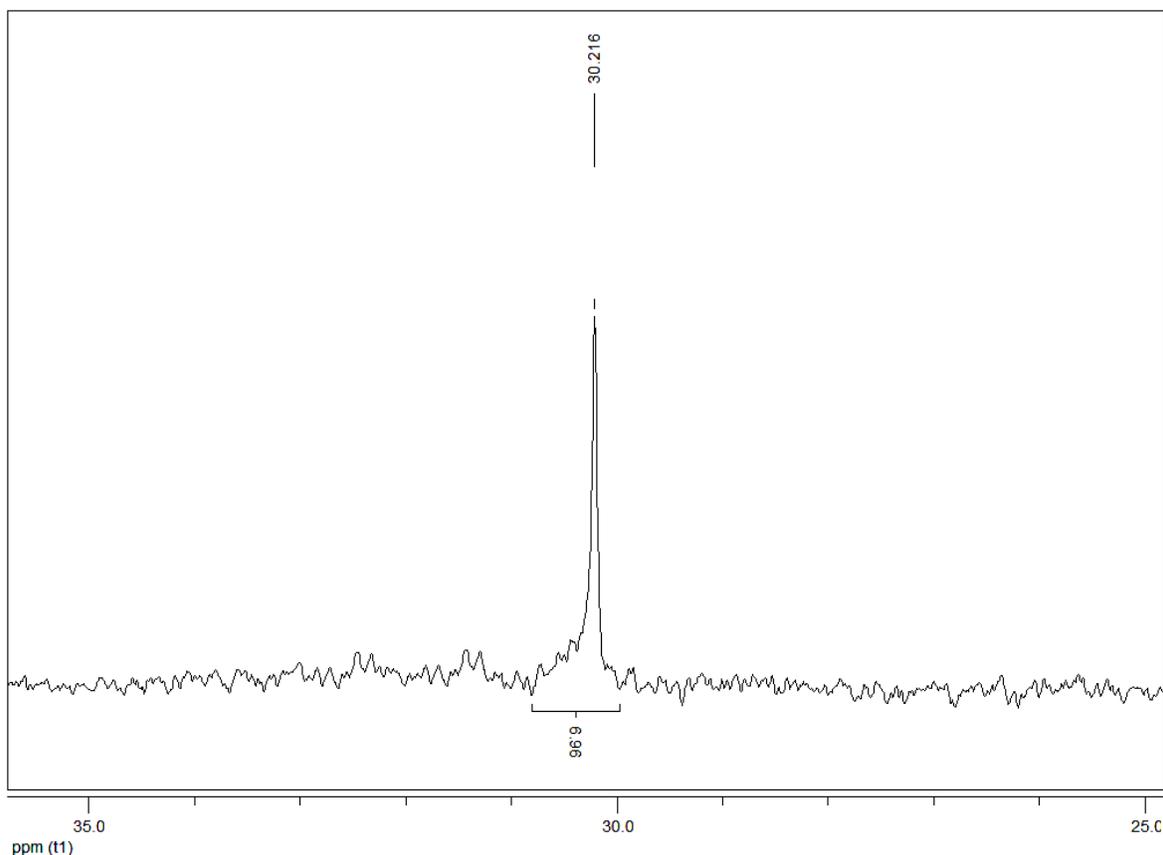


Figura 4.43: Espectro de RMN-¹³C do polietileno produzido com reagentes não diluídos.

4.3.2 Copolimerização Eteno-Hexadieno

A Tabela 4.13 mostra a faixa de detecção esperada para cada sinal, baseado nos espectros de RMN-¹³C. Como nos casos anteriores, admite-se que a incorporação do dieno leva à formação de estruturas cíclicas. De acordo com a Tabela 4.13, para o polietileno o pico referente ao CH₂ (A, B) pode ser encontrado na região de 30 ppm. Para o poli(1,5-hexadieno) são obtidos picos em torno de 37,5 ppm para o CH₂ (C) não pertencente ao ciclo. A faixa de detecção para o CH₂ (E, G, H) do anel é bem ampla, indo de 33 até 42 ppm e abrangendo o CH₂ da cadeia principal. Por esta razão, estes sinais não devem ser utilizados nos cálculos de composição. O sinal característico do CH (D, F) se localiza na faixa de detecção 40-41 ppm.

Na Figura 4.44 é possível observar seis picos principais com estruturas finas característicos do poli(1,5-hexadieno) na amostra PEHDL1. Outro pico que se destaca está em 20,795 ppm e diz respeito ao carbono metilênico no interior de longas sequências de polietileno. Na região onde poderiam aparecer os sinais referentes às insaturações, 114,6 ppm e 139,5 ppm, não há picos significativos (MATOS, 1993). Os dados obtidos indicam uma vez mais que não há insaturações pendentes na cadeia e que de fato ocorre a incorporação intramolecular das insaturações, formando ciclos.

Tabela 4.13: Caracterização do poli(eteno / 1,5-hexadieno) (BRANDOLINI & HILLS, 2000).

Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A – B	CH ₂	30,0
C	CH ₂	37,5
D – F	CH	39,8 / 41,2
E	CH ₂	39,8 / 41,6
G – H	CH ₂	33,8 / 32,7

A Tabela 4.14 mostra o grau de incorporação de 1,5-hexadieno ($I_{C6=}$) em condições experimentais distintas em relação à concentração de dieno ($X_{C6=}$) alimentada ao reator. Observa-se que a incorporação do comonômero na cadeia polimérica ocorre de forma significativa mesmo com a queda da atividade do catalisador. A atividade catalítica é influenciada de forma significativa pela concentração de 1,5-hexadieno na alimentação do reator. Como consequência da menor reatividade do dieno, a atividade da polimerização diminui, à medida que a concentração de 1,5-hexadieno é aumentada na alimentação da batelada. Os dados obtidos sugerem que a razão de reatividade r_1 é de ordem de 1-2, sendo

notável que a incorporação de 1,5-hexadieno possa ocorrer a altas taxas com um sistema convencional de reação.

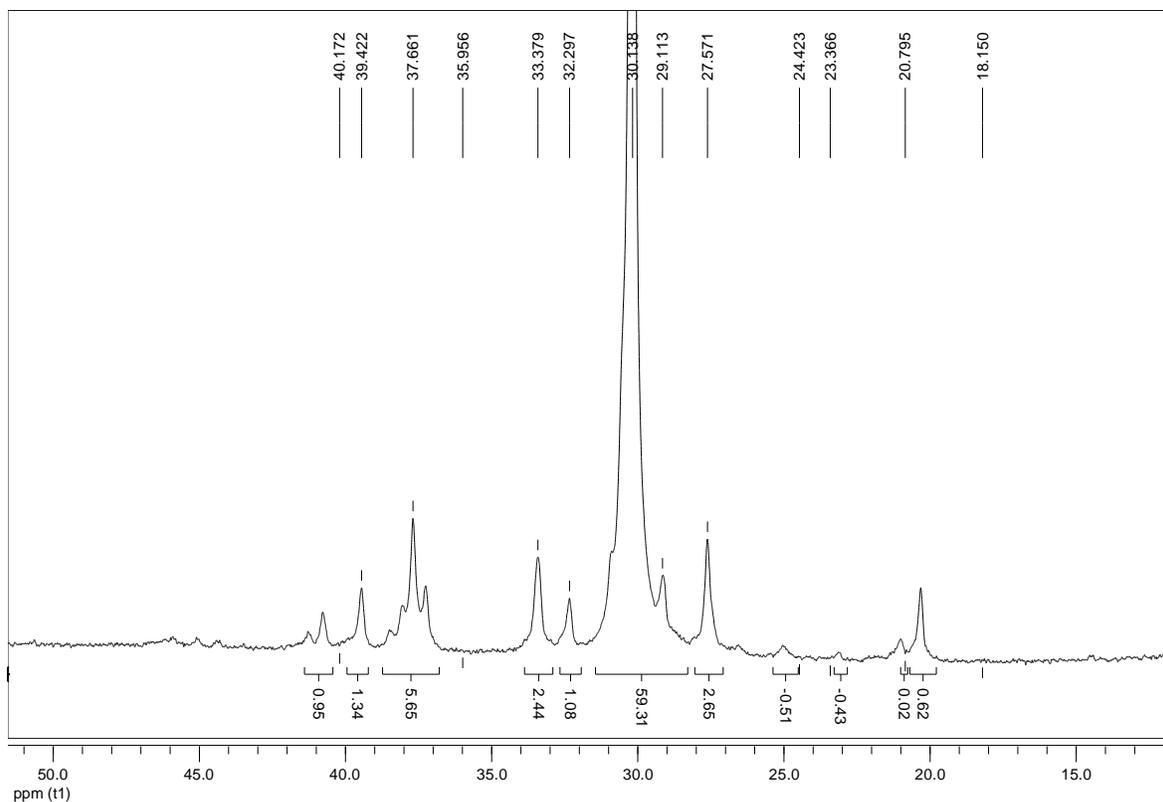


Figura 4.44: Espectro de RMN-¹³C da amostra PEHDL1.

Tabela 4.14: Incorporação de 1,5-hexadieno a cadeia de polietileno.

Experimento	Atividade (g _{POL} /g _{TI} /h)	X _{C6=} (% molar)	I _{C6=} (% molar)	I _{C6=} /X _{C6=}
PEL1	29,3	0	0	-
PEHDL1	18,7	4,2	4,17	1
PEHDL2	10,8	8,4	5,03	0,60
PEHDL3	6,2	16,8	*	*

*Análises não disponíveis.

Na Figura 4.45, através da técnica de FT-IR, foi possível verificar a presença de bandas de absorção em 1650 cm^{-1} , que caracterizam as insaturações pendentes nas amostras com 1,5-hexadieno. Essas bandas, no entanto, são fracas e pouco intensas. As bandas de absorção típicas do polietileno, νCH_2 , δCH_2 e rCH_2 , se localizam em $2850\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, 1460 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , respectivamente. As bandas que se referem ao estiramento das ligações C-C e a deformação angular dos grupos CH se localizam em 890 cm^{-1} . A presença da estrutura cíclica é responsável pela banda em 850 cm^{-1} e pelo alargamento do pico em 1440 cm^{-1} . A formação de ciclos é certamente em relação à adição que preserva uma ligação vinílica (CARVALHO *et al.*, 2007).

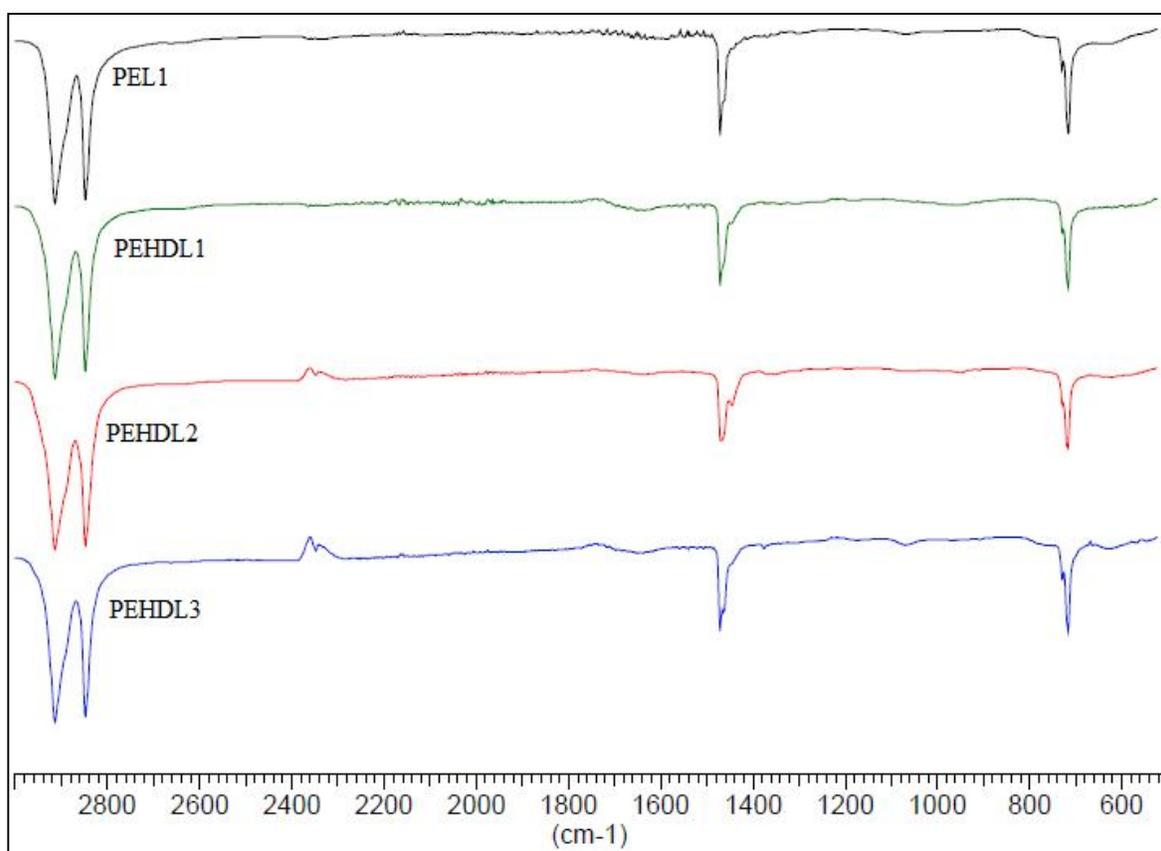


Figura 4.45: Espectro de FT-IR das amostras de polietileno / 1,5-hexadieno sintetizadas em lama.

Na Figura 4.46 as temperaturas de transição térmica das amostras de poli(etileno / 1,5-hexadieno) com diferentes teores de dieno são comparadas à do homopolímero. A

inserção dos comonômeros provoca uma desorganização na estrutura cristalina do homopolímero de polietileno, fazendo com que menos energia seja necessária para fusão do polímero, reduzindo conseqüentemente sua temperatura de fusão. O pequeno aumento observado nas amostras de PEHDL3 pode ser evidência de reticulações na cadeia polimérica.

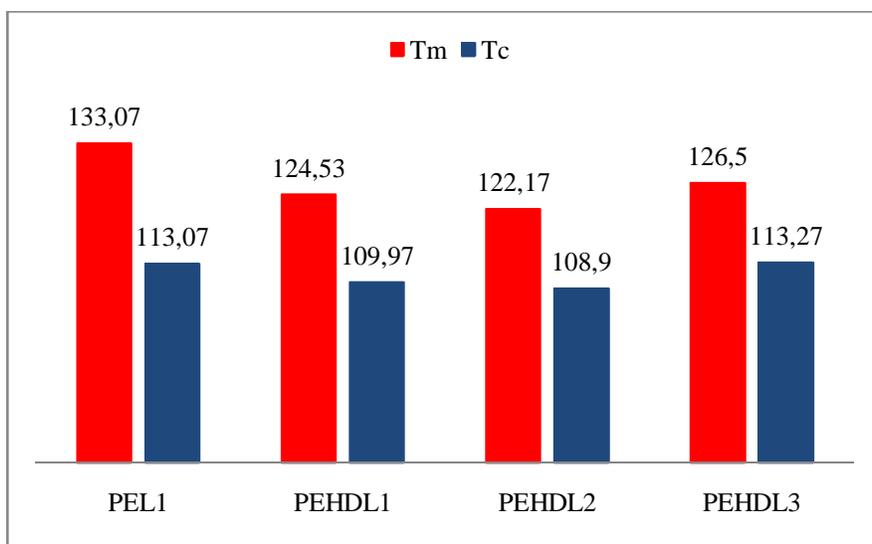


Figura 4.46: Comportamento térmico das amostras de polietileno / 1,5-hexadieno.

A Figura 4.47 mostra a redução da densidade para a amostra PEHDL1 devido à incorporação do 1,5-hexadieno. As amostras PEHDL2 e PEHDL3, que possuem maior quantidade comonômero, apresentam densidades maiores por causa do aumento do grau de reticulação do polímero.

A análise das micrografias dos copolímeros de eteno / 1,5-hexadieno mostra que os finos se aglomeram ao redor das partículas de polímero, que se tornam mais elastoméricas à medida que maiores quantidade de comonômeros são alimentadas no início da polimerização. Na Figura 4.48 é possível observar a evolução deste comportamento, que se torna mais evidente em maiores concentrações de 1,5-hexadieno. A aglomeração controlada das partículas dá origem a uma morfologia flocular controlada, capaz de fluir normalmente quando exposta ao campo gravitacional. A formação de partículas maiores pode ser também resultante das menores taxas de reação e menor taxa de fragmentação.

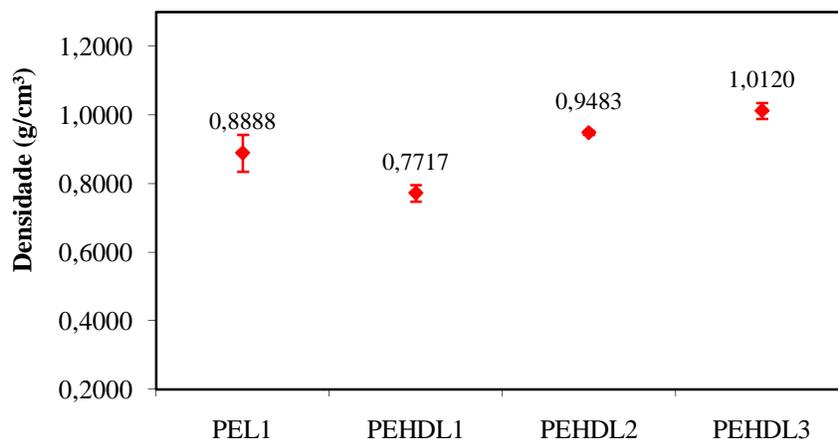


Figura 4.47: Medidas de densidade por picnometria das amostras de poli(eteno / 1,5-hexadieno).

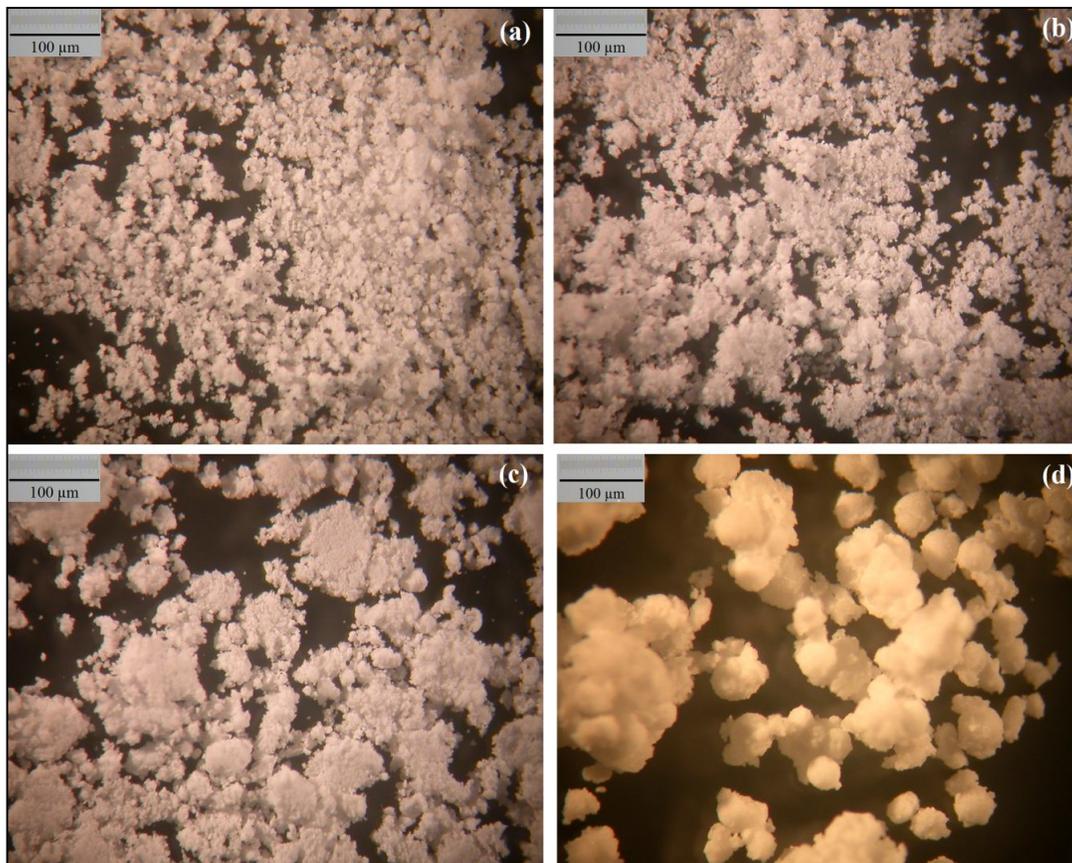


Figura 4.48: Micrografia das amostras PEL1 (a), PEHDL1 (b), PEHDL2 (c) e PEHDL3 (d).

4.3.3 Copolimerização Eteno-Octadieno

Como é possível observar nas Figuras 4.49 e 4.50, o perfil de consumo de eteno na copolimerização com 0,42 mol/L de 1,7-octadieno alimentados foi menos estável ao longo de toda a reação em relação ao perfil de consumo da homopolimerização. O volume total de eteno admitido no reator também foi inferior. A queda na taxa de reação é explicada pela redução da reatividade do sistema provocada pela presença do 1,7-octadieno.

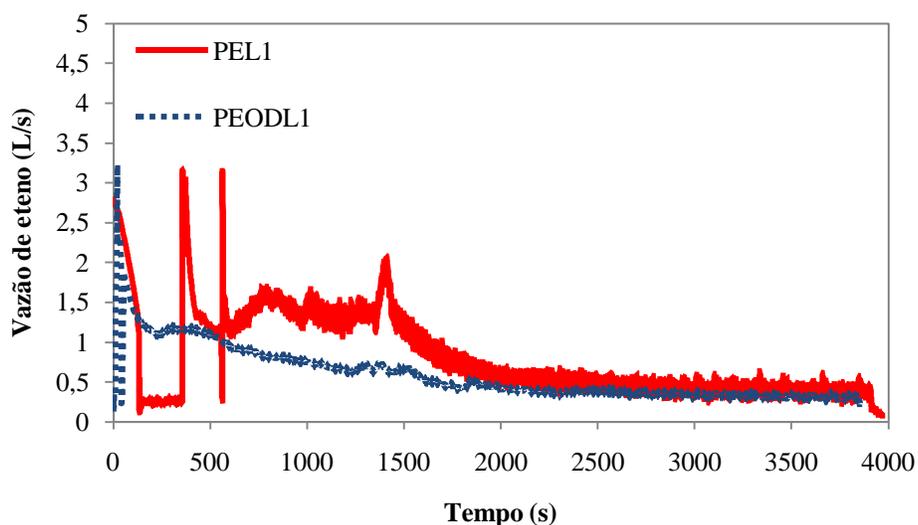


Figura 4.49: Perfil de consumo de eteno – Homopolimerização *versus* Copolimerizações com 1,7-octadieno.

Na Tabela 4.15 observa-se redução da atividade do polímero de eteno / 1,7-octadieno em relação ao polietileno provocada pela queda da reatividade do sistema.

A Figura 4.51 mostra as temperaturas de fusão e cristalização das amostras PEL1 e PEODL1. A incorporação do comonômero é caracterizada pela modificação das transições térmicas para valores mais baixos. Assim como ocorreu nas amostras de poli(eteno / 1,5-hexadieno), a incorporação de 1,7-octadieno no polietileno resulta na redução da fração de fase cristalina da resina, reduzindo suas temperaturas características de transição. A redução em 10°C da temperatura de fusão do polímero é bem significativa uma vez que a quantidade de 1,7-octadieno adicionada é pequena.

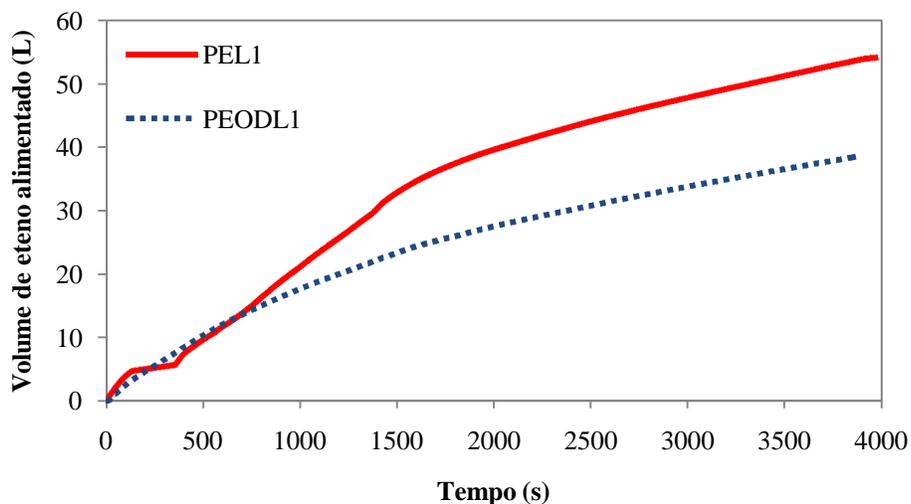


Figura 4.50: Volume de eteno alimentado – Homopolimerização *versus* Copolimerizações com 1,7-octadieno.

Tabela 4.15: Incorporação de 1,7-octadieno a cadeia de polietileno.

Experimento	Atividade (g _{POL} /g _{Ti} /h)	X _{C8=} (% molar)
PEL1	29,3	0
PEODL1	16,2	4,2

Na Figura 4.52 é possível observar ocorre redução da densidade na amostra PEODL1 devido à incorporação do 1,7-octadieno, que desorganiza a estrutura molecular do homopolímero. No entanto, a densidade aparente não acompanhou a redução da densidade medida no picnômetro, o que pode ser vantajoso industrialmente.

A Figura 4.53 compara micrografias feitas para o copolímero de eteno / 1,7-octadieno e para o polietileno. Apesar das partículas nos dois polímeros estarem sob o aspecto de pó, o copolímero já se apresenta com maior aglomeração devido ao caráter elastomérico do poli(1,7-octadieno) e à redução de atividade de polimerização.

A diferença mais evidente entre os espectro de infravermelho do polietileno e do seu copolímero com 1,7-octadieno apresentados na Figura 4.54 é o surgimento de uma banda de absorção em 1650 cm⁻¹. Esta banda representa as ligações vinílicas presentes nas

cadeias laterais. No entanto, como em todos os casos anteriores, essa banda é fraca e pouco pronunciada, indicando a inexistência de insaturações pendentes em quantidades apreciáveis.

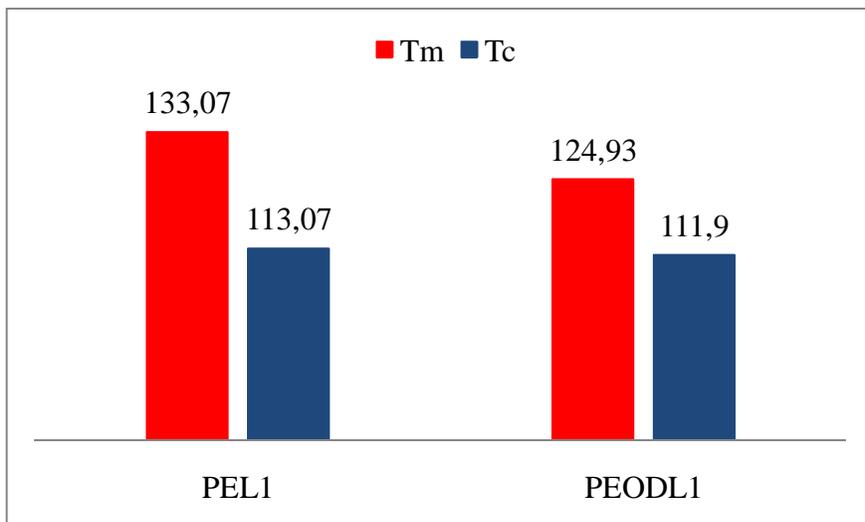


Figura 4.51: Comportamento térmico da amostra de polietileno / 1,7-octadieno comparada ao homopolímero.

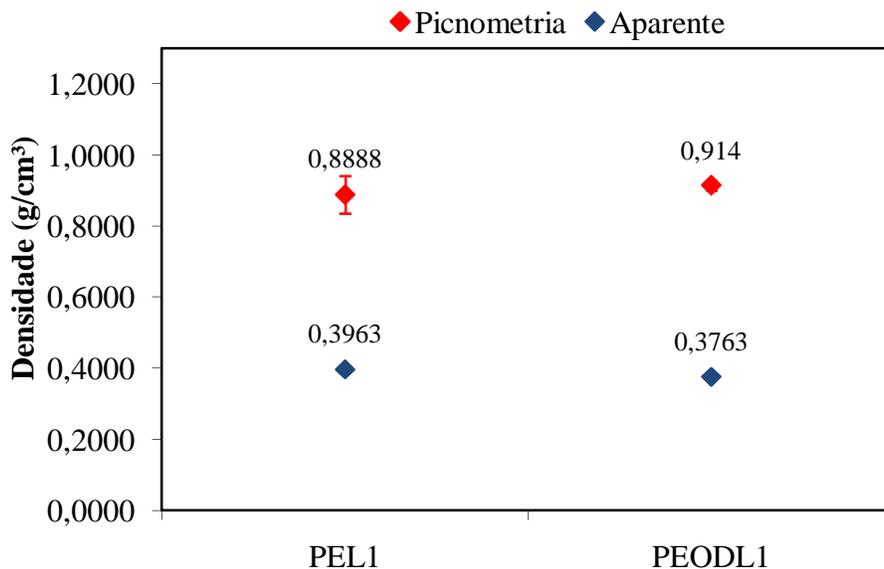


Figura 4.52: Densidade da amostra de poli(etileno / 1,7-octadieno).

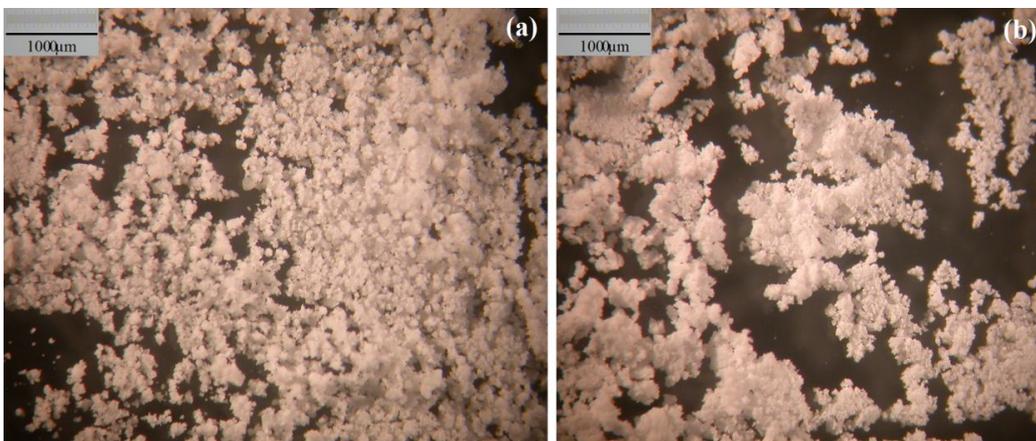


Figura 4.53: Micrografia das amostras PEL1 (a) e PEODL1 (b).

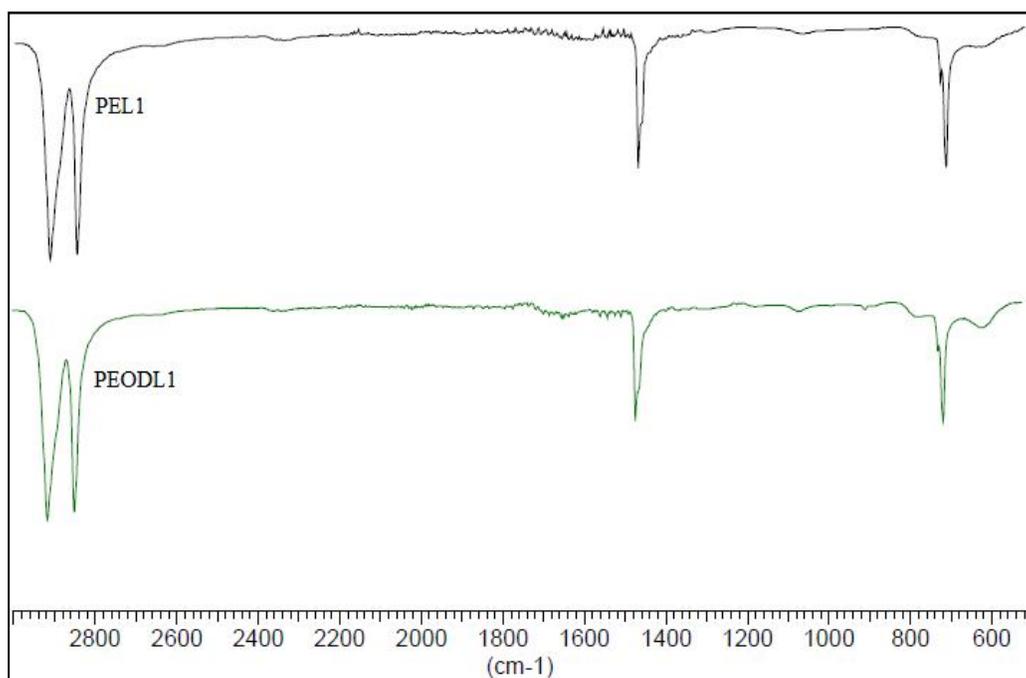


Figura 4.54: Espectro de FT-IR da amostra de polietileno / 1,7-octadieno comparada ao homopolímero.

4.4 Proposta de um Mecanismo de Propagação

A partir da caracterização por ressonância magnética, infravermelho, calorimetria, densidade e solubilidade em xileno dos copolímeros de eteno e propeno com 1,5-hexadieno

e 1,7-octadieno é possível propor um mecanismo cinético para a etapa de propagação que resulte dê origem às estruturas cíclicas e reticuladas observadas nos polímeros sintetizados para esta dissertação.

Três são os tipos possíveis de reação de propagação na copolimerização de α -olefina e dienos não conjugados: (i) adição 1-2 de apenas uma dupla ligação, que reage formando um polímero linear com um grupo vinílico pendente; (ii) adição do dieno, imediatamente seguida da ciclização intramolecular, resultando na formação de cicloalcanos ao longo da cadeia polimérica principal; (iii) reações entre as duplas ligações pendentes, formando pontos de reticulação. Na Figura 4.55 estão esquematizados os tipos de propagação possíveis de ocorrer na copolimerização de olefina e diolefina, onde R varia de acordo com o dieno. Quanto maior o número de carbonos, maior o impedimento estérico do comonômero, dificultando a reação de inserção e reduzindo a reatividade como verificado experimentalmente, existe maior tendência de ocorrer ciclização em detrimento da propagação intermolecular; como consequência, o polímero possui predominantemente estruturas cíclicas no interior da cadeia principal.

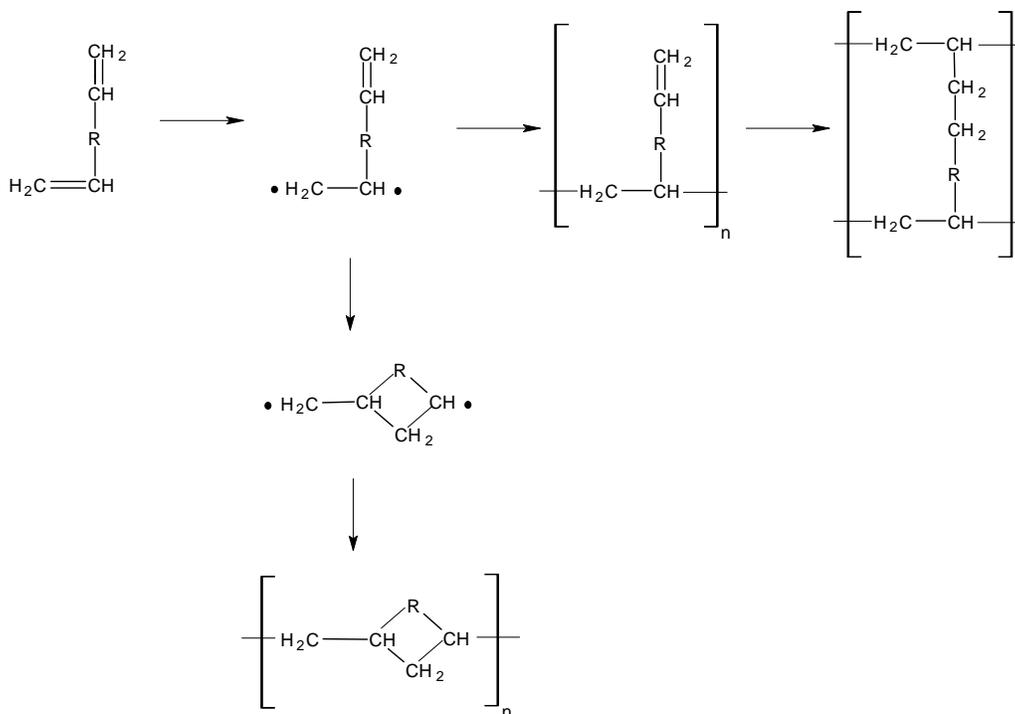


Figura 4.55: Mecanismo de copolimerização de α -olefinas e dienos (ODIAN, 2004; SARZOTTI *et al.*, 2005).

4.5 *Estudo de Modelagem*

O catalisador utilizado neste trabalho é um catalisador Ziegler-Natta de quarta geração pré-polimerizado e suportado em $MgCl_2$, para o qual a cinética de polimerização vem sendo estudada extensivamente. Este tipo de catalisador pode produzir poliolefinas com ampla distribuição de massas molares devido à existência de múltiplos sítios ativos, o que também torna o estudo cinético mais complexo. O amplo conjunto de mecanismos de reação e parâmetros cinéticos ainda não foi bem estabelecido na literatura aberta, e, frequentemente, os parâmetros diferem entre si porque dependem do sistema reacional estudado (SILVA, 2006; LUO *et al*, 2009). Desta forma, com a finalidade de se conhecer as constantes de propagação e as razões de reatividade para os pares monômero / comonômero estudados, a modelagem matemática do processo em lama foi realizada a partir de simplificações como desconsideração da capa gasosa, irrelevância dos efeitos termodinâmicos e coeficiente global de troca térmica suficientemente grande para manter a temperatura do meio isotérmica.

O esquema cinético proposto está baseado nas cinco etapas usuais de polimerização por adição: ativação, iniciação, propagação, transferência de cadeia e desativação, como mostrado na Tabela 4.16.

Para proteger as partículas do catalisador da quebra nos estágios iniciais da polimerização, a pré-polimerização é adotada em diversos processos. Durante a pré-polimerização os sítios potenciais do catalisador são ativados rapidamente pelo cocatalisador ou espontaneamente de forma controlada, em condições moderadas de reação. No caso do catalisador usado nesta dissertação, ele já vem pré-polimerizado e por isso não houve necessidade de realizar esta etapa no laboratório. Na Equação (4.1), C_i representa o catalisador no estágio inicial da reação, C_0 representa o catalisador ativado e k_{iA} é a constante cinética de ativação do catalisador correspondente ao i -ésimo sítio (LUO *et al*, 2009).

Nas Equações (4.2) e (4.3), M_1 e M_2 representam o monômero e o comonômero, respectivamente. A etapa de iniciação é caracterizada pela ativação das espécies pelo catalisador ativado na etapa anterior sendo considerado apenas um sítio catalítico potencial. P_1 é uma cadeia viva formada pelo monômero ativado e Q_1 é uma cadeia viva formada pelo

comonômero ativado. A velocidade específica da reação de ativação das espécies foi considerada igual à velocidade de crescimento da cadeia polimérica, k_{P11} e k_{P22} .

A propagação ocorre quando o monômero entra em contato com o sítio ativo do catalisador e as unidades monoméricas são adicionadas ao polímero em crescimento. Considerando-se a polimerização simultânea do monômero e comonômero, existem quatro possíveis reações de propagação, como discutido anteriormente no Capítulo 2.

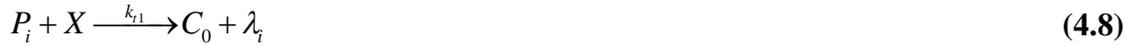
A reação de terminação ocorre quando uma ligação polímero-sítio é quebrada pelo agente de transferência de cadeia, X , que representa H_2 , M_1 , ou M_2 , deixando o sítio livre para reiniciar o crescimento de uma nova cadeia polimérica. A terminação por decaimento caracteriza a desativação espontânea da cadeia em crescimento. λ_i é o polímero morto formado (MATOS *et al*, 2001).

A desativação do catalisador provocada por impurezas do sistema foi descartada, por não ter sido considerada a presença de compostos prejudiciais à atividade catalítica. Ao cocatalisador foi atribuída a minimização do envenenamento do catalisador por umidade e presença de oxigênio.

Tabela 4.16: Esquema cinético da copolimerização de olefinas e diolefinas com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos.

Ativação	
$C_i \xrightarrow{k_{iA}} C_0$	(4.1)
Iniciação	
$C_0 + M_1 \xrightarrow{k_{P11}} P_1$	(4.2)
$C_0 + M_2 \xrightarrow{k_{P22}} Q_1$	(4.3)
Propagação	
$P_i + M_1 \xrightarrow{k_{P11}} P_{i+1}$	(4.4)
$P_i + M_2 \xrightarrow{k_{P12}} Q_{i+1}$	(4.5)
$Q_i + M_1 \xrightarrow{k_{P21}} P_{i+1}$	(4.6)
$Q_i + M_2 \xrightarrow{k_{P22}} Q_{i+1}$	(4.7)

Terminação por transferência



Terminação por decaimento



4.5.1 Formulação dos Balanços de Massa e Energia

O controle da temperatura do reator é fundamental para uma boa condução do processo de polimerização. Mudanças de temperatura podem ativar reações paralelas de transferência, terminação e desativação de sítios, ou produzir reversibilidade de algumas etapas. Para melhor qualidade do modelo, as propriedades dos fluidos envolvidos foram consideradas funções da temperatura. Um balanço de energia macroscópico para o meio reacional resulta na Equação (4.12).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_1 C_{P1} (T_e - T) + \Delta H_1 \frac{M_1}{V_t} (k_{p11} P + k_{p21} Q) + \Delta H_2 \frac{M_2}{V_t} (k_{p12} P + k_{p22} Q) + UA(T_c - T)}{M_1 C_{P1} + M_2 C_{P2} + SC_{PS} + P_1 C_{P1} + P_2 C_{P2}} \quad (4.12)$$

onde:

T – Temperatura do reator (K);

T_e – Temperatura de entrada do monômero (K);

T_c – Temperatura da camisa do reator (K);

t – Tempo (s);

V_t – Volume de reação (L);

F₁ – Vazão de alimentação do monômero (mol/s);

C_{P1} – Calor específico do monômero (cal/mol/K);

C_{P2} – Calor específico do comonômero (cal/mol/K);

C_{PS} – Calor específico do solvente (cal/mol/K);

k_{Pij} – Constante de propagação de cadeia terminada no mero i para o monômero j (mL/mol/s);

M_1 – Número de moles de monômero (mol);

M_2 – Número de moles de comonômero (mol);

P – Número de moles de cadeia viva 1 (mol);

Q – Número de moles de cadeia viva 2 (mol);

ΔH_1 - Entalpia de reação de inserção do monômero 1 (cal/mol);

ΔH_2 - Entalpia de reação de inserção do monômero 2 (cal/mol);

UA – Coeficiente global de troca térmica (Kcal/s/K).

O modelo do processo desenvolvido a partir do balanço de massa dos componentes envolvidos nas reações apresentadas. As taxas de reação foram consideradas de 1º ordem para cada componente e as constantes de velocidade seguem a Lei de Arrhenius. Os sub-índices 1 e 2 são referentes ao monômero e comonômero, respectivamente.

Para o balanço molar do catalisador, considerou-se um sítio único na forma:

$$\frac{dCat}{dt} = -k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \left(\frac{Cat}{V_t}\right) V_t \quad (4.13)$$

onde:

Cat – Número de moles de catalisador (mol);

k_{d0} – Fator pré-exponencial da constante cinética de desativação do catalisador (1/s);

E_d – Energia de ativação da reação de desativação do catalisador (cal/mol/K);

R – Constante universal dos gases (atm.L/mol/K).

O balanço de massa para o monômero foi desenvolvido pela diferença entre sua vazão de alimentação, suficiente para manter a pressão do sistema constante, e a taxa de reação do monômero, conforme a Equação (4.14).

$$\frac{dM_1}{dt} = F_1 - \left(\frac{M_1}{V_t}\right) (k_{P11}P + k_{P21}Q) \quad (4.14)$$

As constantes cinéticas de propagação que seguem a Lei de Arrhenius foram adicionadas ao modelo segundo a Equação (4.15).

$$k_{pij} = k_{pijo} \exp\left(\frac{-E_{pij}}{RT}\right) \quad (4.15)$$

onde:

k_{pijo} – Fator pré-exponencial da constante cinética de propagação da cadeia terminada no mero i com o monômero j (mL/mol/s);

E_{pij} – Energia de ativação da reação de propagação da cadeia terminada no mero i com o monômero j (cal/mol/K).

No caso do comonômero não há alimentação durante a reação; logo, a taxa de acúmulo é igual à taxa de consumo, conforme Equação (4.16).

$$\frac{dM_2}{dt} = -M_2 (k_{P12}P + k_{P22}Q) \quad (4.16)$$

Duas equações foram utilizadas para modelar a massa de polímero em crescimento. A Equação (4.17) representa a porção de eteno ou propeno do copolímero, enquanto a Equação (4.18) diz respeito ao comonômero polimerizado.

$$\frac{dP_1}{dt} = \left(\frac{M_1}{V_t}\right) (k_{P11}P + k_{P21}Q) \quad (4.17)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = \left(\frac{M_2}{V_t}\right) (k_{P12}P + k_{P22}Q) \quad (4.18)$$

onde:

P_i – Número de moles do mero i incorporado no copolímero (mol).

O volume total de reação pode ser aproximado como a soma dos volumes de todos os componentes que participam da polimerização e descrito pela Equação (4.19).

$$V_t = S \frac{MM_S}{d_S} + M_1 \frac{MM_{M1}}{d_{M1}} + M_2 \frac{MM_{M2}}{d_{M2}} + P_1 \frac{MM_{P1}}{d_{P1}} + P_2 \frac{MM_{P2}}{d_{P2}} \quad (4.19)$$

onde:

MM_i – Massa molar do componente i (g/mol);

d_i – Densidade do componente i (g/L);

S – Número de moles de solvente (mol).

O modelo proposto, embora muito simples, permite a interpretação das atividades catalíticas e de composição do polímero final.

4.5.2 Simulação

Com os balanços de massa e energia equacionados, parâmetros de ajuste devem ser estimados para que o modelo seja realidade. O parâmetro estimado de escolha foi a constante de propagação k_p . As equações de balanço foram integradas numericamente com a técnica de BDF, implementada no código DASSL (PETZOLD, 1989). A precisão de integração foi de 1×10^{-6} . O código foi implementado em linguagem FORTRAN em computador pessoal, com configuração Athlon 64 X2 Dual Core, 2Gb de memória RAM, 250Gb de HD. Foi empregado o método de busca direto Complex (BOX, 1965), através do uso do algoritmo BCPOL da biblioteca IMSL. A região de busca é delimitada por valores determinados pelo usuário. Os parâmetros cinéticos utilizados nas simulações e as propriedades físicas e químicas foram definidos nas Tabelas 4.17 e 4.18.

Nos gráficos apresentados nas Figuras 4.56, 4.57 e 4.58 constam as simulações das reações de polimerização que foram realizadas com os parâmetros r_I e k_{P110} estimados. Ao final das simulações os valores calculados da atividade do catalisador e da composição do polímero foram comparados aos valores obtidos experimentalmente, esta comparação e os parâmetros estimados se encontram listados nas Tabelas 4.20, 4.21 e 4.22.

O comportamento observado nas curvas de composição molar das Figuras 4.56, 4.57 e 4.58 foi praticamente constante após os segundos iniciais de reação para todas as

polimerizações simuladas. As curvas de atividade do catalisador podem ser aproximadas por retas que apresentaram uma inclinação positiva.

Tabela 4.17: Parâmetros Cinéticos ($T = 343\text{K}$, $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

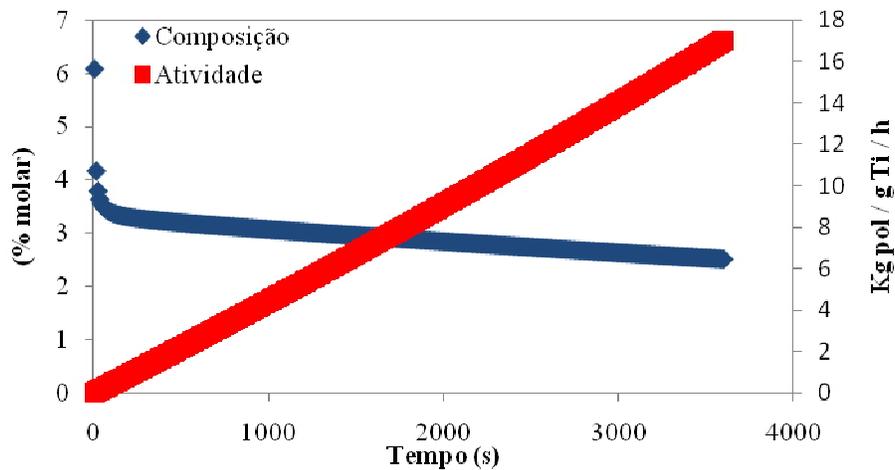
Parâmetro	Unidade	Expressão/Valor
k_{d0}	s^{-1}	0
E_d	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	1×10^4
E_{p11}	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$1,975 \times 10^3$
k_{p11}	$\text{mL.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$k_{p110} \times \exp(-E_{p11}/R/T)$
k_{p220}	$\text{mL.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$0,01 \times k_{p110}$
E_{p22}	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$1,975 \times 10^3$
k_{p22}	$\text{mL.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$k_{p220} \times \exp(-E_{p22}/R/T)$
r_2	Adimensional	0,1

Tabela 4.18: Propriedades químicas e físicas ($T = 343\text{K}$).

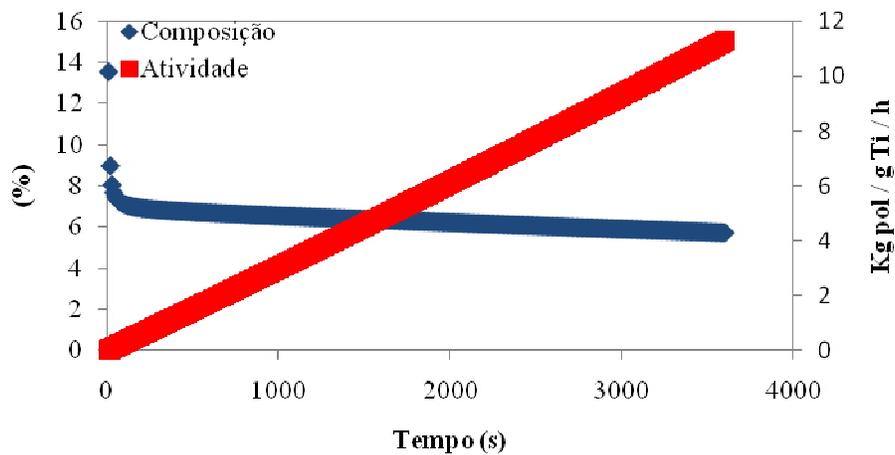
Propriedade	Unidade	Expressão/Valor
T_e	K	298
T	K	343
C_{PS}	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$10^{-4} \times T^2 + 0,0793 \times T + 57,486$
$C_{P,eteno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$4,06 \times 10^{-1} \times MM_{eteno}$
$C_{P,propeno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$(0,2812 - 1,6 \times 10^{-4} \times T + 1,54 \times 10^{-6} \times T^2) \times MM_{propeno}$
$C_{P,polietileno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$0,44258 \times MM_{eteno}$
$C_{P,polipropileno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$0,46053 \times MM_{propeno}$
$C_{P,hexadieno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	18
$C_{P,polihexadieno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	18
$C_{P,octadieno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$-0,979 + 1,729 \times 10^{-1} \times T - 9,641 \times 10^{-5} \times T^2 + 2,072 \times 10^{-8} \times T^3$
$C_{P,polioctadieno}$	$\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	18

Continuação Tabela 4.18: Propriedades químicas e físicas (T = 343K).

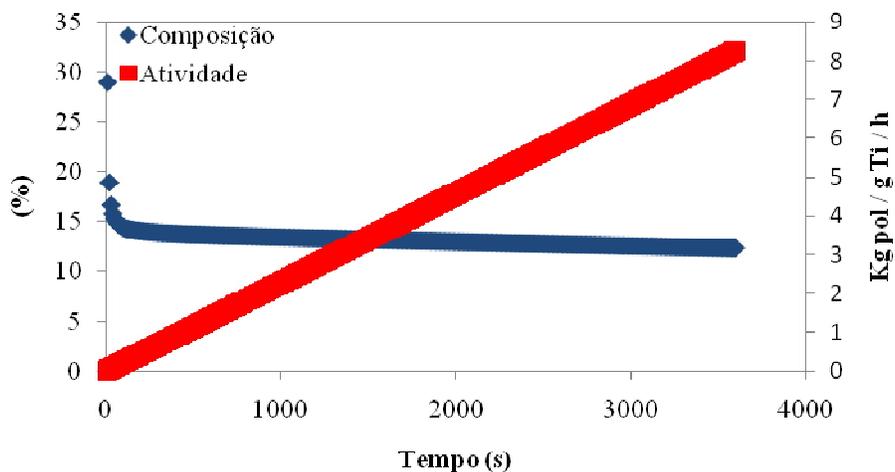
Propriedade	Unidade	Expressão/Valor
ΔH_{eteno}	cal.mol ⁻¹	121,97×MM _{eteno}
$\Delta H_{propeno}$	cal.mol ⁻¹	121,97×MM _{propeno}
$\Delta H_{hexadieno}$	cal.mol ⁻¹	20000
$\Delta H_{octadieno}$	cal.mol ⁻¹	19820
MM _S	g.mol ⁻¹	170,34
MM _{eteno}	g.mol ⁻¹	28,05
MM _{propeno}	g.mol ⁻¹	42,08
MM _{hexadieno}	g.mol ⁻¹	82,14
MM _{octadieno}	g.mol ⁻¹	110,2
d _S	g.mL ⁻¹	$8,151 \times 10^{-1} + 2,229 \times 10^{-4} \times T - 1,539 \times 10^{-6} \times T^2$
d _{eteno}	g.mL ⁻¹	$6,416 \times 10^{-1} + 4,864 \times 10^{-4} \times T - 5,422 \times 10^{-6} \times T^2$
d _{propeno}	g.mL ⁻¹	$5,099 \times 10^{-1} + 1,7498 \times 10^{-3} \times T - 5,84 \times 10^{-6} \times T^2$
d _{hexadieno}	g.mL ⁻¹	0,692
d _{octadieno}	g.mL ⁻¹	0,746
d _{polietileno}	g.mL ⁻¹	$6,802 \times 10^{-1} + 1,819 \times 10^{-3} \times T - 3,575 \times 10^{-6} \times T^2$
d _{polipropileno}	g.mL ⁻¹	$6,802 \times 10^{-1} + 1,819 \times 10^{-3} \times T - 3,575 \times 10^{-6} \times T^2$
d _{polihexadieno}	g.mL ⁻¹	0,8
d _{polioctadieno}	g.mL ⁻¹	0,8
P _{sat,S}	bar	$\exp(9,6962 - 3,88216 \times 10^3 / (T - 52,02))$
P _{sat,eteno}	bar	$\exp(8,9014 - 1,9649 \times 10^3 / (T - 50,85))$
P _{sat,propeno}	bar	$\exp(8,5245 - 1,14807 \times 10^3 / (T - 36,31)) / 4$
P _{sat,hexadieno}	bar	$\exp(16,1351 - 2728,54 / (T - 45,45)) * 0,00133322368421$
P _{sat,octadieno}	bar	$\exp(15,9630 - 3116,52 / (T - 60,39)) \times 0,00133322368421$
UA	cal.K ⁻¹	100



(a)



(b)



(c)

Figura 4.56: Simulação da polimerização em lama de eteno com 1,5-hexadieno ($k_{p110} = 1,604 \cdot 10^4$ mL/mol/s e $r_1 = 7,690252$) em diferentes condições de alimentação de comonômero – 0,42 mol/L (a), 0,84 mol/L (b) e 1,68 mol/L (c).

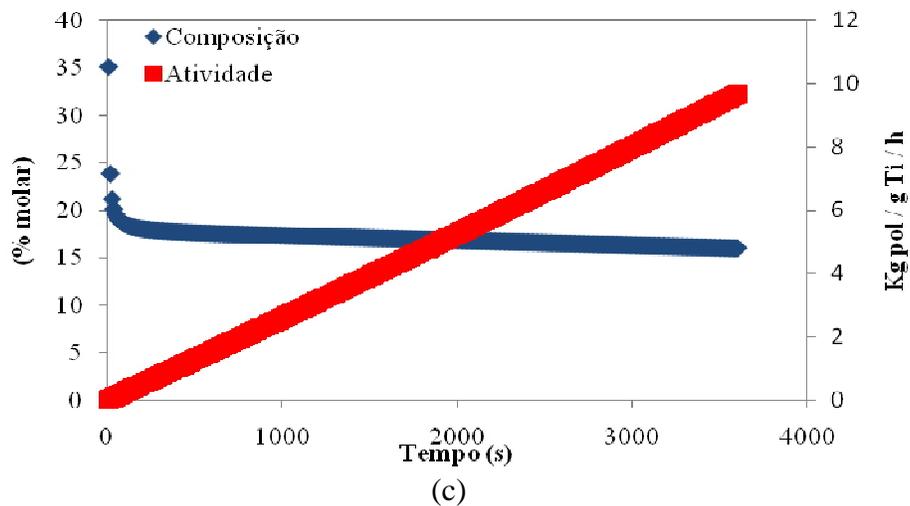
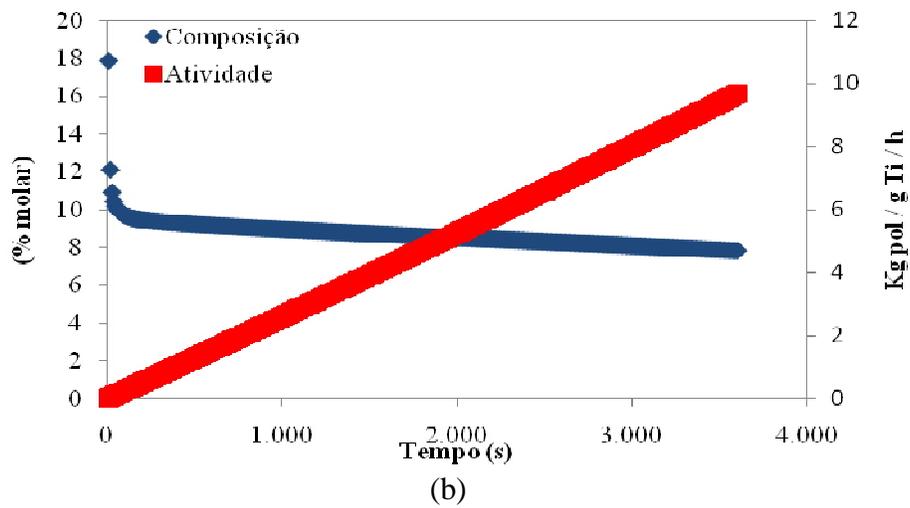
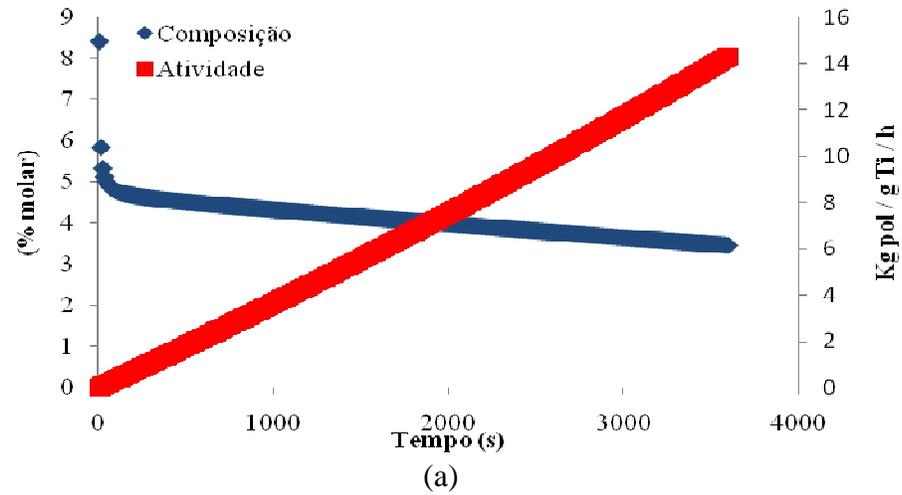
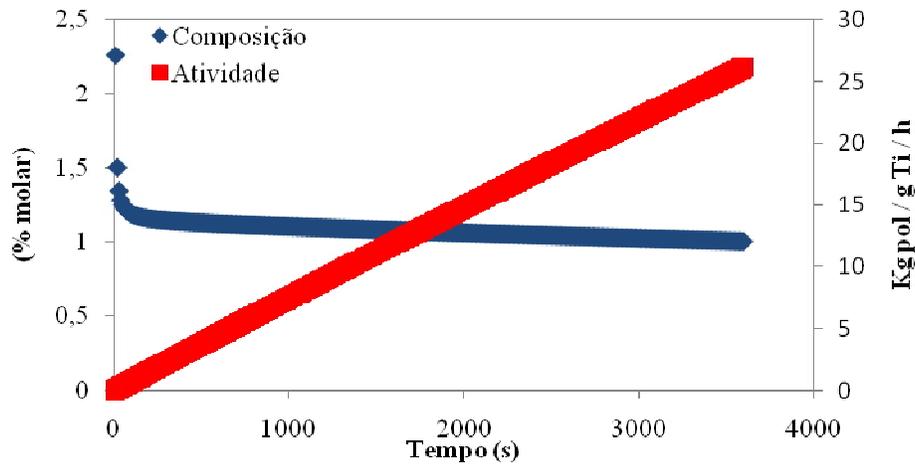
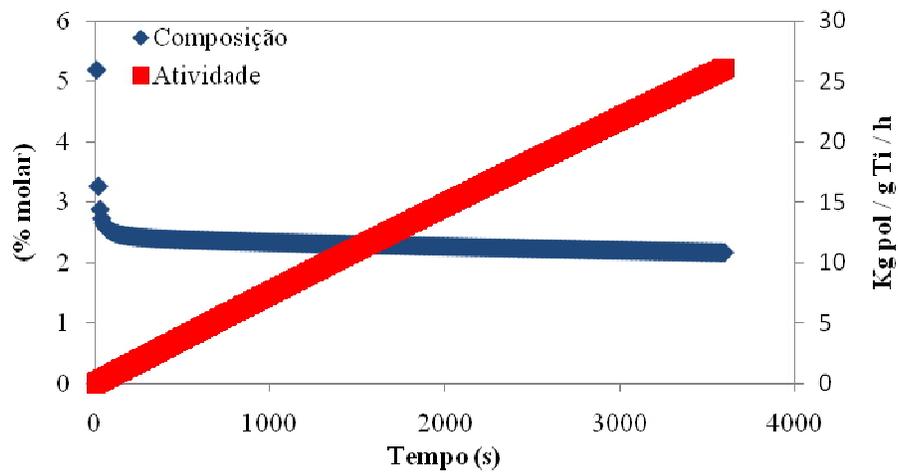


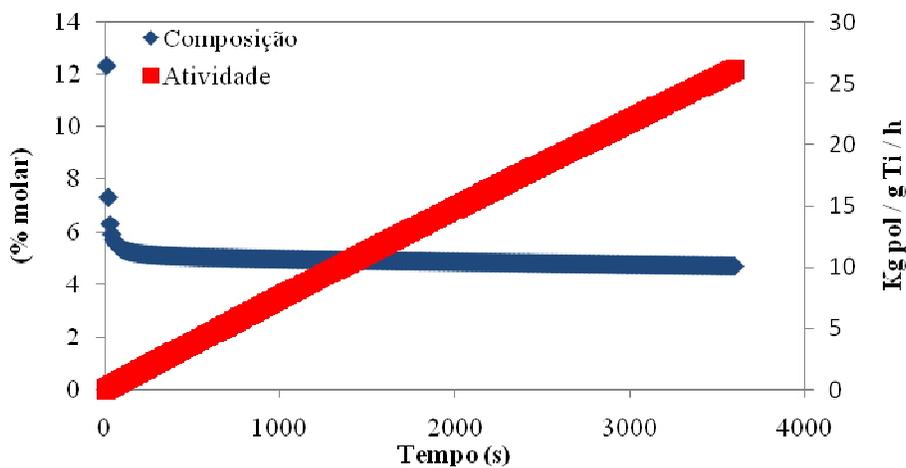
Figura 4.57: Simulação da polimerização em lama de propeno com 1,5-hexadieno ($k_{p110} = 39,448 \text{ mL/mol/s}$ e $r_1 = 30,28,685$) em diferentes condições de alimentação de comonômero – 0,42 mol/L (a), 0,84 mol/L (b) e 1,68 mol/L (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.58: Simulação da polimerização em lama de propeno com 1,7-octadieno ($k_{p110} = 9,362 \cdot 10^3$ mL/mol/s e $r_1 = 17,01366$) em diferentes condições de alimentação de comonômero – 0,34 mol/L (a), 0,68 mol/L (b) e 1,36 mol/L (c).

Os valores estimados de k_{p110} e r_1 utilizados nas simulações das polymerizações em lama de eteno com 1,5-hexadieno são apresentados na Tabela 4.19, os dados puderam representar satisfatoriamente a queda de atividade conforme a concentração inicial de dieno foi aumentada.

Tabela 4.19: Comparação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo de polymerização de eteno e 1,5-hexadieno ($k_{p110} = 1,604 \cdot 10^4$ mL/mol/s e $r_1 = 7,690252$).

	Experimental PEHDL1 / Calculado	Experimental PEHDL2 / Calculado	Experimental PEHDL3 / Calculado
Atividade (Kg_{POL}/g_{Ti}/h)	18,7 / 17,02	10,8 / 11,28	6,2 / 8,25
X_{C6=} (% molar)	4,17 / 2,51	5,03 / 5,72	*/ 12,33

*Dado experimental não disponível.

Segundo a Tabela 4.20, com os valores estimados de k_{p110} e r_1 utilizados nas simulações das polymerizações em lama de propeno com 1,5-hexadieno, a queda de atividade foi bem representada, porém estes valores de atividade do catalisador se mantiveram distantes dos resultados experimentais. No entanto, a composição molar calculada se aproximou da composição molar experimental.

Tabela 4.20: Comparação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo de polymerização de propeno e 1,5-hexadieno ($k_{p110} = 39,448$ mL/mol/s e $r_1 = 30,2685$).

	Experimental PPHDL4 / Calculado	Experimental PPHDL5 / Calculado	Experimental PPHDL6/ Calculado
Atividade (Kg_{POL}/g_{Ti}/h)	8,6 / 14,3116	7,3 / 9,6710	4,7 / 7,7282
X_{C6=} (% molar)	0,49 / 3,4713	1,94 / 7,8279	*/ 16,0105

*Dado experimental não disponível.

Na Tabela 4.21 é possível observar que os valores estimados de k_{p110} e r_1 utilizados nas simulações das polymerizações em lama de propeno com 1,7-hexadieno foram capazes

de descrever o sistema, uma vez que a composição molar calculada se aproximou da composição molar experimental e a queda de atividade foi representada.

Tabela 4.21: Comparação entre dados experimentais e valores calculados pelo modelo de polimerização de propeno e 1,5-octadieno ($k_{p110} = 9,362.10^3$ mL/mol/s e $r_1 = 17,01366$).

	Experimental PPODL1/ Calculado	Experimental PPODL2 / Calculado	Experimental PPODL3/ Calculado
Atividade (Kg_{POL}/g_{Ti}/h)	33,7 / 26,10	14,7 / 19,45	6,8 / 14,19
X_{C8=} (% molar)	*/ 1,00	1,29 / 2,17	*/ 4,69

*Dado experimental não disponível.

O modelo simplificado da copolimerização em lama de α -olefinas e diolefinas descreveu com propriedade a queda de atividade do sistema à medida que a quantidade inicial de dieno aumenta no meio reacional. Baseado nos dados experimentais e nos resultados das simulações é possível afirmar que o comonômero não é totalmente consumido devido à sua baixa reatividade quando comparada à reatividade do monômero. Os dados sugerem que a incorporação do monômero principal é de 5 a 10 vezes superior que a incorporação do comonômero.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 *Conclusões*

Foram feitas polimerizações de eteno e propeno com 1-hexeno, 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno. Os estudos mostraram que a produção dos copolímeros à base α -olefinas e dienos com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em lama e em massa é perfeitamente viável e apresenta velocidades de reação compatíveis com as obtidas no ambiente industrial. Observou-se ainda a possibilidade de incorporar 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno de forma significativa à cadeia polimérica, resultando na diminuição da temperatura de fusão do polímero, quando comparada ao homopolímero polietileno e polipropileno. Adicionalmente, a inclusão dos dienos na cadeia polimérica pode conduzir à diminuição da temperatura de selagem do filme polimérico, favorecendo principalmente a aplicação desta família de resinas como filme para empacotamento.

Embora os estudos realizados para síntese de copolímeros aleatórios de olefinas e diolefinas, em polimerizações conduzidas em lama e em massa, tenham revelado que a incorporação do dieno ocorre de maneira eficiente, afetando de forma significativa as propriedades térmicas das resinas e a solubilidade em xileno, uma vez que as cadeias laterais reduzem a organização da estrutura do copolímero, os efeitos de densidade são mais apreciáveis no material que contém 1,5-hexadieno, enquanto que a redução dos valores de ES e os efeitos térmicos são mais evidentes nas amostras com 1-hexeno.

Foi observado que as densidades diferem bastante, no caso da densidade aparente das amostras de poli(propeno / 1,5-hexadieno) o comportamento oposto foi ao da densidade medida por picnometria em relação ao homopolímero. Considerando as análises de GPC, os polímeros sintetizados em massa apresentam maior massa molar do que aqueles produzidos em lama, mas a grande maioria dos copolímeros não pode ser analisada devido à insolubilidade das amostras provocada pela alta massa molar. Corroborando, assim, a observação de que há formação de ligações covalentes entre as cadeias poliméricas.

A presença dos comonômeros causa redução das atividades dos catalisadores nas condições de teste realizadas e redução apreciável das propriedades térmicas e mecânicas

do material final. A incorporação do 1,5-hexadieno leva à formação de estruturas cíclicas na cadeia polimérica e que o aumento dos teores de dieno levam à reticulação das cadeias, resultando na produção de material insolúvel nos solventes orgânicos usuais. As propriedades finais obtidas incentivam o desenvolvimento de novos *grades* para aplicações que necessitem de menor massa e que não sejam criticamente afetadas pela redução da rigidez.

O modelo cinético simplificado foi capaz de descrever satisfatoriamente a queda de atividade provocada pela presença do 1,5-hexadieno e 1,7-octadieno nas reações de copolimerização de α -olefina e dienos.

5.2 Sugestões

Os polímeros estudados nesta dissertação foram caracterizados por diferentes técnicas: ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectrometria de infravermelho (FT-IR), microscopia óptica e cromatografia por permeação em gel (GPC). Apesar de caracterizados por diversas técnicas, seria interessante que as propriedades mecânicas dos copolímeros à base de olefinas e diolefinas fossem também analisadas com o auxílio de análise termo-dinâmica mecânica (DMTA). Com isso, seria possível avaliar o efeito do comonômero sobre as propriedades mecânicas das resinas produzidas.

O estudo do efeito do doador de elétrons e do hidrogênio seria de grande valia, já que são muito usados na indústria, desta forma sugere-se incluir estas duas variáveis de processo ao planejamento experimental.

Nos materiais com tamanho de partícula da ordem de grandeza não detectável pelo *software* utilizado nesta dissertação para conhecer a distribuição de tamanho de partículas sugere-se realizar a distribuição granulométrica com a técnica de espalhamento de luz para avaliar o diâmetro médio das partículas de polímero e a influência dos dienos estudados sobre a morfologia do material.

Em relação ao modelo cinético, pode ser realizada uma modelagem cinética mais detalhada considerando a desativação do catalisador, o envenenamento dos sítios catalíticos

e novas etapas de transferência de cadeia. A capa gasosa e as não idealidades termodinâmicas também podem ser adicionadas ao modelo.

Outros dienos maiores, tais como 1,10-undecadieno e 1,15-hexadecadieno, podem ser copolimerizados com eteno e propeno a fim de verificar a estrutura da cadeia polimérica, principalmente a formação de ciclos, e as propriedades finais dos polímeros. α -olefinas maiores, tais como 1-deceno e 1-dodeceno, também podem ser estudados.

Sugere-se ainda o estudo de outros sistemas catalíticos convencionais.

CAPÍTULO 6

Referências Bibliográficas

- ABIQUIM, Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo, 2008.
- ANDRADE, C. T., 2007, “Seminários de Doutorado”, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, v. 26, sem. 2, p. 2, 266-267.
- ARNOLD, M., BORNEMANN, S., SCHIMMEL, T., HEINZE, T., 2002, “Modified Polypropylenes by Copolymerization with Nonconjugated Dienes and Additional Chemical Reactions”, **Macromolecular Symposium**, v. 181, p. 5-16.
- ASUA, J. M., *Polymer Reaction Engineering*. Chennai, Blackwell Publishing Ltd., 2007.
- AUSTIN, R. G., ETHEERTON, B. P., Exxon Chemical Patents Inc., *Copolymer of Propylene and Trans-1,4-Hexadiene and Method for Preparation Thereof*. United States patent US5155197A. 13 out. 1992.
- BERGEMANN, C., CROP, R., LUFT, G., 1997, “Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene Under High Pressure Catalyzed by a Metallocene”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 116, p. 317-322.
- BILLMEYER, F. W., *Textbook of Polymer Science*. New York, John Wiley & Sons, 1984.
- BOVEY, F. A., MIRAU, P. A., *NMR of Polymers*. San Diego, Academic Press, 1996.
- BOX, M. J., 1965, “A new method of constrained optimization and a comparison with other methods”, **Computer Journal**, v. 8, n. 1, p. 42-52.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*. New York, Marcel Dekker Inc., 2000.
- BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., GRULKE, E. A., BLOCH, D., *Polymer Handbook*. 4° ed., New York, New Technical Books, 1999.
- BUDAVARI, S., O’NEIL, M. J., SMITH, A., HECKELMAN, P. E., *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 7° ed., New Jersey, Merck Co., Inc. Rahway, 1989.
- CARVALHO, G. M. X., MANSUR, H. S., VASCONCELOS, W. L., ORÉFICE, R. L., 2007, “Obtenção de compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno”, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 98-103.

- CERRUTI, L., 1999, "Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts. A Discourse on Industrial Catalysis", **International Journal for Philosophy of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 3-41.
- COSTA, M. A. S., COUTINHO, F. M. B., 1993, "Influência da Razão Molar Doador de Elétrons/TiCl₄ na Síntese de Catalisadores Ziegler-Natta à Base de TiCl₃ para Polimerização de Propileno", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Out/Dez 92.
- CHU, K., 1998, "Kinetic Study on Olefin Polymerization with Heterogeneous Titanium Catalyst", **European Polymer Journal**, v. 34, n. 3/4, p. 577-580.
- CHUM, P. S., SWOGGER, K. W., 2008, "Olefin Polymer Technologies - History and Recent Progress at the Dow Chemical Company", **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 797-819.
- CHUNG, T. C., LU, H. L., LI, C. L., 1994, "Synthesis and Functionalization of Unsaturated Polyethylene: Poly(ethylene-co-1,4-hexadiene)", **Macromolecules**, v. 27, p. 7533-7537.
- COLLE, K. S., CAIGUO, G., SQUIRE, K. R., *Functionalization of Olefin/Diene Copolymers*. United State Patent US7417093. 26 de Agosto de 2008.
- ESPOSITO, M., *Instrumentação e Monitoramento em Tempo Real de Reatores de Polimerização Através de Técnicas Calorimétricas*. Tese de D.Sc., CPGENQ/UFSC, Curitiba, SC, Brasil, 2010.
- FISCH, A. G., *Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno*. Dissertação de M.Sc., DEQ/UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- FREGONESE, D., DI NOTO, V., PELOSO, A., BRESADOLA, S., 1999, "Highly Active MgCl₂-Supported Catalysts Containing Novel Diether Donors for Propene Polymerization", **Macromolecular Chemical Physics**, v. 200, n. 9, p. 2122-2126.
- KAMINSKY, W., 1998, "Highly Active Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization", **Journal of Chemical Society**, p. 1413-1418.
- KASHIWA, N., 1980, "Super Active Catalyst for Olefin Polymerization", **Polymer Journal**, v. 12, n.9, p. 603-608.
- KIM, I., SHIN, Y. S., LEE, J., CHO, N. J., LEE, J., WON, M., 2001, "Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene by Stereospecific Metallocenes in the Presence of Al(iBu)₃/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]", **Polymer**, v. 42, p. 9393-9403.

- LEE, D., YOON, K., PARK, J., LEE, B., 1997, "Copolymerizations of Olefins and Dienes with Homogeneous and Heterogeneous Catalysts", **European Polymer Journal**, v. 33, n. 4, p. 447-451.
- LU, B., LU, H., CHEN, C., *Olefin Polymerization Catalyst and Process for Preparing Polyolefins Using Said Catalyst*. United State Patent US6887817. 27 de Agosto de 2003.
- LUO, Z., SU, P., SHI, D., ZHENG, Z., 2009, "Steady-state and Dynamic Modeling of Commercial Bulk Polypropylene Process of Hypol Technology", **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 370-382.
- MARQUES, M. F. V., *Estudo das Copolimerizações de α -Olefinas e Dienos com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2* . Tese de D.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1993.
- MARQUES, M. F. V., COUTINHO, F. M. B., 1995, "Copolimerização de Etileno com 1,7-Octadieno Através de Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgH_2 ", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Out/Dez 95, p. 34-38.
- MARQUES, M. F. V., JUNIOR, P. A. C., GUIMARÃES, M. J. C., COUTINHO, F. M. B., 1998, "Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização", **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul/Set 98, p. 26-40.
- MARQUES, F. V. M., RAMOS, D., REGO, J. D., 2004, "Copolymerization of Ethylene and Non-conjugated Diene Using Homogenous Catalyst", **European Polymer Journal**, v. 40, p. 2583-2589.
- MATOS, V., NETO, A. G. M., PINTO, J. C., 2001, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. I. Kinetic Study of a Conventional Ziegler-Natta Catalyst Used for Propylene Polymerizations", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 2076-2108.
- MATOS, V., NETO, A. G. M., NELE, M., PINTO, J. C., 2002, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. II. Kinetic Study of a High-Activity Ziegler-Natta Catalyst Used for Bulk Propylene Polymerizations", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 13, p. 3226-3245.
- MATOS, V., MOREIRA, M., NETO, A. G. M., NELE, M., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2007, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin

- Polymerizations. III. Kinetic Study of a The HiPP Synthesis", **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 1, p. 137-159.
- MCKENNA, T. F., SOARES, J. B. P., 2001, "Single particle Modelling for Olefin Polymerization on Supported Catalysts: A Review and Proposals for Future Developments", **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 13, p. 3931-3949.
- MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO. LTDA., *Stretched Polyethylene Resin Production - Comprising Linear Ethylene Copolymer of Specified Density and Melt Flow Rate and Ethylene Polymer of Different Density and Melt Flow Rate*. Japan patent JP4288216-A. 1992.
- MOGSTAD, A., WAYMOUTH, R. M., 1992, "Chain Transfer to Aluminum in the Homogeneous Cyclopolymerization of 1,5-Hexadiene", **Macromolecules**, v. 25, p. 2282-2284.
- MONJI, M., ABEDI, S., POURMANHDIAN, S., TAROMI, F. A., 2009, "Effect of Prepolymerization on Propylene Polymerization", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1863-1867.
- NAGA, N., SHION, T., IKEDA, T., 1999, "Copolymerization of Propene and Nonconjugated Diene Involving Intramolecular Cyclization with Metallocene / Methylaluminoxane", **Macromolecules**, v. 32, p. 1348-1355.
- NAGA, N., IMANISHI, Y., 2002, "Copolymerization of Ethylene and 1,5-Hexadiene with Zirconocene Catalysts", **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, p. 771-777.
- NEJAD, M. H., FERRARI, P., PENNINI, G., CECCHIN, G., 2008, "Ethylene Homo and Copolymerization Over $MgCl_2$ - $TiCl_4$ Catalysts: Polymerization Kinetics and Polymer Particle Morphology", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 3388-3402.
- NELE, M., SOARES, J. B. P., PINTO, J. C., 2003, "Evolution of Molecular Weight and Long Chain Branch Distributions in Olefin-Diene Copolymerization", **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 12, p. 582-592.
- ODIAN, G., *Principles of Polymerization*. 4^o ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- OJEDA, T., LIBERMAN, S., AMORIM, R., 1996, "Influência do Teor de Etileno Sobre as Propriedades Físicas de Copolímeros Propileno-Etileno", **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 242-254.

- PAAVOLA, S., SAARINEN, T., LÖFGREN, B., PITKÄNEN, P., 2004, "Propylene Copolymerization with Non-conjugated Dienes and α -olefins Using Supported Metallocene Catalyst", **Polymer**, v. 45, p. 2099-2110.
- PEIXOTO, L. S., *Produção de Partículas Esféricas de PVA/PVAc com Morfologia Casca-Núcleo para uso em Embolização Vascular*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- PERRY, R. H, GREEN, D. W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7° ed. New York, McGraw-Hill, 1999.
- PETZOLD, L.R., *DASSL: A Differential-Algebraic System Solver*, Computer and Mathematical Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 1989.
- ROMANO, U., GARBASSI, F., 2000, "The Environmental Issue. A challenge for new generation polyolefins", **Pure Applied Chemical**, v. 72, n. 7, p. 1383–1388.
- SANTOS, R. N. R., *Análise de Linhas Flexíveis Sob o Efeito de Cargas Térmicas*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- SARZOTTI, D. M, NARAYAN, A., WHITNEY, P. M., SIMON, L. C., SOARES, J. B. P., 2005, "Microstructural Characterization of Molecular Weight Fractions of Ethylene/1,7-Octadiene Copolymers Made with a Constrained Geometry Catalyst", **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, p. 584-591.
- SERNETZ, F. G., MÜLHAUPT, R., WAYMOUTH, R. M., 1997, "Homo-, Co- and Terpolymerization of 1,5-Hexadiene Using a Methylalumoxane Activated Mono-Cp-amido-complex", **Polymer Bulletin**, v. 38, p. 141-148.
- SEYMOUR, R. B., CHENG, T., *The History of Polyolefins*. Massachusetts, Kluwer Academic Publishers, 1986.
- SEVERN, J. R., CHADWICK, J. C., DUCHATEAU, R., FRIEDERICHS, N., 2005, "Bound but Not Gagged - Immobilizing Single-Site α -Olefin Polymerization Catalysts", **Chemical Reviews**, v. 105, n. 11, p. 4073 - 4147.
- SILVA, F. M., *Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2002.
- SILVA, F. M., BROYER, J. P., NOVAT, C., LIMA, E. L., PINTO, J. C., MCKENNA, T. F., 2005, "Investigation of Catalyst Fragmentation in Gas-Phase Olefin Polymerization:

- A Novel Short Stop Reactor”, **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 1846-1853.
- SILVA, F. M., *Estudos Sobre a Produção de Resinas Poliolefínicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J., *Spectrometric Identification of Organic Compound*. 7^o ed., New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- SOARES, M., PINTO, J. C., *Flow Meter versão 1.0*. Software para Aquisição de Dados das Reações de Polimerização. PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- SOARES, M., PINTO, J. C., *PSDA 1.0 – Particle Size Distribution Analyzer*. INPI sob N^o 00077765, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- SOUZA, M. N., *Estudo Cinético da Polimerização do Propeno com Catalisadores Metalocênicos*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- TAKEUSHI, D., MATSUURA, R., OSAKADA, K., 2008, “Copolymerization of Hepta-1,6-diene with Ethylene Catalyzed by Cobalt Complexes”, **Macromolecular Rapid Communications Journals**, v. 29, p. 1932-1936.
- TYNYS, A., EILERTSEN, J. L., SEPPÄLÄ, J. V., RYTTER, E., 2007, “Copolymerisation of 1,9-Decadiene and Propylene with Binary and Isolated Metallocene Systems”, **Polymer**, v. 48, p. 2793-2805.
- TONELLI, A. E., *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. New York, VCH, 1989.
- VAN REENEN, A. J., 2000, "Addition Polymerization: Transition Metal Catalyzed Reactions",
<http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/VanReenenC/ZNC.HTML>
L, acessado em 25 de Janeiro de 2010.
- XINGGAO, L., 2007, “Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalyzed Polypropylene Polymerization”, **Chin Journal Chemistry Engineering**, v. 15, n. 4, p. 545-553.
- XU, D., LIU, Z., ZHAO, J., HAN, S., HU, Y., 2000, "Highly Active MgCl₂-Supported Catalysts Containing Novel Diether Donors for Propene Polymerization", **Macromolecular Rapid Communications**, v. 21, n. 15, p. 1046-1049.

Apêndice A

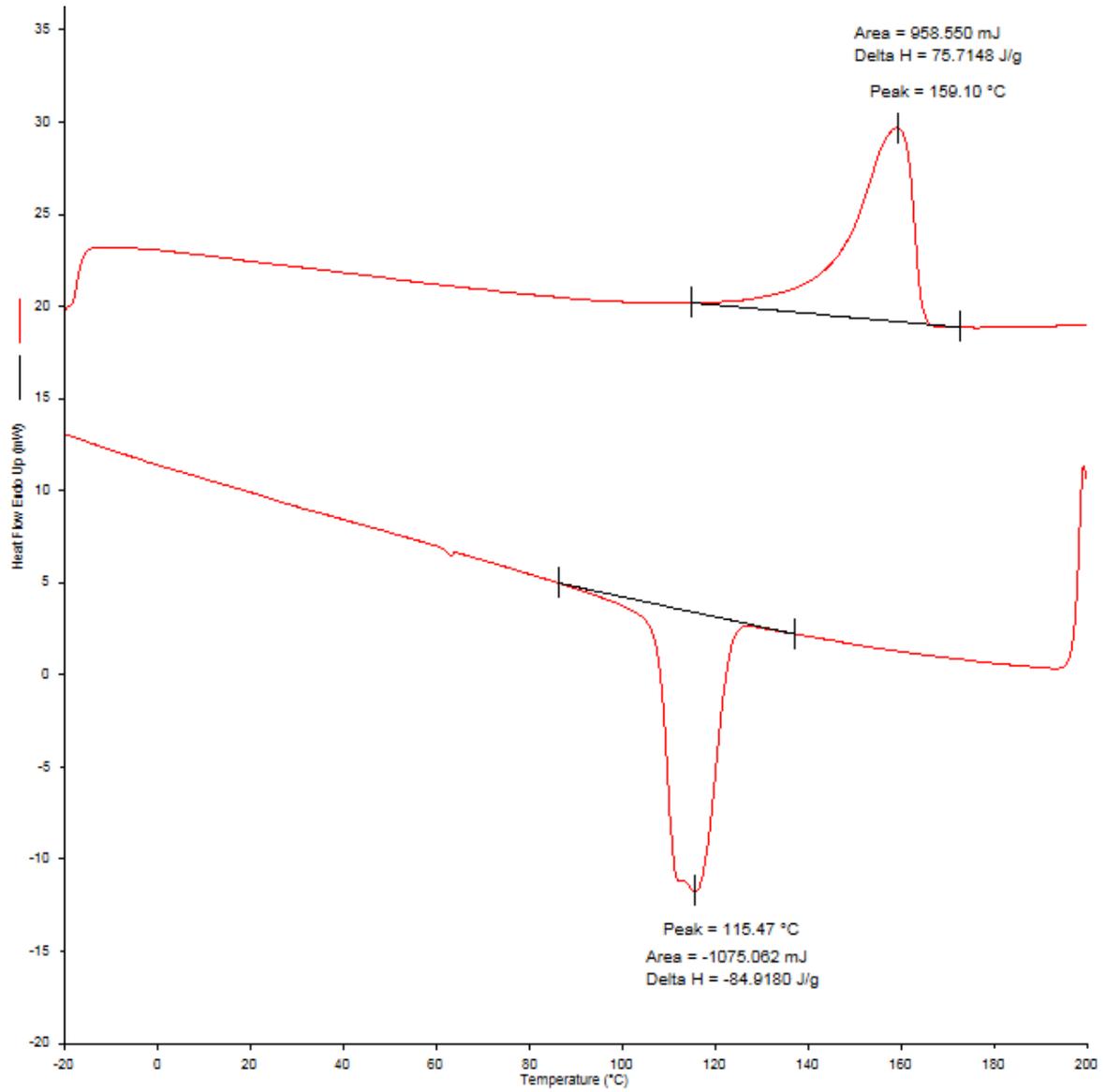


Figura A.1: Curva de fluxo calorífico da amostra PPL2.

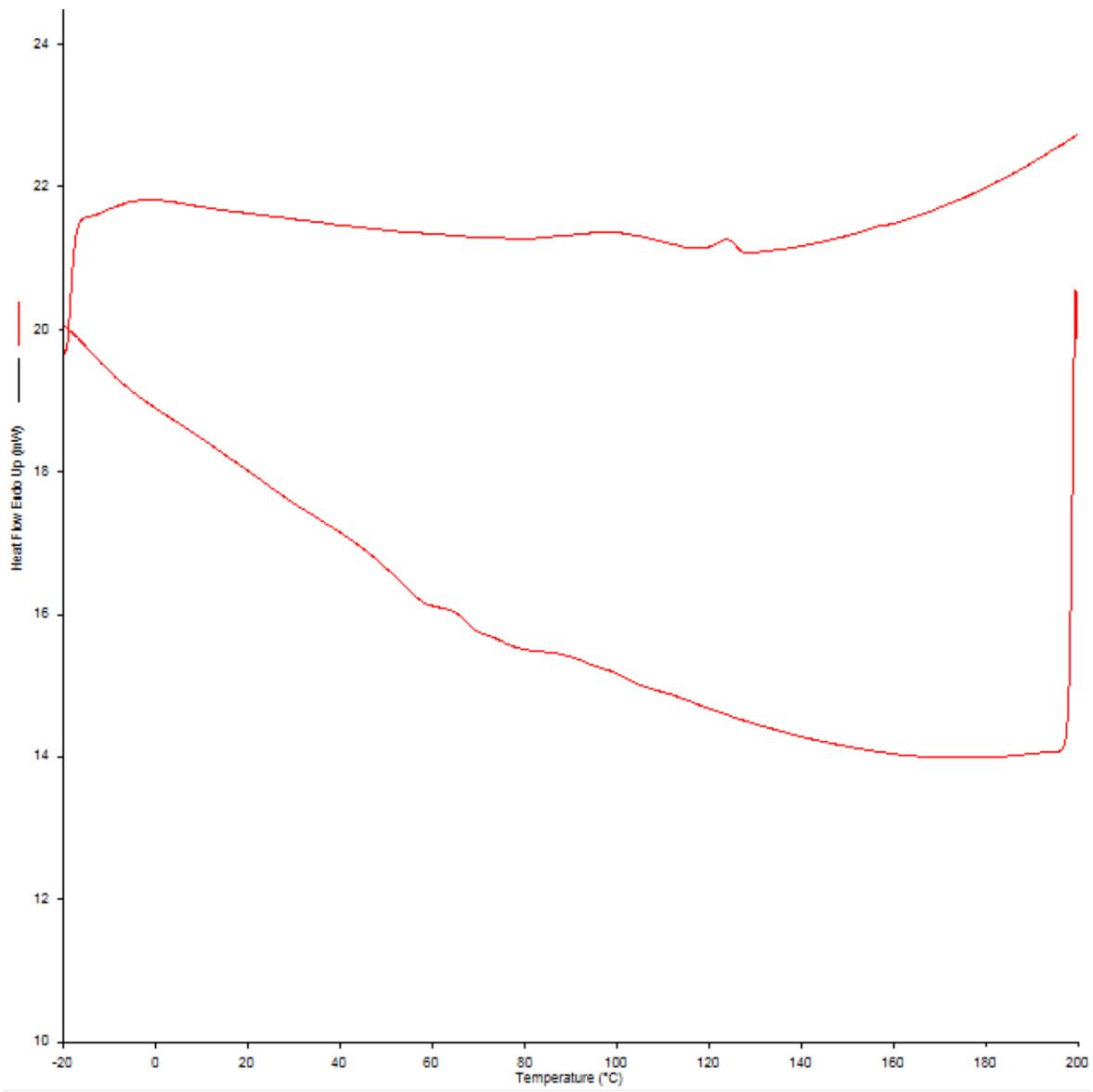


Figura A. 2: Curva de fluxo calorífico da amostra PPHDL3.

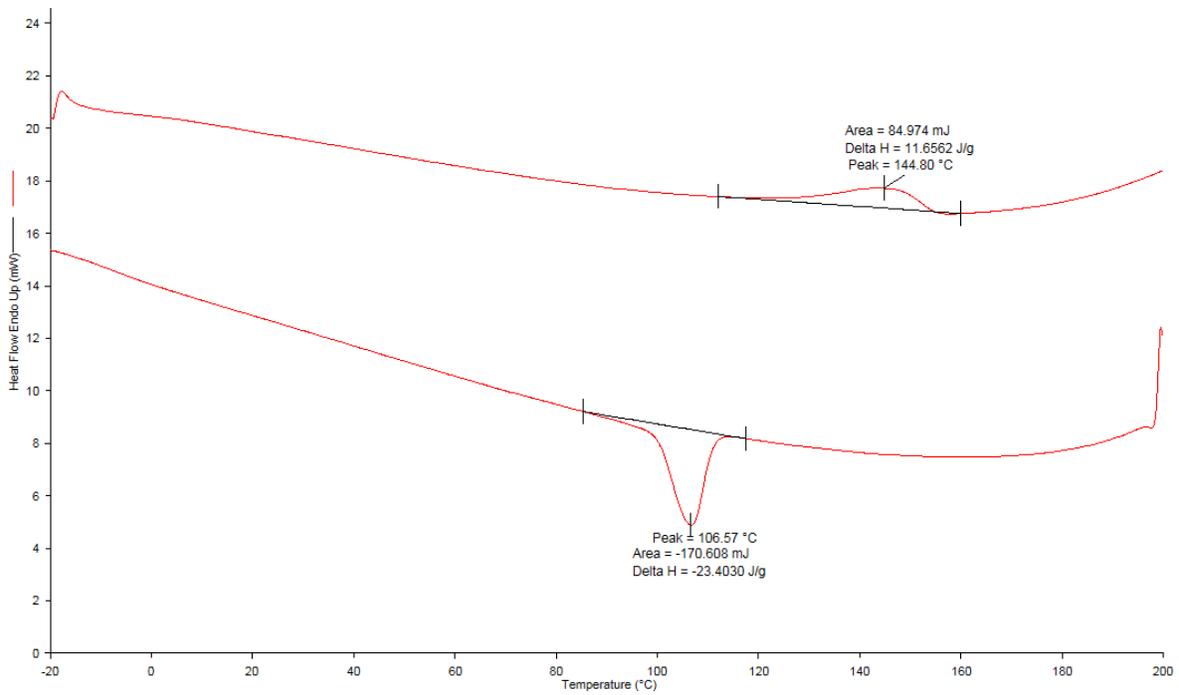


Figura A.3: Curva de fluxo calorífico da amostra PPHDL4.

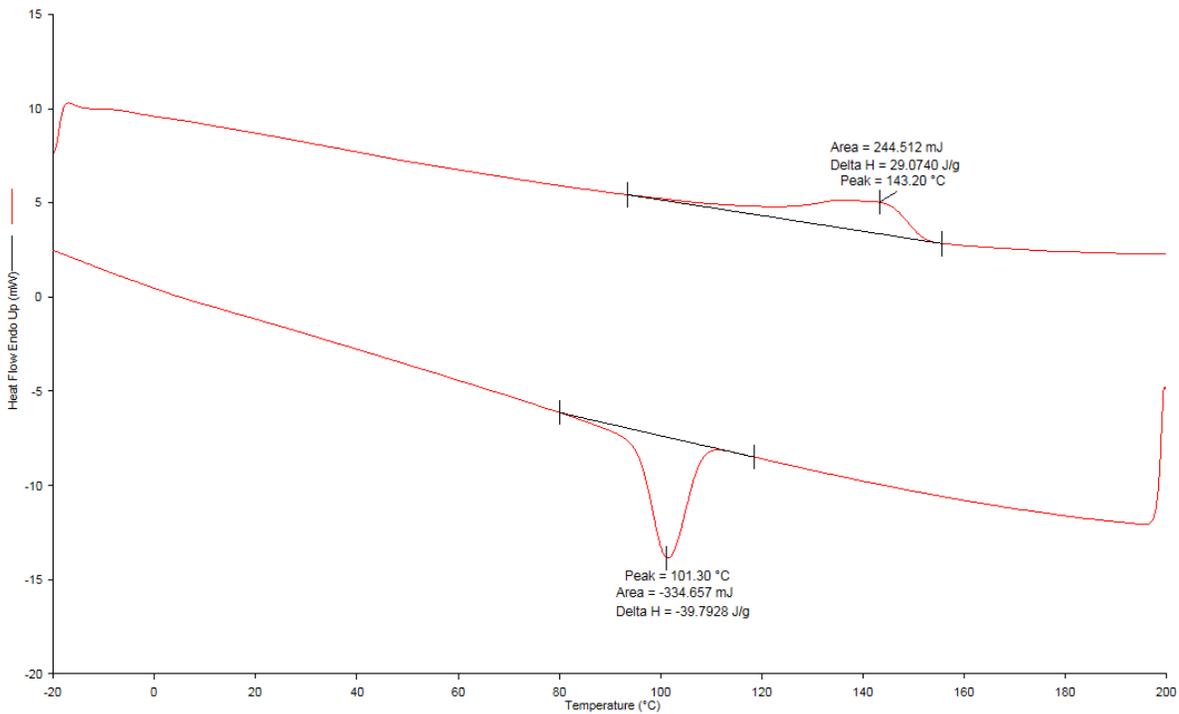


Figura A.4: Curva de fluxo calorífico da amostra PPHDL5.

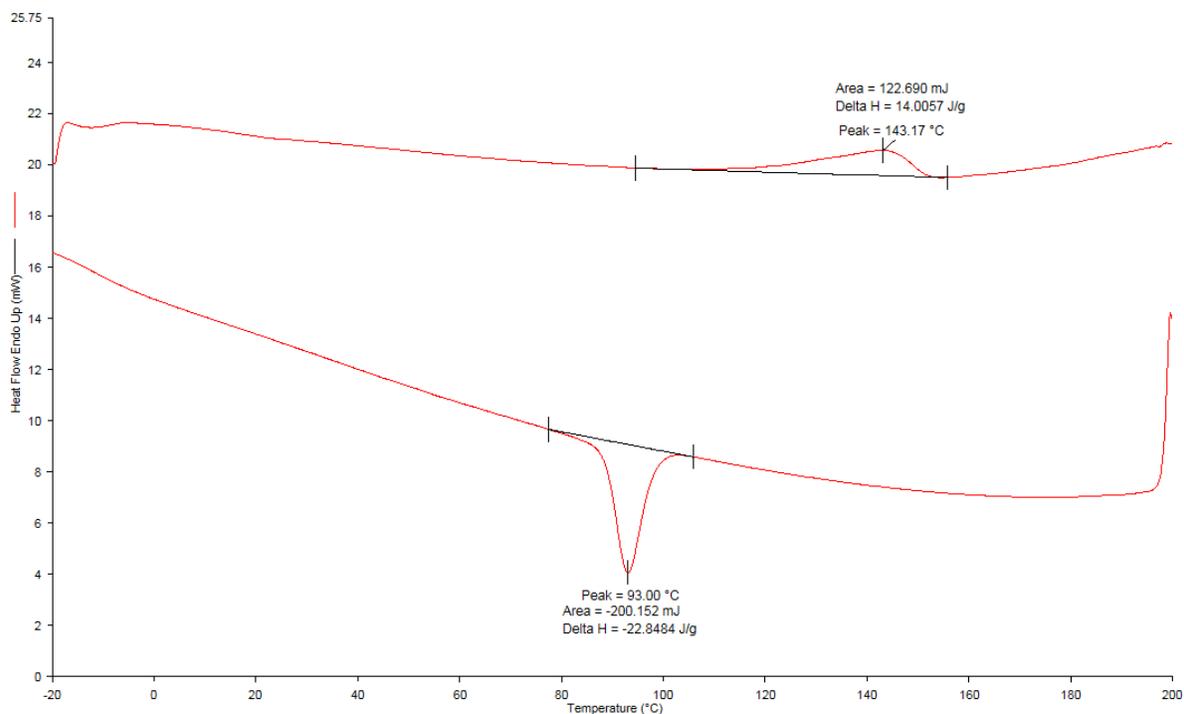


Figura A.5: Curva de fluxo calorífico da amostra PPHDL6.

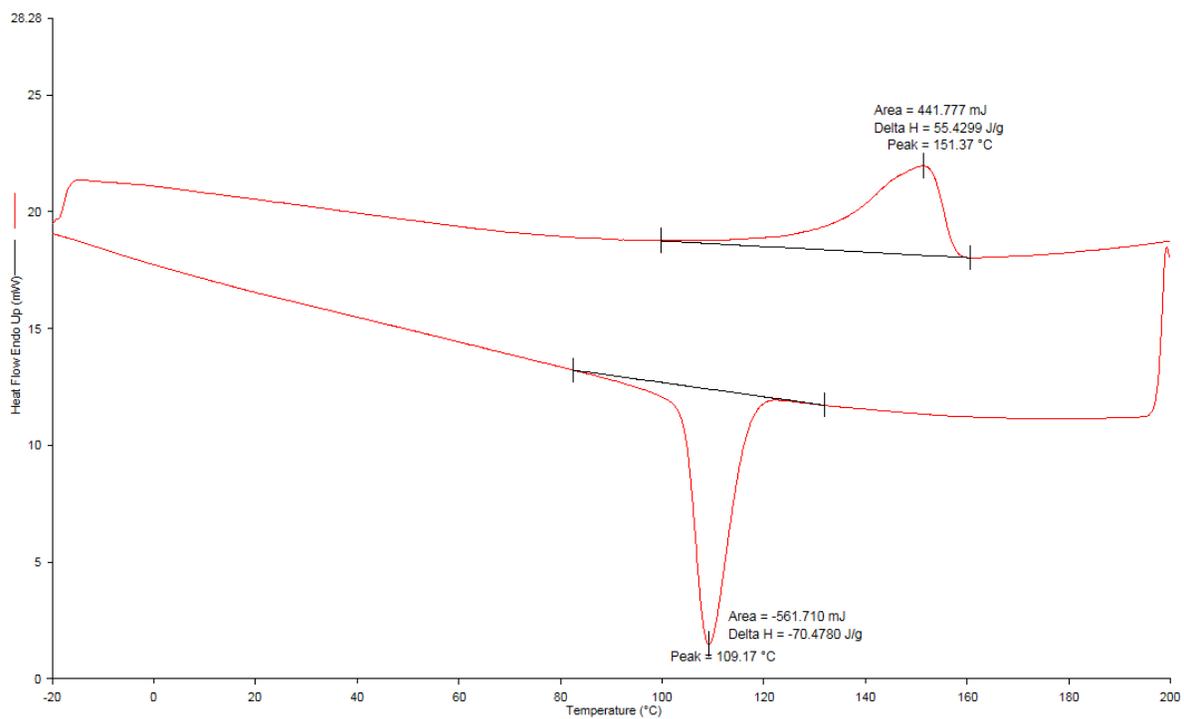


Figura A.6: Curva de fluxo calorífico da amostra PPODL1.

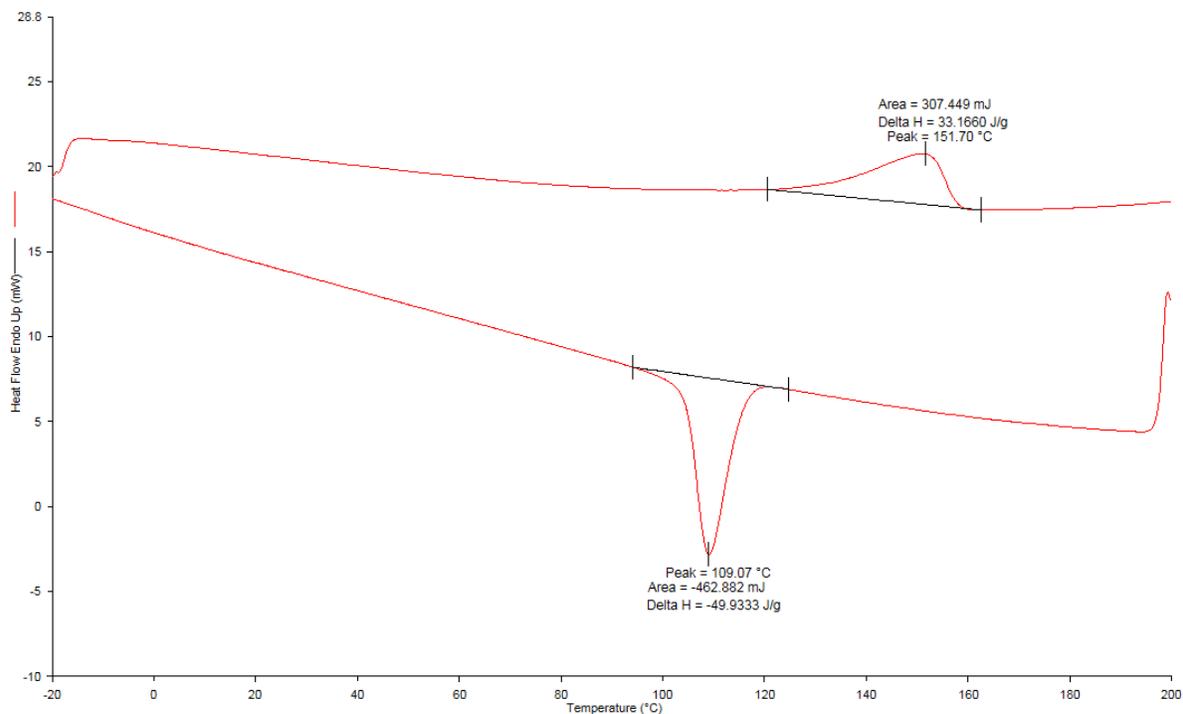


Figura A.7: Curva de fluxo calorífico da amostra PPODL2.

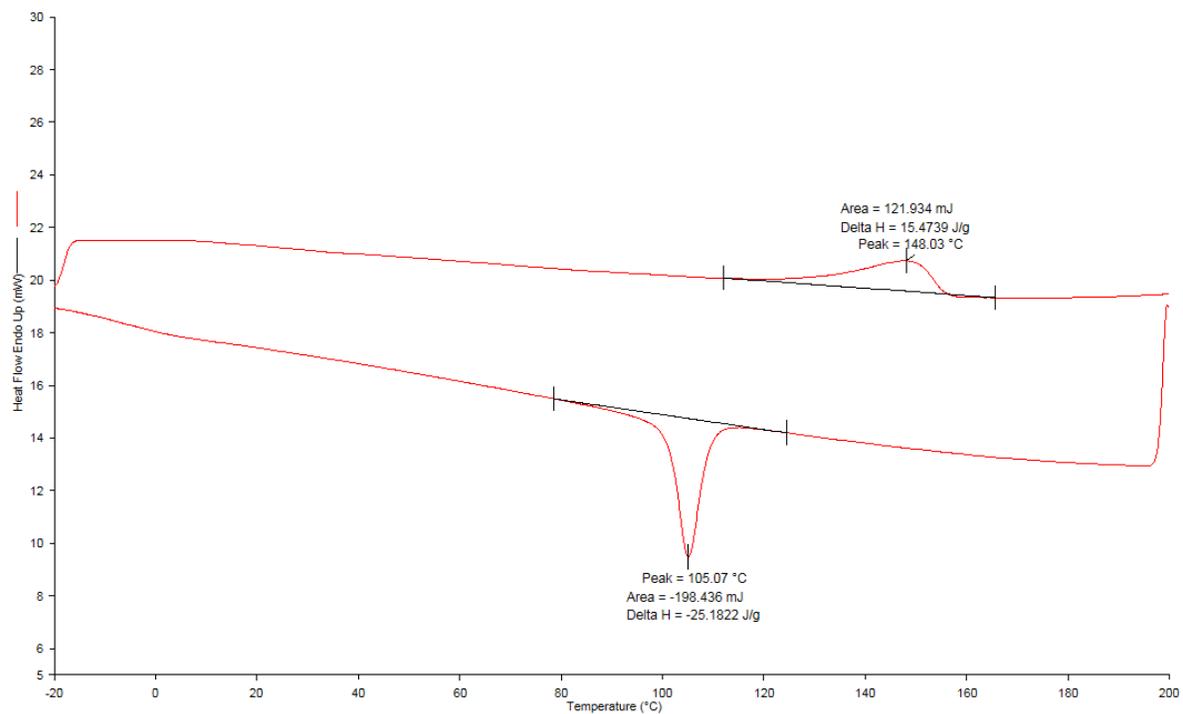


Figura A.8: Curva de fluxo calorífico da amostra PPODL3.

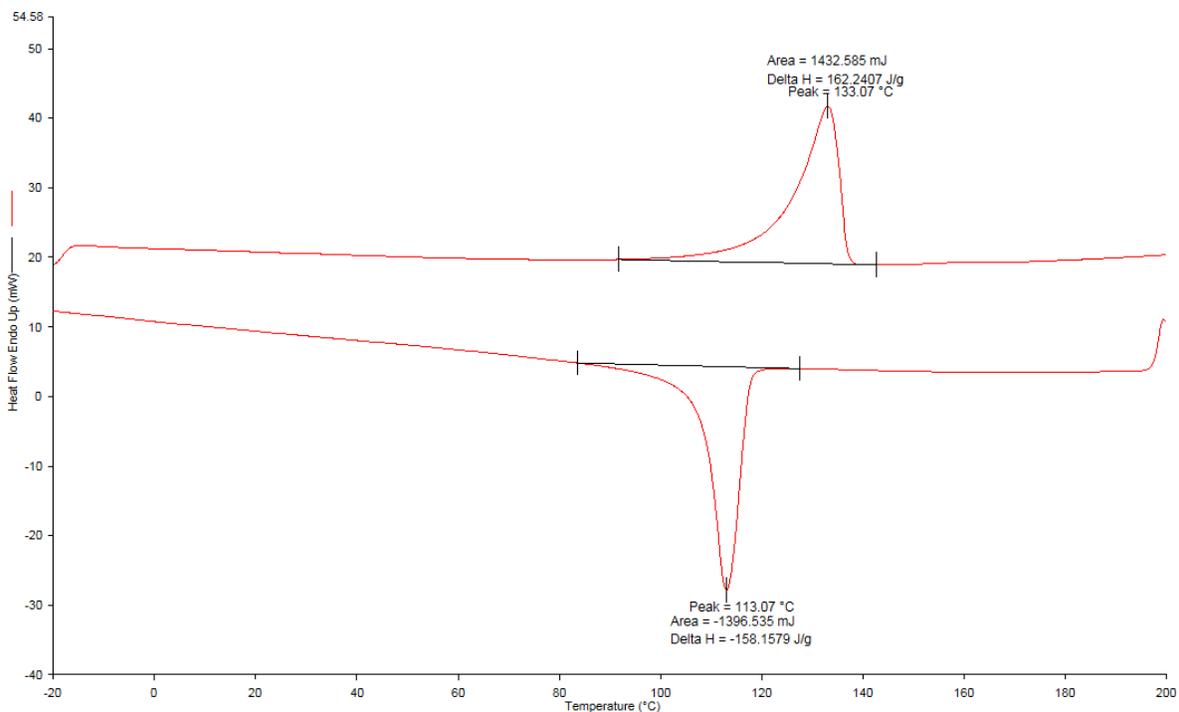


Figura A.9: Curva de fluxo calorífico da amostra PEL1.

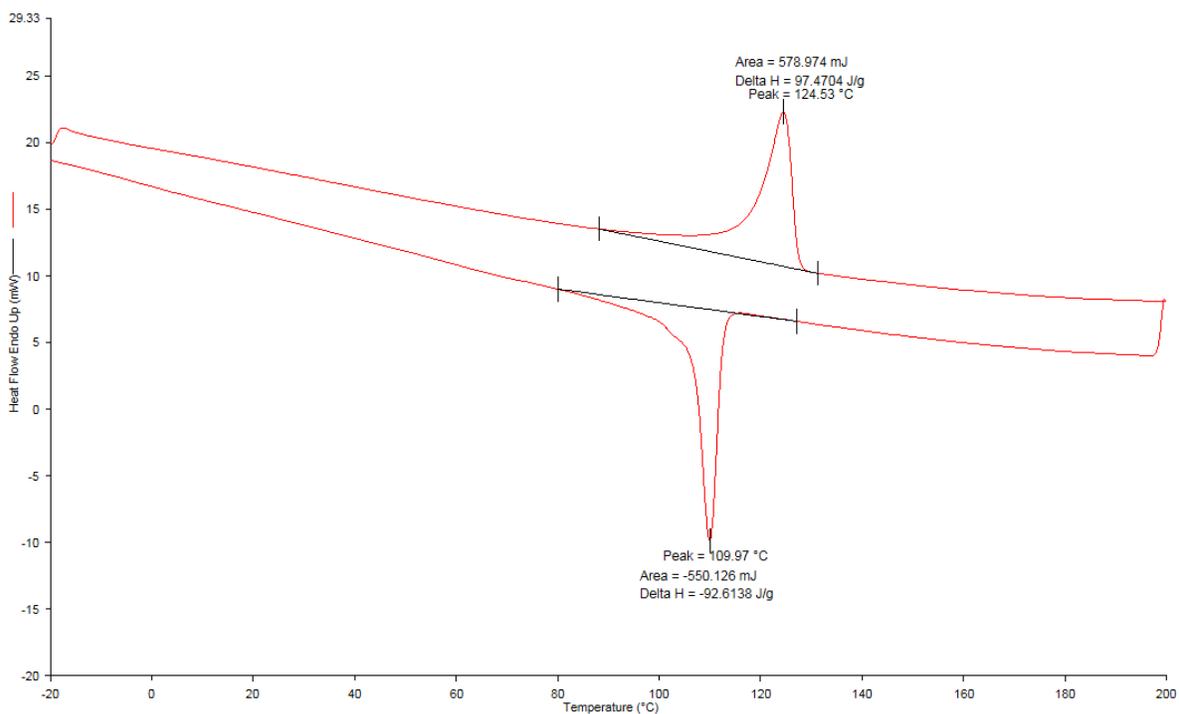


Figura A. 10: Curva de fluxo calorífico da amostra PEHDL1.

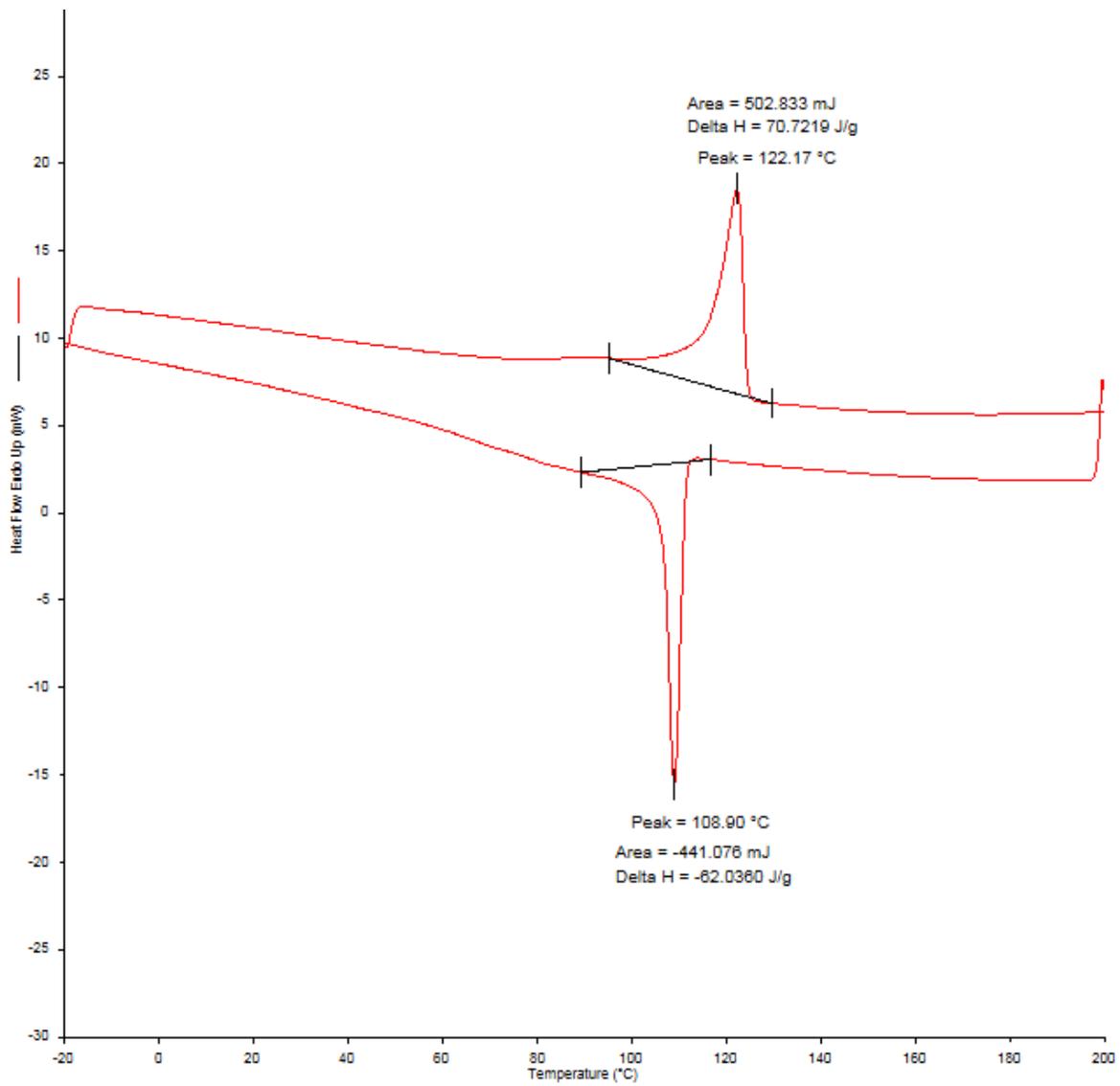


Figura A.11: Curva de fluxo calorífico da amostra PEHDL2.

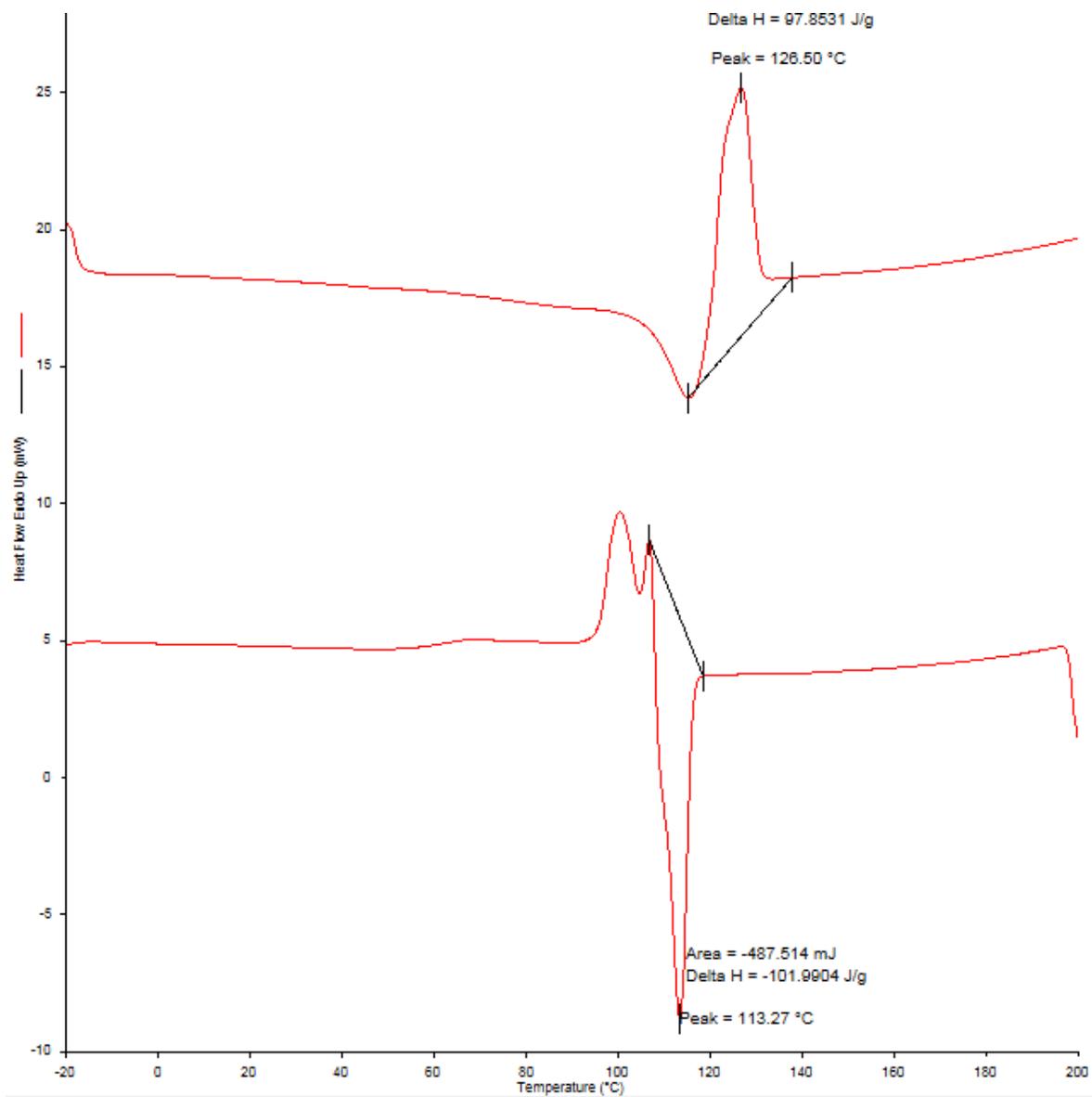


Figura A.12: Curva de fluxo calorífico da amostra PEHDL3.

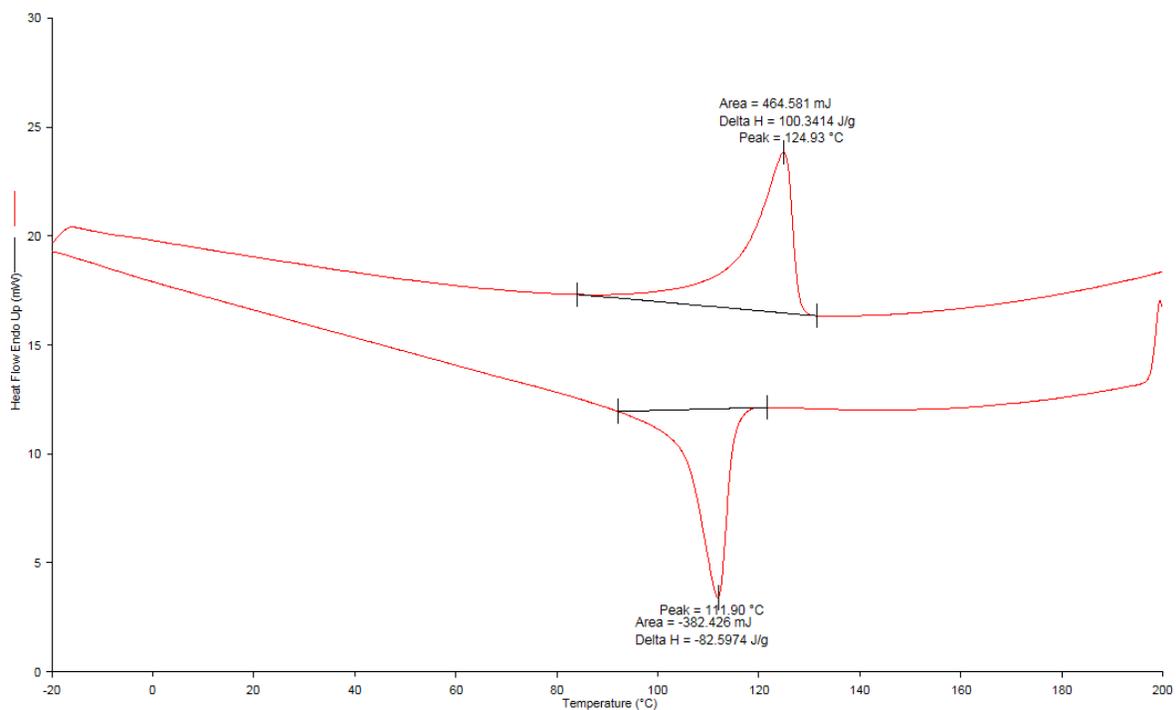


Figura A.13: Curva de fluxo calorífico da amostra PEODL1.

Apêndice B

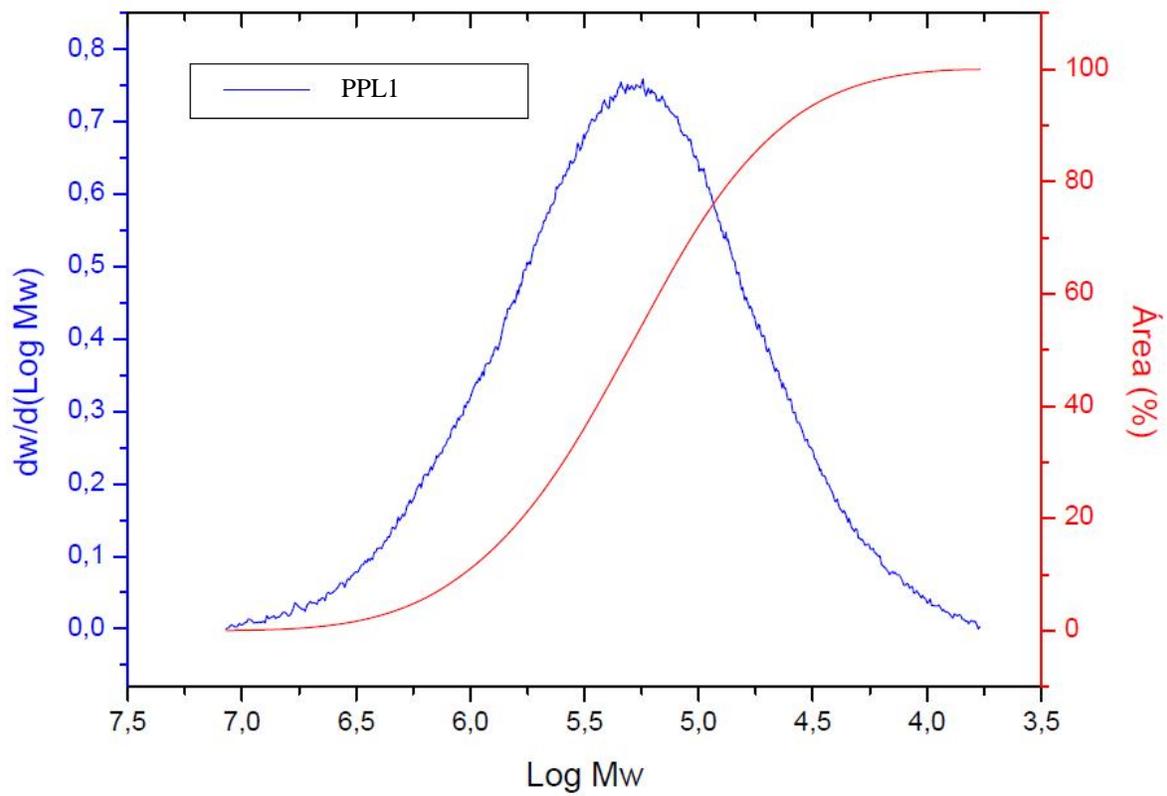


Figura B.1: Curva de distribuição de massa molar da amostra PPL1.

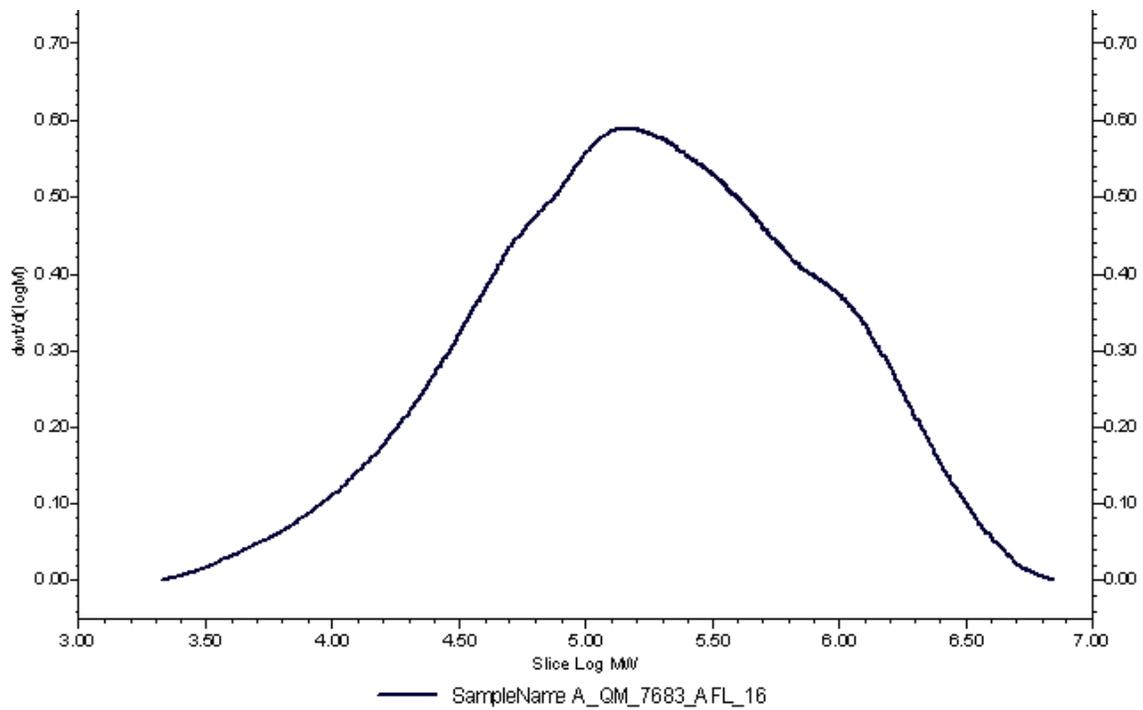


Figura B.2: Curva de distribuição de massa molar da amostra PPL2.

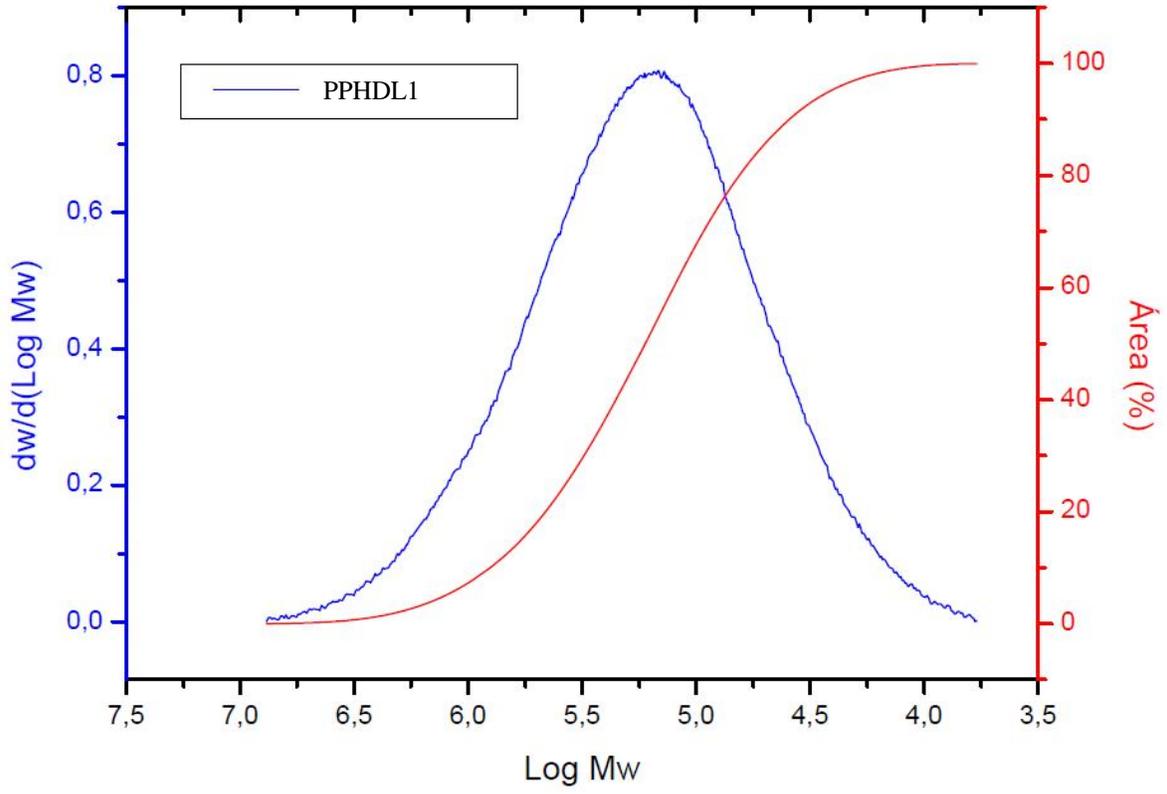


Figura B. 3: Curva de distribuição de massa molar da amostra PPHDL1.

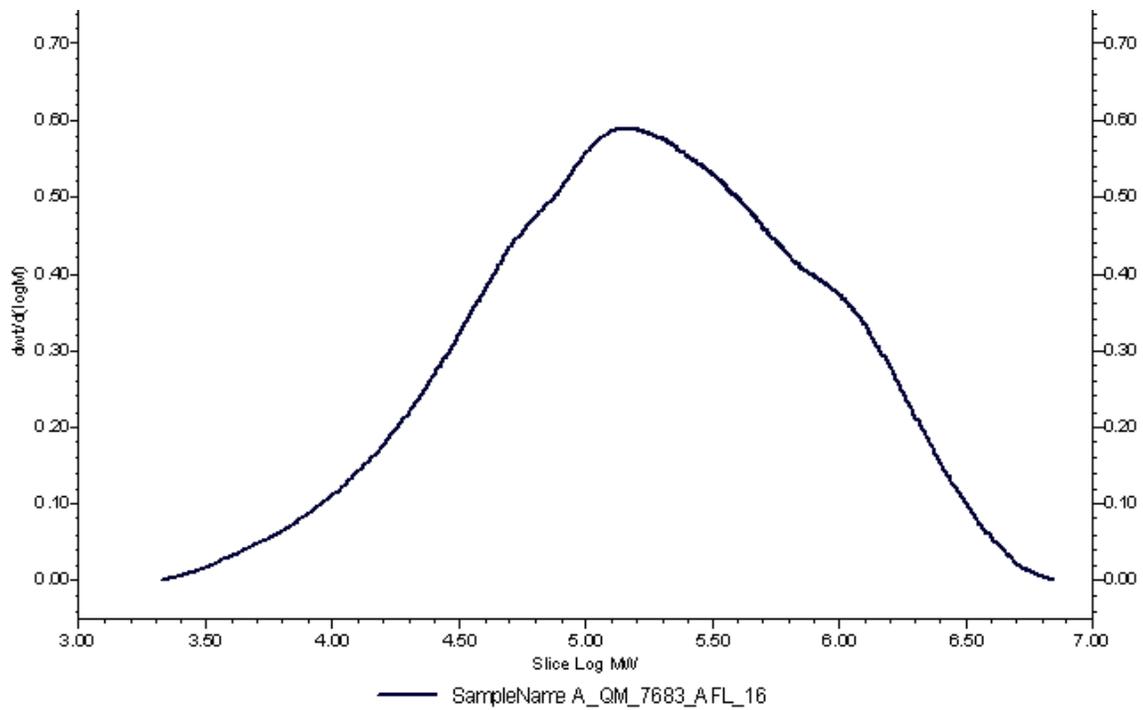


Figura B.4: Curva de distribuição de massa molar da amostra PPHDL5.

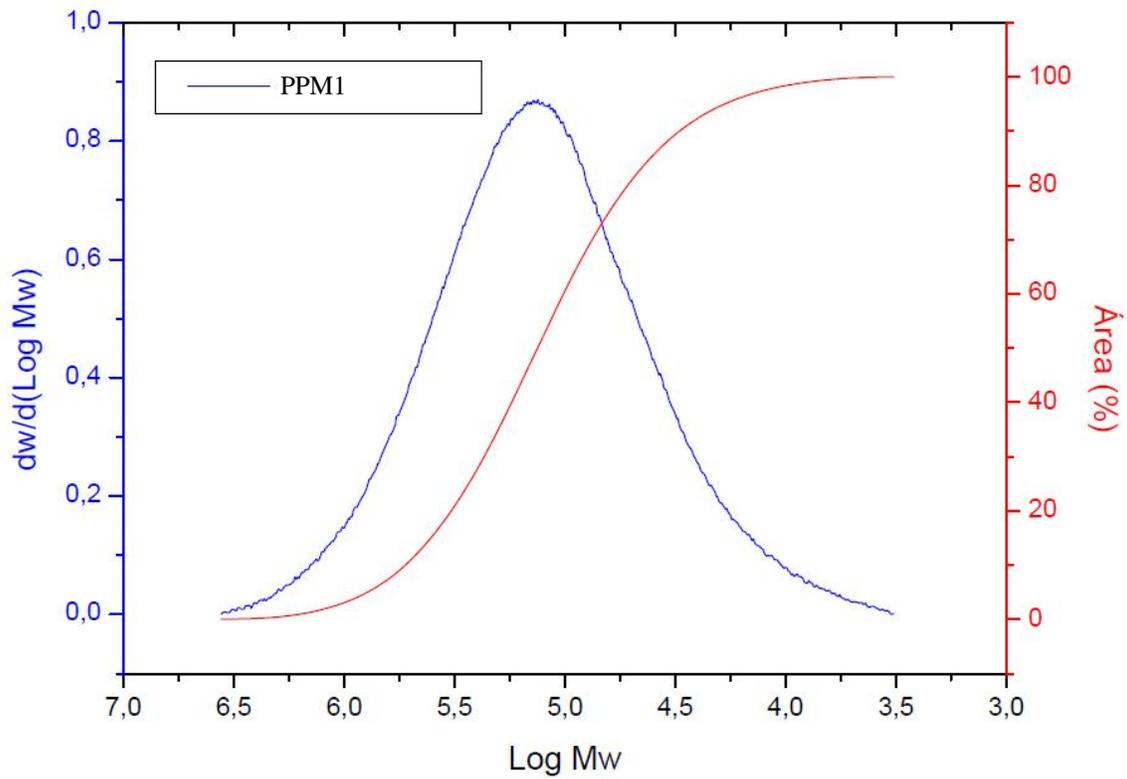


Figura B.5: Curva de distribuição de massa molar da amostra PPM1.

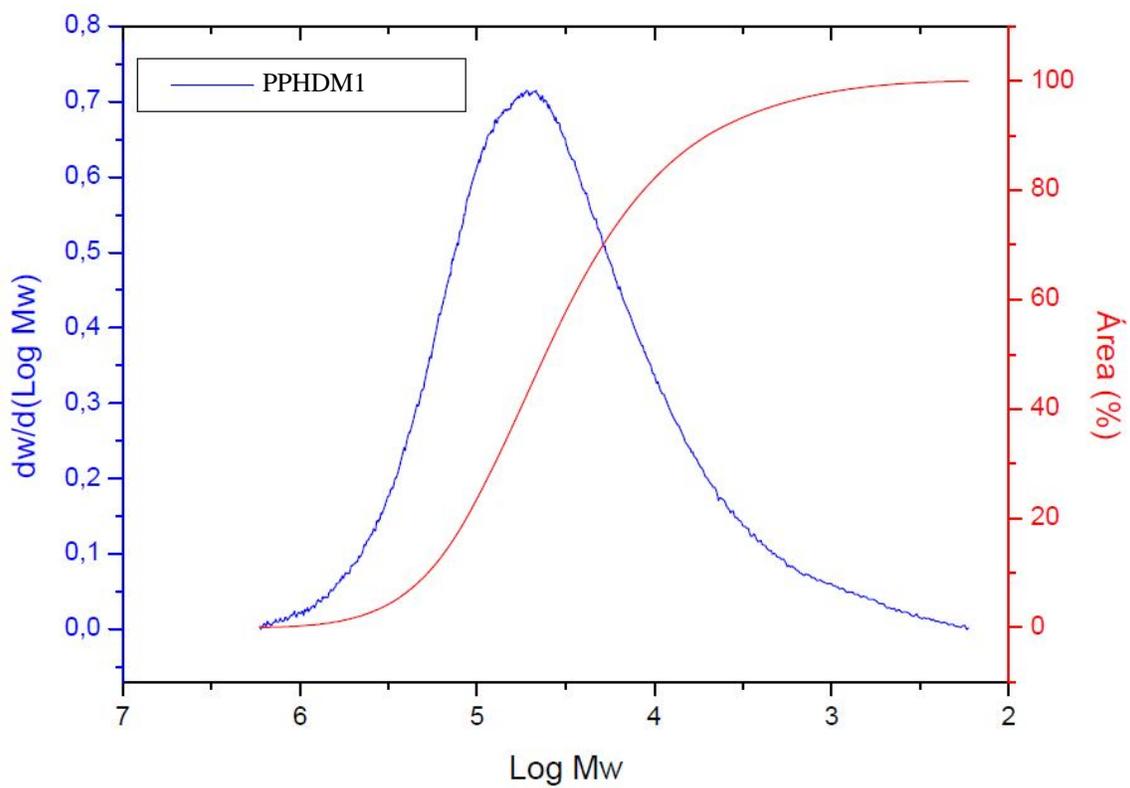


Figura B. 6: Curva de distribuição de massa molar da amostra PPHDM1.

Apêndice C

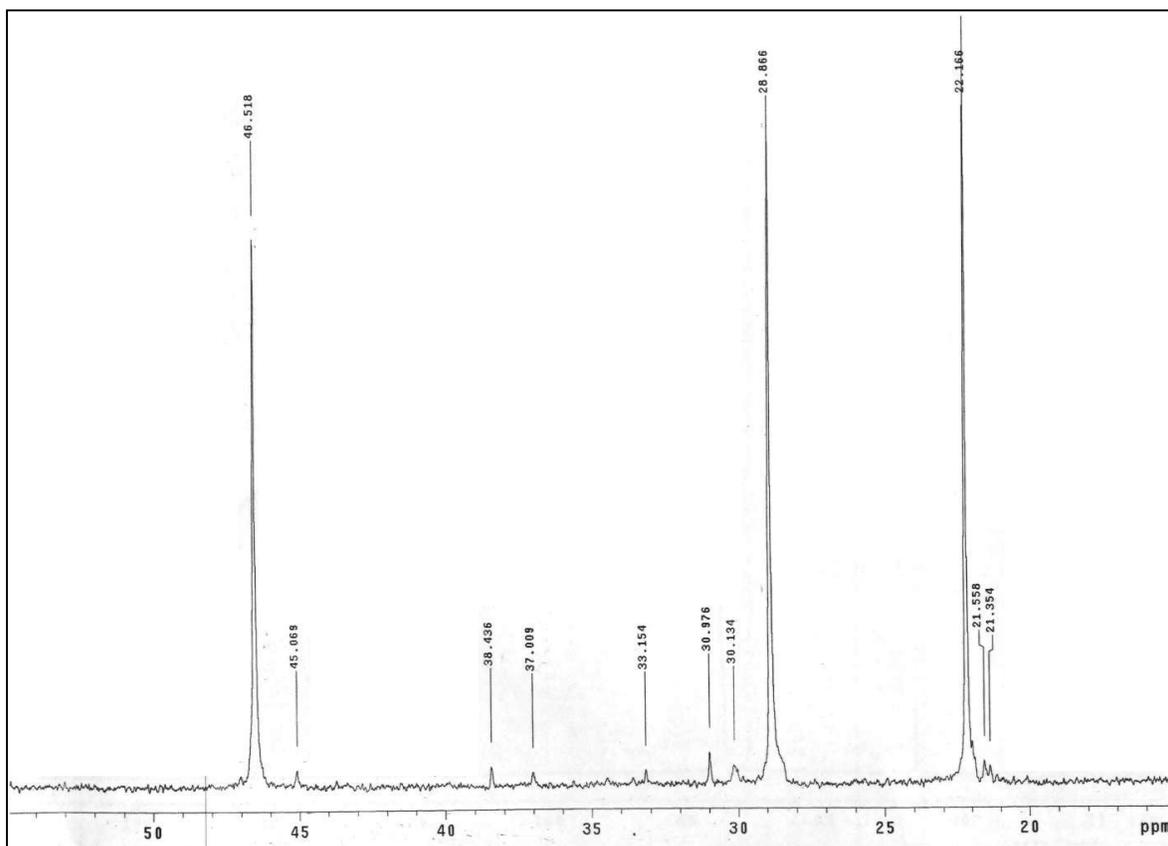


Figura C.1: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHDL1.

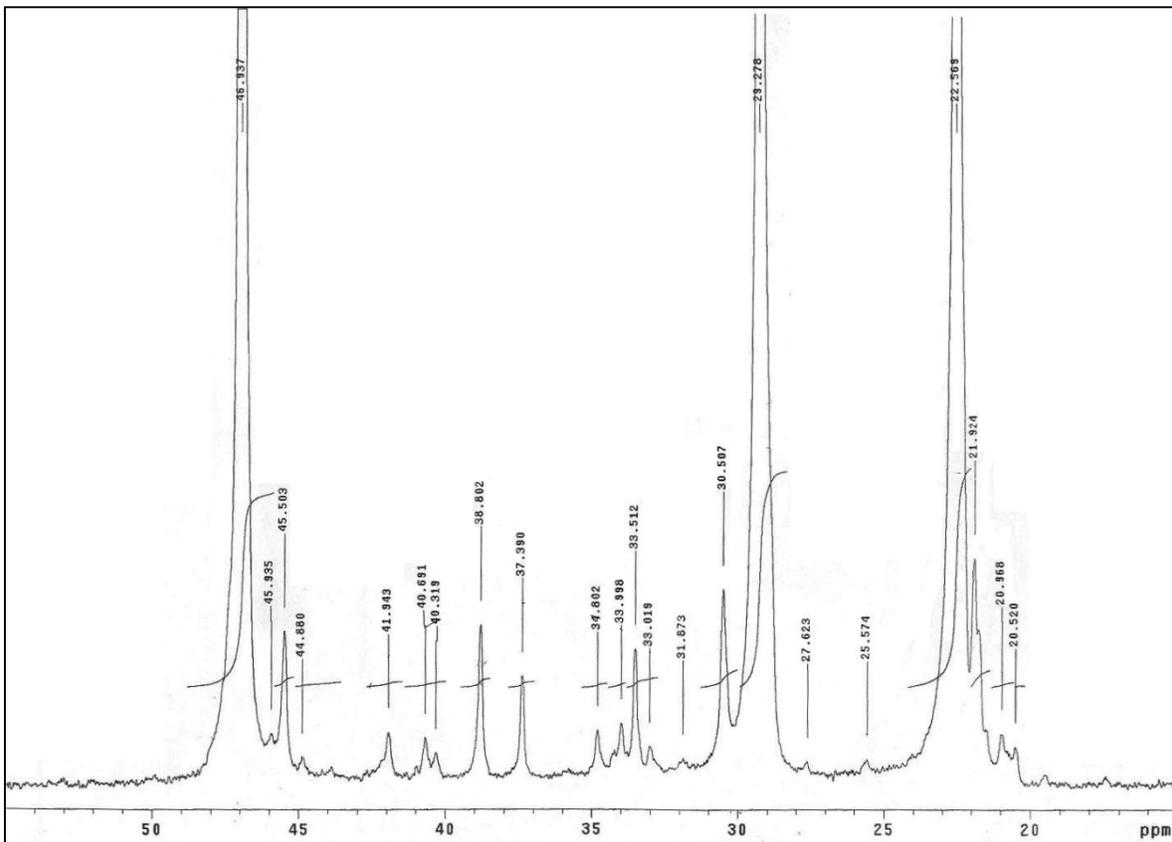


Figura C.2: Espectro de RMN-¹³C da amostra PPHDL2.

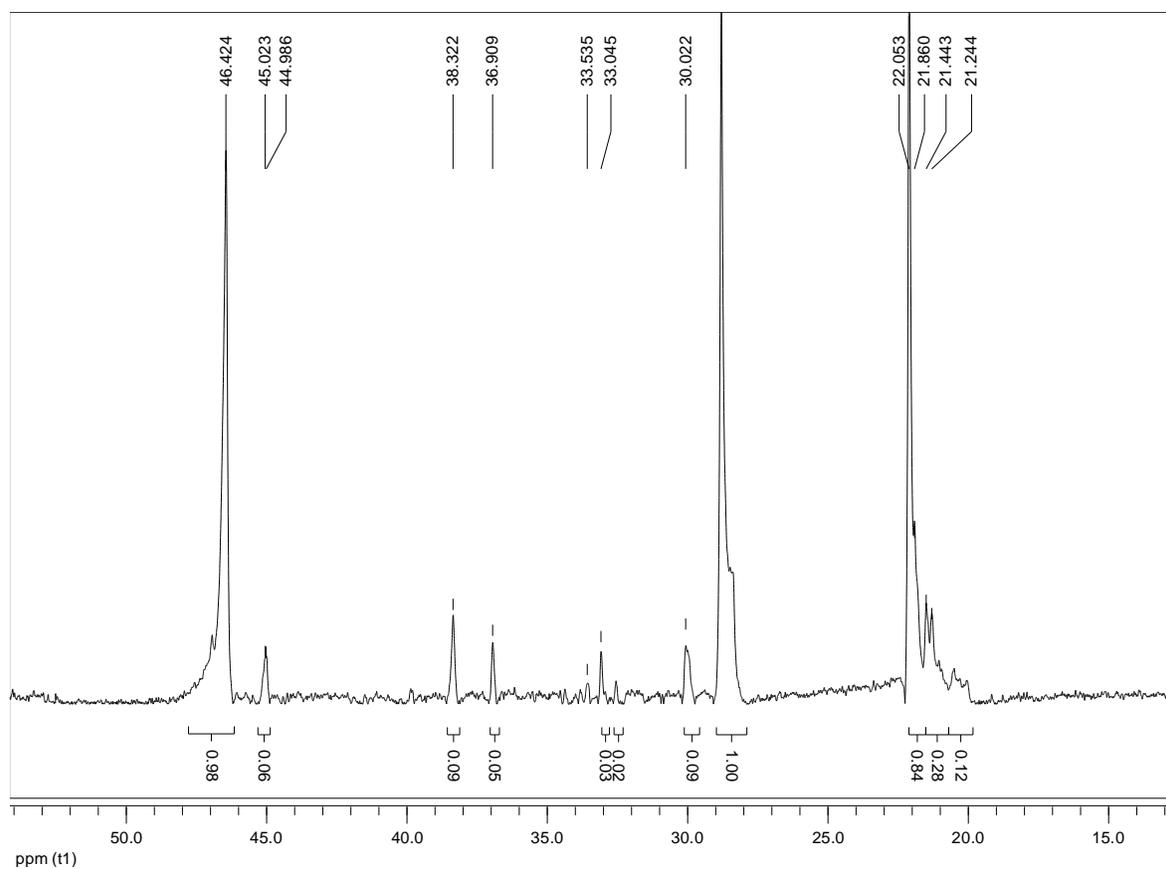


Figura C.3: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHDL4.

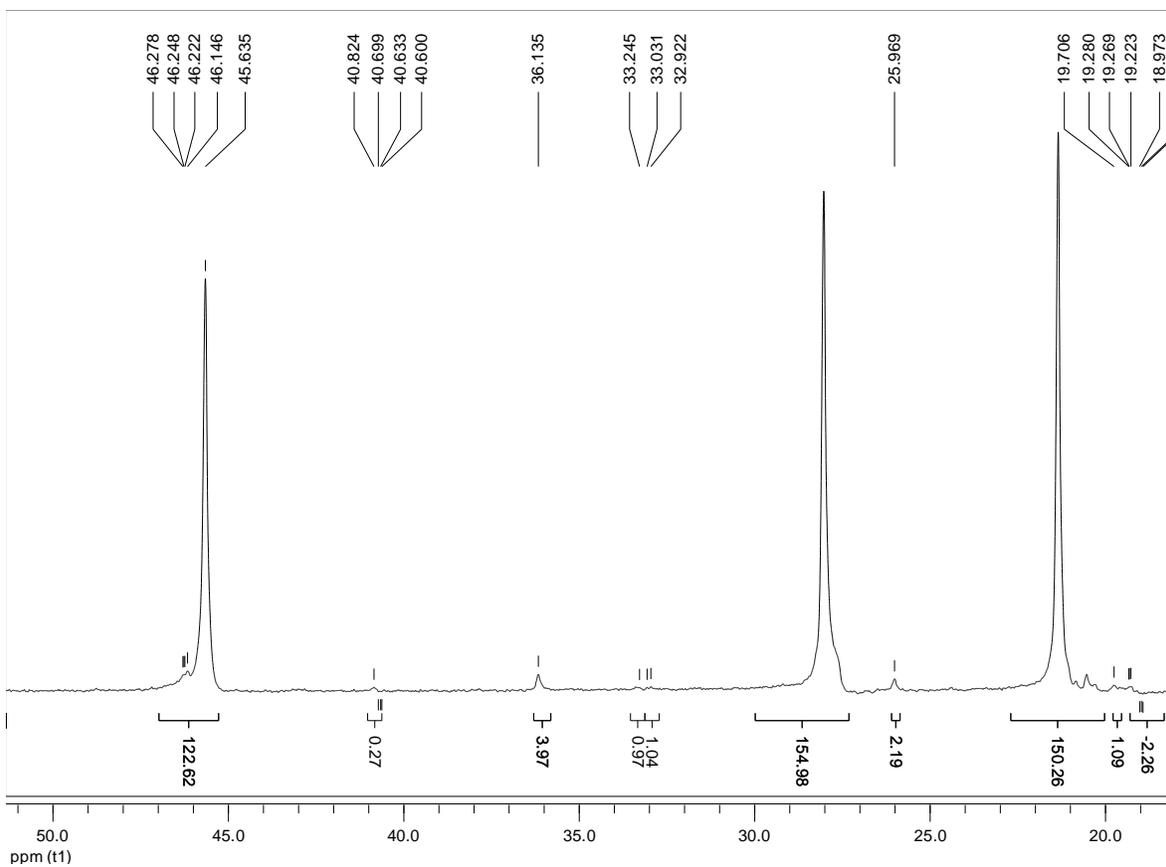


Figura C.4: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHDL5.

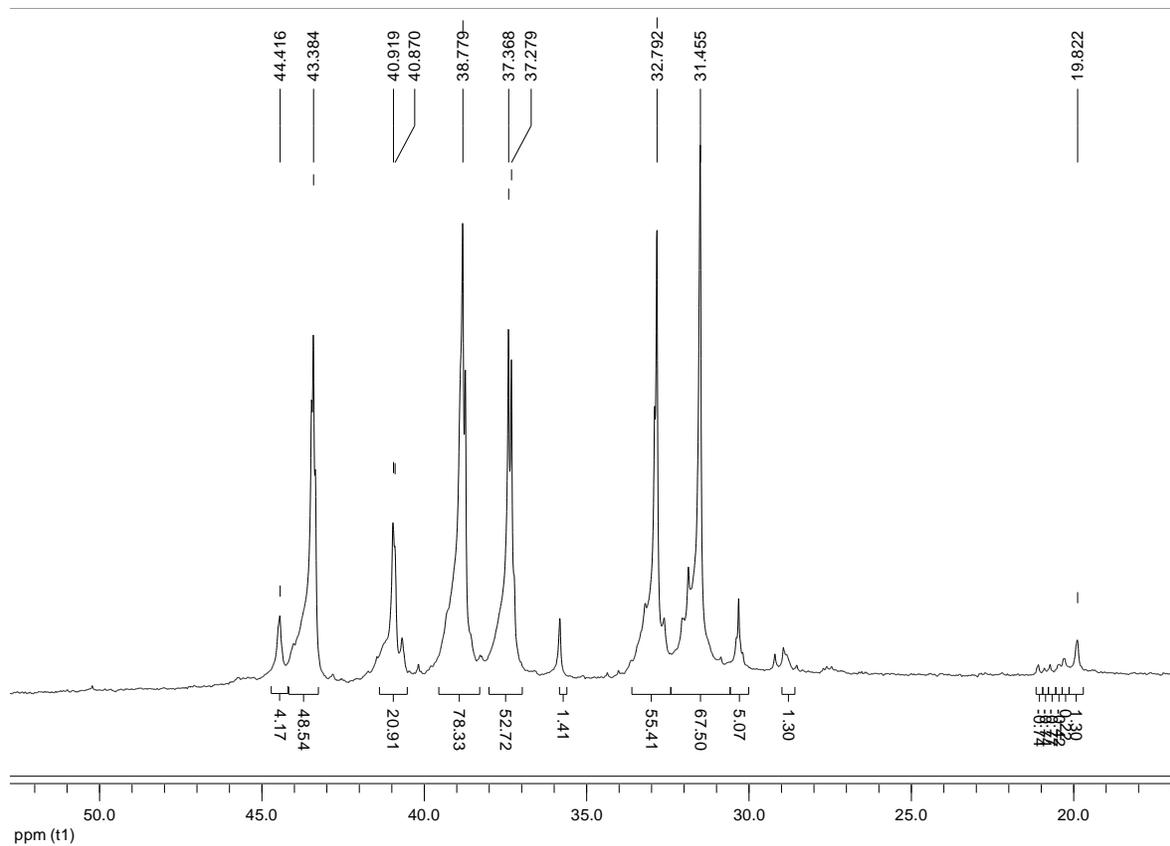


Figura C.5: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHDL6.

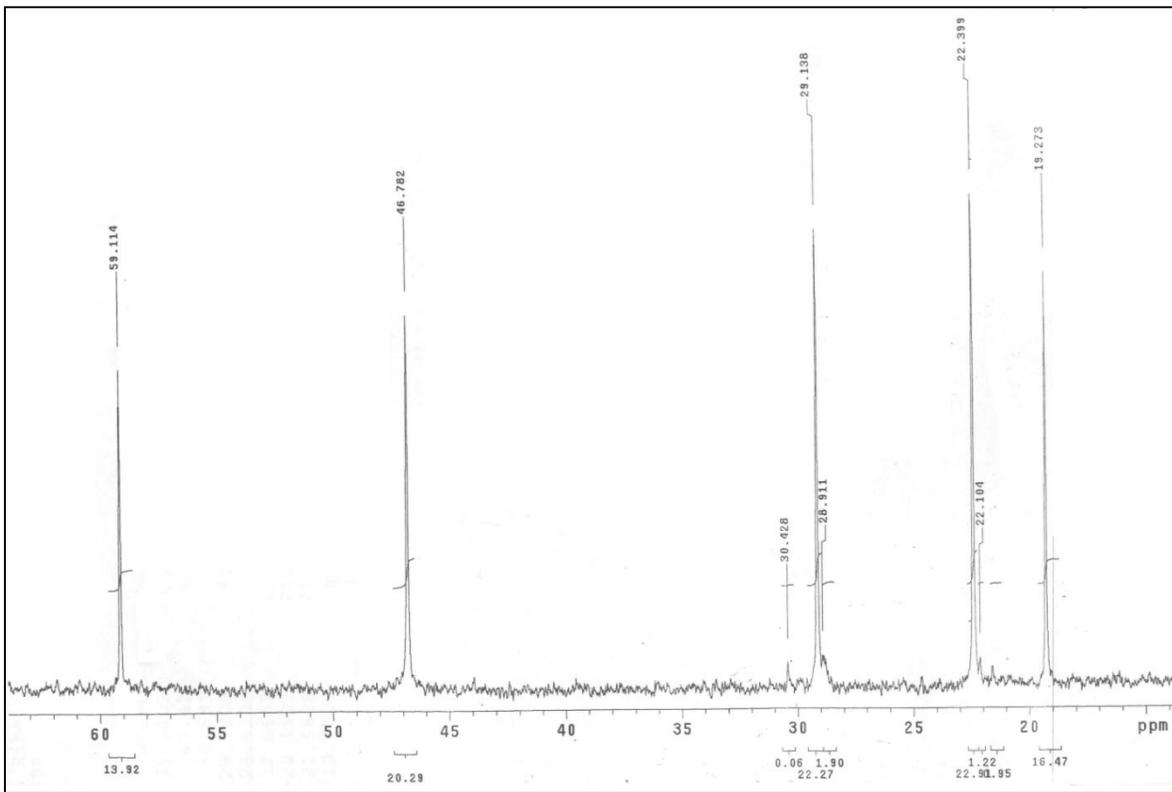


Figura C.6: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHL2.

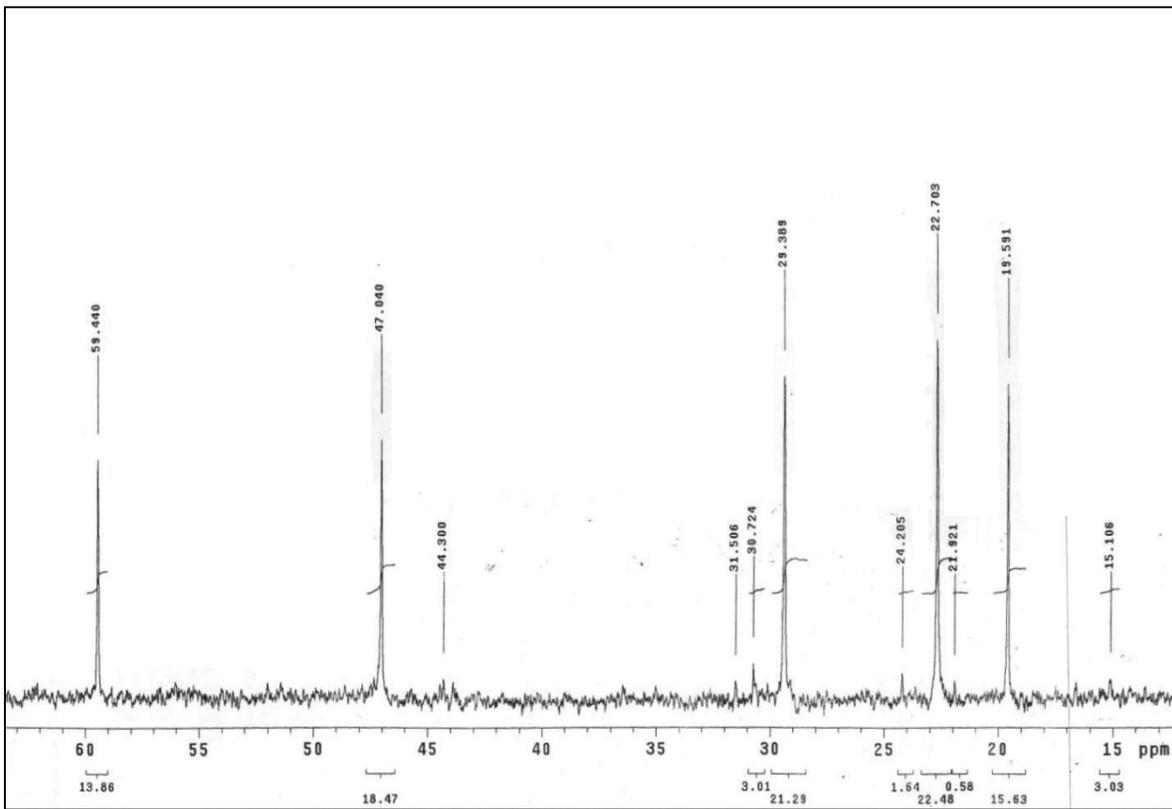


Figura C.7: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PPHL3.

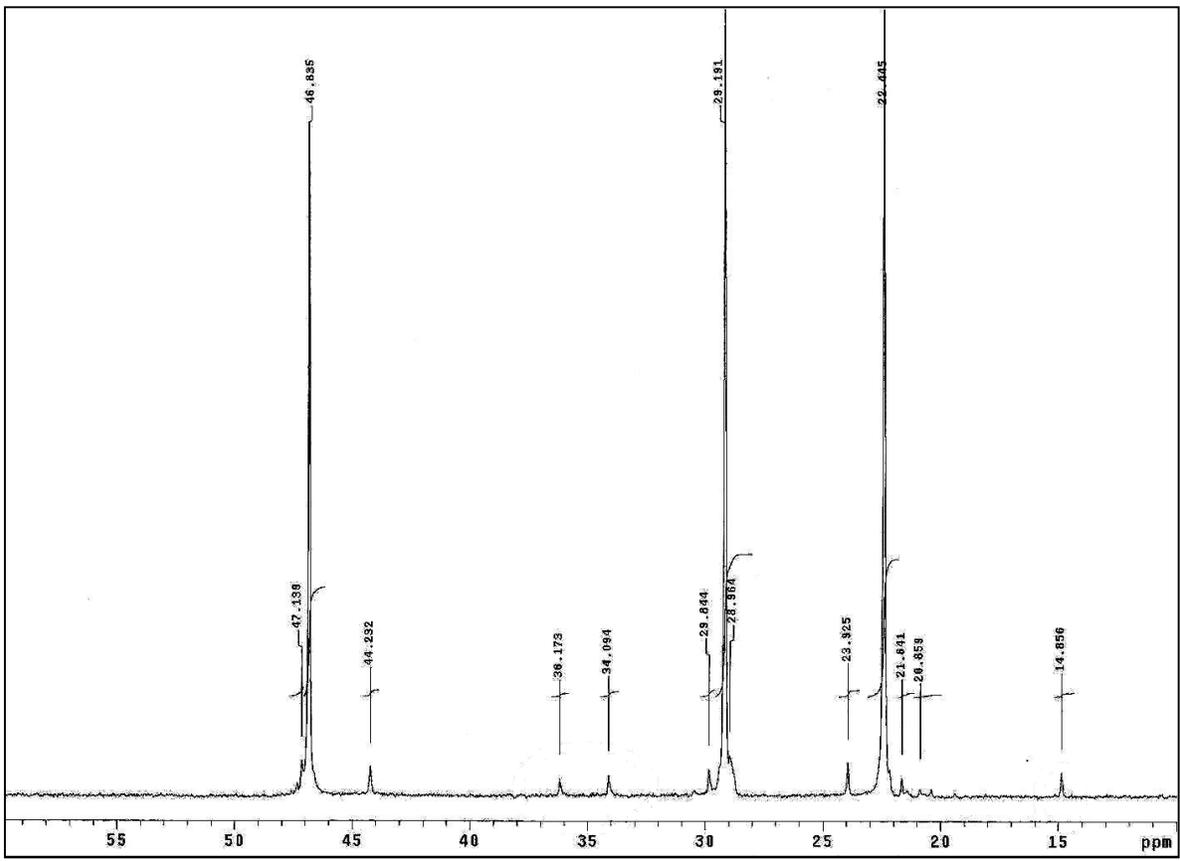


Figura C.8: Espectro de RMN-¹³C da amostra PPHM2.

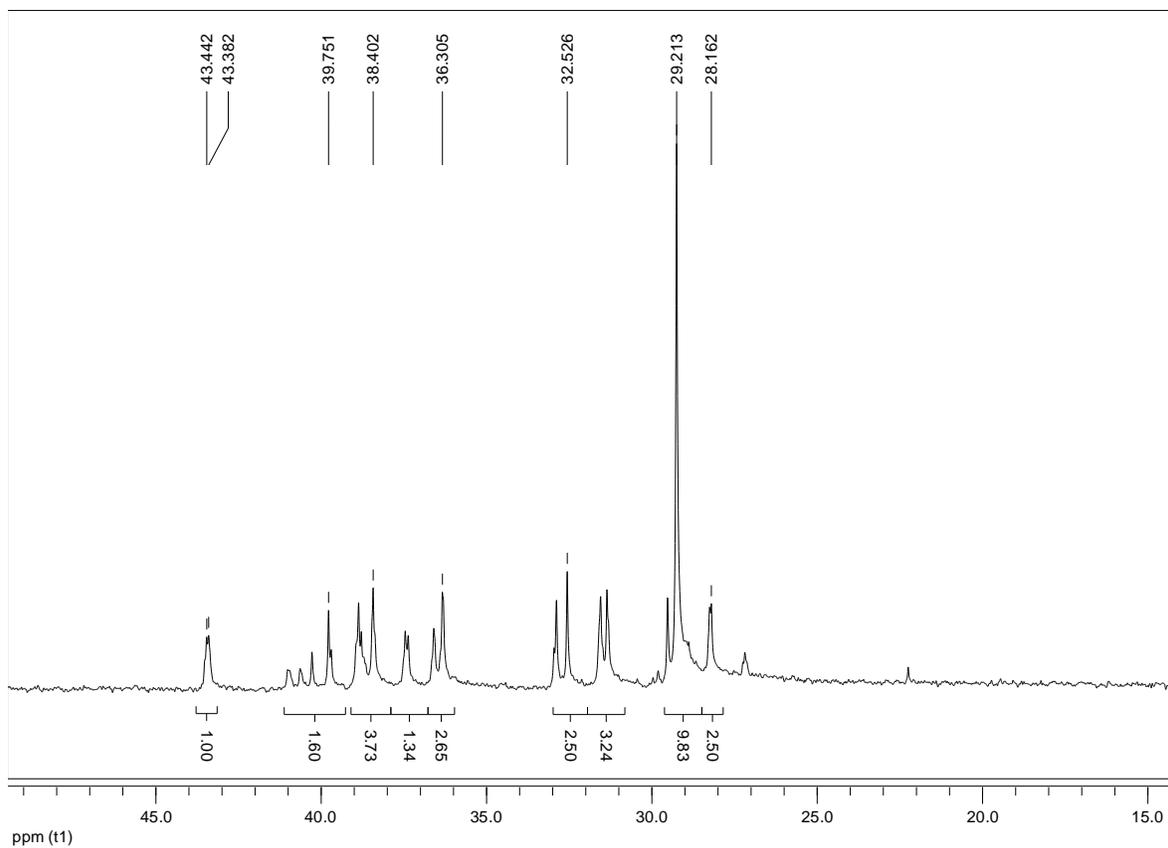


Figura C.9: Espectro de RMN- ^{13}C da amostra PEHDL2.