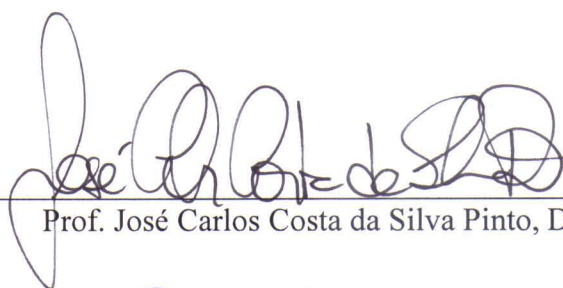


ESTUDOS SOBRE A PRODUÇÃO DE RESINAS POLIOLEFÍNICAS:
PREPOLIMERIZAÇÃO E SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO/1-BUTENO

Fabricio Machado Silva

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

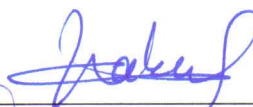
Aprovada por:



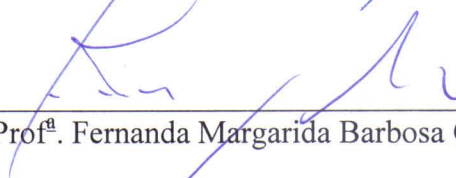
Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.



Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.



Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.



Prof.ª Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, D.Sc.



Prof.ª Soraia Teixeira Brandão, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2006

SILVA, FABRICIO MACHADO

Estudos sobre a Produção de Resinas
Polioléfinicas: Prepolimerização e Síntese de
Copolímeros de Propeno/1-Buteno [Rio de
Janeiro] 2006

XXI, 233 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ,
D.Sc., Engenharia Química, 2006)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Propeno
2. 1-Buteno
3. Copolimerização
4. Eteno
5. Fragmentação Catalítica
6. Polimerização Nascente

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A minha esposa Sílvia, pelo companheirismo e compreensão.
A minha filhinha Sara, por ter dado um novo sentido para minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo milagre da vida.

Agradeço em especial a minha esposa Sílvia, por tudo que representa para mim, cuja amizade, convívio, companheirismo e compreensão foram fundamentais em todos os momentos de nossa caminhada. Agradeço também a minha filhinha Sara, que apesar de ainda estar no ventre, sua existência me nutre com todo o seu esplendor.

Aos amigos (irmãos) Domingos Fabiano (Dom Fab), Jackson (Dom Jota) e Marcelo Lenzi, companheiros de caminhada, companheiros de todas as horas. Não poderia esquecer também do Martins, cujos conselhos e sabedoria são inestimáveis. “... *são quatro cabras de peia ... de riso dócil e rima fácil ... não vá se enganar, eh, meu bem ... que eu tenho dois olhos ... e eu tenho dois pés ... dor dos meus olhos vai pros meus pés ...*” (Kukukaya – Cátia de França).

Quero agradecer especialmente ao casal de amigos Bentes e Helen, pela ajuda fundamental num dos momentos mais importantes de minha vida, cuja paciência e compreensão foram primordiais. Tenho por estes dois amigos uma gratidão eterna. Muito obrigado por tudo.

Gostaria de agradecer também a Ana Karla, também essencial nos momentos mais difíceis, cuja disposição e companheirismo também foram fundamentais. Muito obrigado por tudo.

Aos amigos Rossano, Lívia, Cândida, Vítor, Matheus, Jorge, Luciana, Rafael (todos eles), Geraldo Crosseti, Leandro Finkler, Príamo, Márcio Nele, Regina, Luis, Giselle e a todos aqueles que freqüentam o laboratório de reações poliméricas (Sala I 140).

Ao professor José Carlos Pinto (Zé), pela orientação nos trabalhos de tese, pela sua amizade e conselhos valiosos. Ao professor Enrique Lima pela orientação, conselhos e apoio durante todo o trabalho de tese.

A todos que compõe a família PEQ/COPPE/UFRJ pela contribuição à minha formação.

Ao Instituto de Macromoléculas (IMA), pela realização das análises de RMN. Ao PAM, pelas análises de DSC. Ao NUCAT, pelas análises de DRX.

Gostaria de agradecer ao professor Timothy McKenna pela orientação e apoio durante o estágio de doutorado sanduíche na Universidade Claude Bernard de Lyon 1.

Agradeço em especial ao amigo Djallel, quem tornou minha adaptação em Lyon bem mais fácil, cujos conselhos e ajuda foram de fundamental importância.

Gostaria agradecer também ao casal de amigos Virginie e Erik (E²) pela ajuda, amizade e compreensão em momentos difíceis durante a estadia em Lyon.

Agradeço especialmente a Jean-Pierre pela amizade, pelos conselhos e ensinamentos valiosos.

Aos amigos Hugo, Norma, Fernanda, Raul, Rafael, Ricardo, David Rinaldi, David Ribour, Julien, Quentin e Nicolas pela convivência no LCPP.

Gostaria de agradecer a Christian Novat (*in memoriam*) pelas análises de GPC e MEV. Agradeço também a Fernande Boisson pelas análises e caracterização por RMN

À CAPES e ao CNPq pela concessão de bolsas de estudo e suporte para pesquisa.

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

ESTUDOS SOBRE A PRODUÇÃO DE RESINAS POLIOLEFÍNICAS:
PREPOLIMERIZAÇÃO E SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO/1-
BUTENO

Fabricio Machado Silva

Abril/2006

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Enrique Luis Lima

Programa: Engenharia Química

Vários estudos foram realizados, abordando diferentes aspectos da polimerização de olefinas. Copolimerizações de propeno / 1-buteno foram conduzidas em massa e em fase gasosa, utilizando catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade, com a finalidade de avaliar o efeito de diferentes fatores (condições de reação, concentração de catalisador, de hidrogênio, do doador de elétrons externo e de 1-buteno) sobre as propriedades do material polimérico. Ligas de poli(propeno/1-buteno) também foram sintetizadas via polimerização seqüencial de 1-buteno sobre matrizes poliméricas de polipropileno. A fragmentação de catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$ e SiO_2 foi estudada graças ao desenvolvimento de um novo aparato experimental, construído nessa fase especialmente para conduzir polimerizações em fase gasosa. Esta nova técnica permitiu a avaliação dos estágios iniciais da polimerização de eteno em fase gasosa.

Os estudos mostraram que a produção copolímeros aleatórios de propeno / 1-buteno com catalisador Ziegler-Natta de alta atividade em polimerizações em massa e em fase gasosa é perfeitamente viável. Observa-se que a incorporação de 1-buteno na cadeia polimérica resulta na diminuição da temperatura de fusão do polímero, quando comparada ao homopolímero polipropileno. Resultados preliminares mostraram que é possível incorporar 1-buteno nas matrizes de polipropileno em polimerizações seqüenciais conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade em baixas pressões de 1-buteno no segundo estágio da reação.

Resultados inéditos mostram que partículas com diferentes morfologias podem ser obtidas, dependendo do sistema catalítico e das condições de polimerização. A utilização do reator *short stop* permitiu a análise da atividade catalítica, da cristalinidade do material polimérico e da evolução dos pesos moleculares médios durante os instantes iniciais da polimerização, em escala de tempo da ordem de milésimos de segundos.

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

STUDY ON THE PRODUCTION OF POLYOLEFIN MATERIALS:
PREPOLYMERIZATION AND SYNTHESIS OF PROPYLENE/1-BUTENE
COPOLYMERS

Fabricio Machado Silva

April/2006

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Enrique Luis Lima

Department: Chemical Engineering

Bulk and gas-phase copolymerizations of propylene/1-butene were performed with high activity Ziegler-Natta catalysts in order to evaluate the effect of different reactions conditions on the final polymer properties. Propylene / 1-butene alloys were also synthesized in a sequential two-stage process. Fragmentation of $MgCl_2$ - and SiO_2 -supported Ziegler-Natta catalysts was analyzed with a new microreactor-based experimental setup, developed in this thesis for evaluation of the early stages of ethylene gas phase polymerizations.

Results obtained from characterization of propylene / 1-butene copolymer resins show that it is possible to develop a family of propylene / 1-butene copolymer grades for bulk and gas-phase processes intended for packaging and film applications. It was observed that 1-butene can be successfully incorporated into polypropylene chains at high polymerization rates, resulting in polymer materials with lower melting temperatures. According to the preliminary results, it is possible to incorporate 1-butene upon the polypropylene matrix. Besides, polypropylene / 1-butene in-reactor alloy can also be successfully developed for applications as high-performance structural materials.

According to the fragmentation results obtained from gas-phase ethylene polymerizations, new experimental results show that, depending on the type of catalyst system and on the reaction conditions, different kinds of morphologies can be obtained for the nascent polymer. The use of the micro short stop reactor allowed for analysis of catalyst activities, polymer crystallinity and molecular weight distributions during the first moments of the polymerization on a time scale of the order of milliseconds.

ÍNDICE TEXTUAL

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1. Polimerização de Olefinas – Uma Breve Introdução	1
1.2. Objetivo da Tese.....	3
1.3. Estrutura da Tese	4
1.4. Referências Bibliográficas.....	6
CAPÍTULO II - POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS.....	8
2.1. Poliolefinas – Origem Histórica	8
2.2. Catalisadores Estereoespecíficos.....	10
2.2.1. Catalisadores Ziegler-Natta	11
2.3. Morfologia do Material Polimérico.....	24
2.4. Processos Usados para Polimerização de Propeno e Propeno – co – α -olefina.....	27
2.4.1. Polimerização em Lama	27
2.4.2. Polimerização em Massa (Fase Líquida).....	29
2.4.3. Polimerização em Solução	30
2.4.4. Polimerização em Fase Gasosa	31
2.4.5. Produção Mundial de Polipropileno.....	32
2.5. Copolimerização de Olefinas	33
2.5.1. Aspectos Gerais	33
2.5.2. Copolímero de Propeno / 1-Buteno	37
2.6. Polipropileno e Poli(1-Buteno): Propriedades e Aplicações	39
2.6.1. Polipropileno	39
2.6.2. Poli(1-Buteno)	42
2.6.3. Poli(propeno / 1-Buteno)	42
2.7. Cinética de Polimerização	43
2.8. Efeitos Térmicos e Mássicos	45
2.9. Fragmentação do Catalisador	46
2.10. Referências Bibliográficas.....	49

CAPÍTULO III - MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS..... 62

3.1. Aspectos da Modelagem de Polimerizações de Olefinas	62
3.2. Modelos Clássicos Aplicados à Polimerizações Conduzidas com Catalisador Heterogêneo.....	67
3.2.1. Modelo de Centro Sólido.....	67
3.2.2. Modelo de Centro Polimérico.....	69
3.2.3. Modelo de Fluxo Polimérico	70
3.2.4. Modelo Multigranular.....	72
3.2.5. Outros Modelos	74
3.3. Modelos Aplicados à Fragmentação do Catalisador Heterogêneo.....	76
3.4. Estudo de Casos – Comportamento da Polimerização durante a Fragmentação do Catalisador.....	91
3.5. Referências Bibliográficas.....	95

CAPÍTULO IV - SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO / 1-BUTENO EM PROCESSO EM MASSA USANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEO..... 105

4.1. Introdução.....	105
4.2. Reagentes e Procedimentos Analíticos.....	108
4.2.1. Reagentes e Materiais Utilizados.....	108
4.2.2. Procedimentos Analíticos	109
4.2.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	109
4.2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	110
4.2.2.3. Difração de Raio-X (DRX)	110
4.2.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	111
4.3. Unidade Experimental	112
4.3.1. Outros Acessórios	113
4.4. Reações de Polimerização	115
4.5. Resultados e Discussões	115
4.5.1. Composição e microestrutura	115
4.5.2. Cristalinidade do Material Polimérico.....	122
4.5.3. Desconvolução de Distribuições de Peso Molecular.....	127

4.5.4. Morfologia das Partículas	131
4.6. Conclusões.....	132
4.7. Referências Bibliográficas.....	133

CAPÍTULO V - SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO / 1-BUTENO EM FASE GASOSA USANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEO..... 137

5.1. Introdução.....	137
5.2. Reagentes e Procedimentos Analíticos.....	140
5.2.1. Reagentes e Materiais Utilizados.....	140
5.2.2. Procedimentos Analíticos	140
5.3. Reações de Polimerização	143
5.4. Resultados e Discussões	144
5.4.1. Cinética de Polimerização	144
5.4.2. Cristalinidade do Polímero	146
5.4.3. Morfologia do Polímero.....	149
5.4.4. Peso Molecular e Distribuição de Peso Molecular do Polímero	149
5.4.4.1. Desconvolução de Distribuições de Peso Molecular	153
5.4.5. Composição e Microestrutura do Polímero	159
5.5. Conclusões.....	163
5.6. Referências Bibliográficas.....	164

CAPÍTULO VI - SÍNTESE DE LIGAS DE POLIPROPILENO / 1-BUTENO VIA POLIMERIZAÇÃO SEQUENCIAL..... 168

6.1. Introdução.....	168
6.2. Reagentes e Procedimentos Analíticos.....	170
6.2.1. Reagentes e Materiais Utilizados.....	170
6.2.2. Procedimentos Analíticos	170
6.3. Reações de Polimerização	171
6.4. Resultados Preliminares e Discussões.....	172
6.4.1. Composição e Cristalinidade do Polímero	172
6.4.2. Peso Molecular e Distribuição de Peso Molecular do Polímero	174

6.4.2.1. Desconvolução de Distribuições de Peso Molecular	175
6.4.3. Morfologia do Polímero.....	177
6.5. Conclusões.....	178
6.6. Referências Bibliográficas.....	178
CAPÍTULO VII - ESTUDOS SOBRE A FRAGMENTAÇÃO DE CATALISADORES EM POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS USANDO UM REATOR DO TIPO “SHORT STOP”	181
7.1. Introdução.....	181
7.2. Reagentes e Procedimentos Analíticos.....	185
7.2.1. Reagentes e Materiais Utilizados.....	185
7.2.2. Procedimentos Analíticos	186
7.3. Reações de Polimerização	187
7.4. Resultados e Discussões	190
7.4.1. Cinética de Polimerização	192
7.4.1.1. Efeito de Hidrogênio.....	197
7.4.2. Peso Molecular e Distribuição de Peso Molecular do Polímero	198
7.4.3. Cristalinidade do Polímero	202
7.4.4. Morfologia do Polímero.....	203
7.5. Conclusões.....	205
7.6. Referências Bibliográficas.....	206
CAPÍTULO VIII - CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES	213
8.1. Considerações Finais	213
8.2. Sugestões	216
APÊNDICE A	217
APÊNDICE B.....	226
APÊNDICE C	232

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura do Cristal de α -TiCl ₃	13
Figura 2.2 – Arranjo do Íon de Titânio na Superfície do Cristal de α -TiCl ₃	13
Figura 2.3 – Representação do Íon de Titânio Estereoativo	14
Figura 2.4 – Representação do Mecanismo de Alquilação do α -TiCl ₃	15
Figura 2.5 – Representação da Formação do Complexo Propeno-Titânio.....	16
Figura 2.6 – Mecanismo de Alquilação do α -TiCl ₃ pelo Al(C ₂ H ₅) ₃	16
Figura 2.7 – Mecanismo de Inserção de Moléculas de Propeno na Cadeia Polimérica	17
Figura 2.8 – Efeito do Benzoato de Etila sobre a Atividade Catalítica.....	22
Figura 2.9 – Processos Utilizados na Síntese de Polipropileno na Última Década. (A) Produção em Milhões de Toneladas; (B) Produção Percentual.....	33
Figura 2.10 – Estruturas de cadeias poliméricas	34
Figura 2.11 – Possibilidades de Propagação da Cadeia Polimérica.....	35
Figura 3.1 – Representação Esquemática para o Modelo de Centro Sólido	68
Figura 3.2 – Representação Esquemática para o Modelo de Centro Polimérico	69
Figura 3.3 – Representação Esquemática para o Modelo de Fluxo Polimérico.....	71
Figura 3.4 – Representação Esquemática para o Modelo Multigranular	72
Figura 3.5 – Mecanismos de fragmentação para Catalisadores Suportados em Sílica e em Cloreto de Magnésio.....	78
Figura 3.6 – Representação do Modelo Viscoelástico do Polímero em Crescimento sobre a Parede Interna do Cilindro.....	82
Figura 3.7 – Representação do Modelo de Morfogênese de Partículas Poliméricas ^[59]	84
Figura 3.8 – Representação do Modelo a Duas Fases. ^[80]	85
Figura 3.9 – Cartas Operacionais para Polimerização de Propeno em Fase Gasosa. (A,B) Temperatura do Meio Reacional; (C) Concentração de Monômero no Meio Reacional; (D) Concentração de Sítios Ativos.....	90
Figura 3.10 – Processo em Lama: (A,B) Polímero; (C) Monômero; (D) Temperatura	93
Figura 3.11 – Processo em Fase Gasosa. (A) Polímero; (B) Monômero; (C) Temperatura	94
Figura 4.1 – Esquema da Unidade Experimental Usada nas Reações	112

Figura 4.2 – Software de Aquisição de Dados	114
Figura 4.3 – Espectro de RMN de ^{13}C . (A) Polipropileno; (B) Poli(1-buteno)	116
Figura 4.4 – Espectro de RMN de ^{13}C do copolímero de propeno / 1-buteno	117
Figura 4.5 – Seqüência de Pêntades no Poli(propeno / 1-buteno)	119
Figura 4.6 – Distribuição de Tríades no Poli(propeno / 1-buteno)	120
Figura 4.7 – Difratoograma das Amostras de Polímeros	123
Figura 4.8 – Efeito do Teor de 1-Buteno sobre a Cristalinidade do Copolímero.....	124
Figura 4.9 – Efeito da Composição sobre a Temperatura de Fusão.....	125
Figura 4.10 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory. (A) R09; (B) R10; (C) R11.	130
Figura 4.11 – Morfologia das Partículas Poliméricas. (A) R09; (B) R10; (C) R11....	131
Figura 5.1 – Curva de Calibração da Mistura Gasosa: (A) 1-Buteno; (B) Propeno ...	142
Figura 5.2 – Composição da Mistura Gasosa Obtida por Cromatografia Gasosa.....	143
Figura 5.3 – Unidade Experimental Usada nas Reações (Turbo Sphère)	144
Figura 5.4 – Efeito do 1-Buteno sobre a Atividade da Polimerização	147
Figura 5.5 – Efeito do 1-Buteno sobre a Temperatura de Fusão do Copolímero.....	148
Figura 5.6 – Curvas Típicas de DSC das Amostras dos Polímeros. (A) T = 40 °C e P = 2 Bar; (B) T = 40 °C e P = 4 Bar; (C) T = 60 °C e P = 2 Bar; (D) T = 60 °C e P = 4 Bar.....	148
Figura 5.7 – Morfologia das Partículas de Polímero. (A – D) RGf01, RGf02 e RGf04, RGf05; (E – H) RGf07 a RGf10; (I – L) RGf11 a RGf14; (M – P) RGf15 a RGf18.....	150
Figura 5.8 – Distribuições de Peso Molecular em Reações em Fase Gasosa. (A) T = 40 °C e P = 2 Bar; (B) T = 40 °C e P = 4 Bar; (C) T = 60 °C e P = 2 Bar; (D) T = 60 °C e P = 4 Bar	152
Figura 5.9 – Índices de Polidispersão em Copolimerizações em Fase Gasosa	152
Figura 5.10 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory	156
Figura 5.11 – Espectro de RMN de ^{13}C do Copolímero de Propeno / 1-Buteno	159
Figura 6.2 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory. (A) RL2; (B) RL3; (C) RL4; (D) RL5; (E) RL6; (F) RL7.....	176
Figura 6.11 – Morfologia das Partículas. (A) RL2; (B) RL4; (C) RL5; (C) RL6	177

Figura 7.1 – Ilustração da Unidade Experimental. [A] Aparato Experimental. (1) Gases de Processo; (2) Válvulas Solenóides em Miniatura; (3) Módulo de Controle para Válvulas Solenóides em Miniatura; (4) Fita de Aquecimento; (5) Termopar; (6) Microrreator; (7) Serpentina de Aquecimento; (8) Banho de Aquecimento; (9) Indicador de Temperatura e Pressão; (10) Válvula Agulha para Controle de Vazão de Gás; (11) Transmissor de Pressão; (12) Bomba a Vácuo. [B] Microrreator em Aço Inox; [C] Microrreator Aberto.....	188
Figura 7.2 – Algoritmo Usado na Programação do Controlador Lógico Millenium II+	190
Figura 7.3 – Erro Experimental em Polimerizações <i>Short Stop</i> com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgCl ₂ a 60 °C e 8 Bar	192
Figura 7.4 – Polimerizações <i>Short Stop</i> Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 8 Bar. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero.....	193
Figura 7.5 – Polimerizações <i>Short Stop</i> Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 4 Bar. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero.....	193
Figura 7.6 – Polimerizações <i>Short Stop</i> Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 1.5 Bar. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero.....	194
Figura 7.7 – Influência da Temperatura sobre a Concentração Molar de Eteno.....	194
Figura 7.8 – Polimerizações <i>Short Stop</i> Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero	195
Figura 7.9 – Predição do Modelo em Polimerizações com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade	196
Figura 7.10 – Efeito de Hidrogênio em Polimerizações com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade.....	197

Figura 7.11 – Pesos Moleculares Médios, Índices de Polidispersão e Cristalinidade em Polimerizações Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica à 75 °C e 4 Bar.....	200
Figura 7.12 – Pesos Moleculares Médios, Índices de Polidispersão e Cristalinidade em Polimerizações Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica. (A) T = 60 °C e P = 8 Bar; (B) T = 75 °C e P = 8 Bar	201
Figura 7.13 – Distribuições de Pesos Moleculares dos Polímeros. (A) T = 75 °C e P = 7 Bar; (B) T = 75 °C e P = 8 Bar; (C) T = 60 °C e P = 8 Bar; (D) T = 75 °C e P = 4 Bar.....	202
Figura 7.14 – Curvas Típicas de DSC das Amostras dos Polímeros. (A) T = 75 °C e P = 1.5 Bar; (B) T = 75 °C e P = 4 Bar.....	203
Figure 7.15 – Morfologia das Partículas de Catalisador/Polímero (A-D,K,L: Catalisador Ziegler-Natta suportado em MgCl ₂ ; E-J: Catalisador Ziegler-Natta suportado SiO ₂). [A] T = 20 °C, P = 8 Bar, t = 2 s, ϕ = 2.10 g _{PE} /g _{CAT} ; [B] T = 40 °C, P = 8 Bar, t = 2 s, ϕ = 1.90 g _{PE} /g _{CAT} ; [C] T = 60 °C, P = 8 Bar, t = 2 s, ϕ = 1.85 g _{PE} /g _{CAT} ; [D] T = 60 °C, P = 8 Bar, t = 700 ms, ϕ = 1.20 g _{PE} /g _{CAT} ; [E] T = 75 °C, P = 8 Bars, t = 300 ms, ϕ = 0.52 g _{PE} /g _{CAT} ; [F] T = 75 °C, P = 4 Bars, t = 2 s, ϕ = 1.03 g _{PE} /g _{CAT} ; [G] T = 60 °C, P = 4 Bars, t = 2 s, ϕ = 0.92 g _{PE} /g _{CAT} ; [H] T = 75 °C, P = 4 Bars, t = 2 s, ϕ = 1.03 g _{PE} /g _{CAT} ; [I-J] T = 60 °C, P = 4 Bars, t = 2 s, ϕ = 0.92 g _{PE} /g _{CAT} ; [K] T = 60 °C, P = 8 Bar, t = 100 ms, ϕ = 0.24 g _{PE} /g _{CAT} ; [L] T = 60 °C, P = 8 Bar, t = 700 ms, ϕ = 1.20 g _{PE} /g _{CAT}	204

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Monômeros Vinílicos Utilizados em Polimerizações.....	8
Tabela 2.2 – Representação de Estereorregularidade	11
Tabela 2.3 – Desempenho das Gerações de Catalisadores Estereoespecíficos	18
Tabela 2.4 – Efeito do Benzoato de Etila sobre a Desempenho do Catalisador em Homopolimerizações de Propeno	21
Tabela 2.5 – Papel dos Doadores de Elétrons na Polimerização de Olefinas	22
Tabela 2.6 – Valores da Razão de Reatividade para o Sistema Propeno / Eteno.....	36
Tabela 2.7 – Valores da Razão de Reatividade para o Sistema Propeno / 1-Buteno....	37
Tabela 2.8 – Mecanismo Cinético Simplificado	44
Tabela 3.1 – Fenômenos que Ocorrem durante a Polimerização de Olefinas	66
Tabela 3.2 – Representação dos Possíveis Cenários durante a Fragmentação da Partícula de Catalisador	88
Tabela 4.1 – Condições Utilizadas nas Polimerizações	115
Tabela 4.2 – Caracterização do Poli(propeno / 1-buteno).....	117
Tabela 4.3 – Incorporação de 1-Buteno a Cadeia Polimérica	118
Tabela 4.4 – Seqüência em Pêntades do Copolímero.....	119
Tabela 4.5 – Comprimento Médio das Seqüências e Razões de Reatividade	122
Tabela 4.6 – Influência do Teor de 1-Buteno sobre a Cristalinidade	124
Tabela 4.7 – Influência do Doador de Elétrons sobre a Cristalinidade	125
Tabela 4.8 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory	128
Tabela 5.1 – Copolimerizações de Propeno/1-Buteno em Fase Gasosa.....	145
Tabela 5.2 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory	154
Tabela 5.3 – Picos Característicos de RMN para CPP1B	160
Tabela 5.4 – Composição do Copolímero e Comprimento Médio das Seqüências de Monômero	162
Tabela 6.1 – Polimerização Seqüencial de Propeno e 1-Buteno	172
Tabela 6.2 – Composição e Cristalinidade	173

Tabela 6.3 – Pesos Moleculares Médios e Índice de Fluidéz.....	174
Tabela 6.4 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory.....	175
Tabela 7.1 – Polimerizações de Eteno em Fase Gasosa com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica	191
Tabela 7.2 – Erro Experimental em Polimerizações <i>Short Stop</i> Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em MgCl ₂ (60 °C; 8 Bar).....	192
Tabela 7.3 – Mecanismo Cinético Simplificado	195
Tabela 7.4 – Parâmetros do Modelo	196
Tabela 7.5 – Efeito de Hidrogênio em Polimerizações com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C	197

NOMENCLATURA

Parâmetros e Constantes

A_M	Agitação do meio reacional
Bi_M	Número de Biot de transferência de massa
Bi_E	Número de Biot de transferência de calor
B_o	Parâmetro de permeabilidade de Darcy
Cat, CAT	Catalisador
C_i	Concentração molar do componente i
$Cocat$	Cocatalisador
$C_4^=$	Concentração de 1-buteno na alimentação
$D_{i,k}^{eff}$	Coefficiente de difusão de Knudsen do componente i ,
D_{ij}^{eff}	Coefficiente de difusão binário para os componentes i e j ,
\dot{E}_{ac}	Energia acumulada
\dot{E}_{dis}	Energia dissipada
$f(P)$	Capacidade volumétrica local de dissipação de energia da partícula de polímero em crescimento
$\mathfrak{S}_{C_4}^=$	Concentração de 1-buteno no polímero
I_2	Índice de fluidez obtido de acordo com a norma ASTM D1238
I_5	Índice de fluidez obtido de acordo com a norma ASTM D1239
K	Constante de Boltzmann (Equação 3.25); Módulo de compressão específico do polímero (Equação 3.28)
K_P	Constantes cinéticas de propagação de cadeia
K_T	Constantes cinéticas para a transferência de cadeia
Le	Número de Lewis
M	Concentração de monômero
M_w	Peso molecular médio em massa
M_n	Peso molecular médio em número
N_i	Fluxo molar do componente i
\bar{n}_p	Comprimento médio das seqüências de propeno

\bar{n}_B	Comprimento médio das seqüências de 1-buteno
NS	Número de sítios ativos
P	Pressão
ρ	Produtividade de polímero
PI	Índice de polidispersão
q	Probabilidade de propagação
r	Raio da partícula
r_i	Razão de reatividade do componente i
\mathcal{R}_i	Taxa de reação por unidade de volume do componente i
\mathcal{R}	Atividade catalítica
\mathcal{R}_ϕ^{Cat}	Taxa de consumo de monômero na superfície da micropartícula de catalisador
$\mathcal{R}_{CAT/DE}$	Razão mássica entre catalisador e doador de elétrons
\mathcal{R}_ϕ	Taxa de polimerização
S	Concentração total de sítios ativos
S_o	Concentração de sítios vazios
S_i	Concentração de espécie ativa de tamanho i
t	Tempo de reação
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalização
T_D	Temperatura de decomposição
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
t_{Pol}	Tempo de polimerização
t_q	Tempo de quebra
x_i e x_j	Frações molares dos componentes i e j nos poros.
X	Concentração de agentes de transferência de cadeia
$w_{i,j}$	Distribuição de Schulz-Flory em massa
y	Concentração de monômero

Símbolos Gregos

α	Fração mássica de polímero produzido por cada sítio catalítico j
β	Calor de reação adimensional
ΔH_f^*	Calor de fusão do polímero 100% Cristalino
ΔH_{DSC}	Calor de fusão do polímero determinado por DSC.
Δr	Espessura da camada esférica
ε_p	Porosidade do suporte do catalisador
ε_s	Fração volumétrica de polímero
ξ	Raio da partícula adimensional
γ	Energia de ativação adimensional
ϕ	Fração molar do sítio ativo (Equação 7.4), Fração volumétrica do monômero (Equação 3.25-326); Módulo de Thiele (Equação 3.30-3.31)
ϕ_e	Fração volumétrica de monômero de equilíbrio local
μ_e	Potencial químico de equilíbrio local
μ	Viscosidade dinâmica do gás (Equação 3.22); Potencial químico (Equação 3.25)
Ω	Volume molecular do monômero
ρ_P	Densidade do polímero
φ	Fator de crescimento de partícula
φ_C	Fator crítico de crescimento de partícula
τ	Tempo adimensional
τ_{lim}	Tensão local limite
θ	Temperatura adimensional
$\Phi_{C_4}^-$	Concentração de 1-buteno na mistura gasosa

Subscritos

1	Propeno
2	1-Buteno

Siglas

AD/DA	Analógico-Digital/Digital-Analógico
BHT	2,6-Di-terc-butil-4-metil fenol
BOPP	Polipropileno biorientado
CPP1B	Copolímeros de Propeno / 1-Buteno
CSTR	Reator contínuo em tanque agitado
DMMCHS	Ciclohexil dimetoxi-metil-silano
DRX	Difração de raio-X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EOS	Equação de estado
EVA	Copolímeros de eteno / acetato de vinila
GPC	Cromatografia por permeação em gel
SHAC	Catalisador de Alta Atividade Shell
ICI	Imperial Chemical Industries
LCPP	Laboratoire de Chimie et des Procédés de Polymérisation
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWD	Distribuição de Peso Molecular
NOPP	Polipropileno não-orientado
PEEB	Para-etóxi benzoato de etila
PP/EPR	Polipropileno/poli(eteno-co-propeno)
PP1BL	Liga de propeno/1-buteno
PP1BCL	Liga de propeno/poli(propeno-co-1-buteno)
RGT	Tecnologia do Grão
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SSR	Short Stop Reactor
TCB	1,2,4-Tricloro benzeno
TEA	Trietil alumínio

INTRODUÇÃO

1.1. POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS – UMA BREVE INTRODUÇÃO

Durante os últimos 50 anos ocorreram inúmeras inovações na ciência dos polímeros e nos processos industriais de polimerização, impulsionadas, sobretudo, pelo desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade. A tecnologia de catalisadores e de produtos poliméricos está em franco desenvolvimento, o que mostra que o potencial dos processos de polimerização não foi ainda completamente explorado.^[1] Para que se tenha uma idéia da importância desses processos, estima-se uma produção anual de 25-30 milhões de toneladas de polipropileno e de 10-12 milhões de toneladas de polietileno no mundo (produzidos especificamente com catalisadores Ziegler-Natta), o que representa um mercado de cerca de US\$ $50 \cdot 10^6$ por ano.^[2]

Resinas poliolefínicas são produzidas predominantemente em processos em lama, em massa ou em fase gasosa, com catalisadores heterogêneos. Os catalisadores heterogêneos mais modernos são normalmente suportados em materiais inertes para a polimerização (embora interajam e modifiquem o desempenho do catalisador), como sílica e cloreto de magnésio, que permitem o aumento significativo de atividade dos sítios catalíticos, melhorando o desempenho destes catalisadores e, simultaneamente, tornando possível que polímeros com melhores propriedades possam ser produzidos. O desenvolvimento de catalisadores suportados (principalmente aqueles suportados em $MgCl_2$) com morfologia controlada conduziu a uma verdadeira revolução no desempenho dos sistemas catalíticos e dos processos empregados para polimerização, conduzindo a aumento de versatilidade, redução de custo e redução do impacto ambiental, uma vez que pequenas quantidades de catalisador extremamente ativo utilizado nas polimerizações podem ser deixadas no produto final. Particularmente, a forma original da partícula de catalisador é usada também para permitir o controle de morfologia do produto final. Melhoramentos significativos na produtividade de

polipropilenos em grande parte foram obtidos com o controle eficaz do fenômeno de replicação morfológica da partícula de catalisador pelo polímero formado.

O aumento da produtividade dos polímeros foi muito influenciado pelo surgimento de novas gerações de catalisadores estereoespecíficos. Devido à elevada atividade destes catalisadores (é possível obter 100 quilos de polímero por grama de catalisador por hora), não é incomum que ocorram fenômenos indesejáveis, como a elevação de temperatura dentro da partícula e a fragmentação descontrolada. Estes fenômenos podem exercer uma grande influência sobre o decorrer do processo de polimerização, e afetando conseqüentemente as propriedades do material polimérico final. O fenômeno de elevação de temperatura geralmente surge por causa de restrições à transferência de calor e massa entre a partícula e o meio de reação, acarretando na fusão das partículas de polímero e em aglomeração no reator. Já a fragmentação descontrolada da partícula de catalisador pode conduzir à formação de partículas de polímero com morfologia irregular, causando problemas de processamento, como entupimento de filtros, etc.

O processo de fragmentação da partícula de catalisador é caracterizado pela ruptura da estrutura original da partícula, devido a forças provenientes da formação de polímero nos poros do catalisador. A fragmentação é extremamente influenciada pela estrutura do suporte catalítico (estrutura cristalina, porosidade, etc) e pelas condições de polimerização, definindo em última instância as características morfológicas finais do polímero.

Apesar de ocorrer no estágio inicial da reação de polimerização, a fragmentação de catalisadores heterogêneos pode exercer grande influência sobre o comportamento da polimerização. Somente se a fragmentação ocorrer de forma controlada é possível obter partículas poliméricas com características morfológicas apropriadas, além de alta produtividade. Se a fragmentação ocorrer de forma insatisfatória ou inadequada, uma quantidade significativa de finos pode ser produzida, resultando em problemas de processo e redução de produtividade.^[3, 4]

A condução de reações de prepolimerização é uma alternativa comum para reduzir os problemas de elevação de temperatura dentro da partícula e permitir o

controle adequado de morfologia, quando partículas de catalisador altamente reativas são utilizadas. Adicionalmente, o emprego da prepolimerização aumenta a área específica do catalisador e reduz o risco de elevação de temperatura. Ao permitir que a fragmentação de catalisador ocorra de forma controlada, grânulos poliméricos regulares podem ser obtidos, prevenindo a indesejada formação de finos no reator.^[5,6]

A compreensão de como os fenômenos discutidos anteriormente afetam a reação de polimerização de olefinas tem sido o principal desafio tecnológico abordado nos trabalhos relacionados a esses processos de polimerização. O controle da etapa de fragmentação é fundamental para melhoria do processo de polimerização no que diz respeito ao controle das propriedades e morfologia das resinas poliméricas e à produtividade do processo, ainda mais em um cenário em que catalisadores cada vez mais ativos são empregados nas polimerizações. Segundo MERQUIOR *et al.* ^[3], a despeito de sua importância, o mecanismo de fragmentação ainda não foi descrito apropriadamente. Isto se deve principalmente ao fato de que estudos experimentais sobre a fragmentação de catalisador são extremamente difíceis de serem conduzidos, já que o fenômeno de fragmentação ocorre em escala submicroscópica e pode ocorrer em frações de segundos.

1.2. OBJETIVOS DA TESE

Este trabalho teve dois objetivos principais. O primeiro deles concerne ao estudo da síntese de plásticos a base de propeno e 1-buteno. Em função disso, diversas polimerizações em massa, em fase gasosa, em batelada em operações seqüenciais, foram realizadas com a finalidade de avaliar a viabilidade de produzir famílias de plásticos apresentando como constituintes principais o propeno e o 1-buteno. O objetivo principal perseguido é a modificação das propriedades finais do copolímero, visando melhorar em particular as propriedades térmicas finais das resinas poliméricas. A escolha das resinas de propeno / 1-buteno deve-se principalmente às potenciais propriedades finais que tais resinas podem apresentar, as quais favorecem a utilização destas resinas em aplicações de filme (no caso de copolímeros aleatórios), como por exemplo, no mercado de embalagem. Além disso, no caso de resinas produzidas via polimerização seqüencial, potencialmente as ligas de propeno e 1-buteno podem ser

utilizadas para a produção de peças automobilísticas, de móveis, de fraldas, de sacos industriais e de tubos médicos.

O segundo objetivo do trabalho está relacionado à compreensão do mecanismo de fragmentação do catalisador durante os estágios iniciais de polimerizações em fase gasosa. Para isso, um novo aparato experimental (denominado de *Short Stop Reactor*) foi construído com a finalidade de estudar a polimerização nascente e a fragmentação de catalisadores heterogêneos utilizados em polimerização de olefinas. A técnica “Short Stop” foi utilizada com sucesso para avaliação na estágios iniciais da polimerização de eteno em fase gasosa. Polimerizações em fase gasosa podem ser conduzidas em tempos da ordem de milésimos de segundos. Esta técnica pode ser usada para fornecer informações sobre fenômenos importantes (por exemplo, fragmentação de catalisadores heterogêneos, transferências de massa e calor, ativação e desativação de sítios catalíticos, etc.) que podem ocorrer nos estágios iniciais da polimerização. Nos estudos apresentados aqui, a utilização do reator do tipo *short stop* permitiu a análise da atividade catalítica, da cristalinidade do material polimérico e da evolução dos pesos moleculares médios durante os instantes iniciais da polimerização.

1.3. ESTRUTURA DA TESE

A tese está estruturada em oito capítulos (incluindo esta introdução) e três apêndices. A seguir será feita uma breve descrição de cada um dos capítulos e apêndices que compõem o corpo da tese.

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 das poliolefinas. É descrita a importância dos catalisadores estereoespecíficos, enfatizando-se principalmente o papel dos cocatalisadores e doadores de elétrons sobre a cinética de polimerização. Neste capítulo também são abordados aspectos relacionados aos fenômenos de transferência de massa e calor dentro da partícula e sobre como tais fenômenos influenciam a fragmentação da partícula de catalisador e, conseqüentemente, a morfologia da partícula polimérica.

O Capítulo III é destinado à modelagem da polimerização de olefinas. É apresentada uma revisão bibliográfica sobre os 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. Também é feita uma descrição sobre os poucos modelos que foram aplicados à fragmentação do catalisador no estágio inicial da polimerização.

Como descrito anteriormente, as resinas a base de propeno e 1-buteno foram sintetizadas em diferentes processos. Contudo, as reações também foram conduzidas em diferentes unidades experimentais. Em função disso, e com a finalidade de tornar a leitura mais prática, optou-se por organizar os resultados em capítulos independentes. Cada capítulo contém uma breve introdução do assunto, uma seção com a descrição dos materiais, métodos e unidade experimental, além da conclusão.

O Capítulo IV é destinado às copolimerizações de propeno/1-buteno em fase líquida. São descritos o procedimento experimental utilizado para obtenção de copolímeros de propeno / 1-buteno e os procedimentos analíticos usados para caracterização das propriedades de interesse. A unidade experimental e os reagentes utilizados também estão descritos neste capítulo. Os resultados da caracterização por ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-X (DRX) e cromatografia por permeação em gel (GPC) também são apresentados.

No Capítulo V estão apresentados resultados de estudos realizados sobre a síntese de copolímeros de propeno/1-buteno em fase gasosa. O levantamento dos dados experimentais e a caracterização do material polimérico foram realizados na Universidade Claude Bernard no LCPP (Laboratoire de Chimie et des Procédés de Polymérisation), por ocasião do doutorado sanduíche.

O Capítulo VI apresenta os dados referentes à síntese de ligas de propeno/1-buteno obtidas via polimerização seqüencial. São apresentados resultados preliminares, que foram caracterizados por RMN, GPC, MEV e DSC.

O Capítulo VII é destinado à apresentação de resultados inéditos de estudos de fragmentação de catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$ e SiO_2 . Neste capítulo é descrito um aparato experimental, também inédito, desenvolvido especialmente para os estudos de fragmentação e polimerização nascente. Estes estudos também foram realizados na Universidade Claude Bernard no LCPP (Laboratoire de Chimie et des Procédés de Polymérisation)

O Capítulo VIII é destinado à apresentação das principais conclusões sobre os resultados experimentais. Neste capítulo estão colocadas ainda considerações finais sobre os estudos que vêm sendo realizados sobre a polimerização de olefinas. O capítulo é então finalizado com algumas sugestões para trabalhos futuros.

No Apêndice A são apresentados detalhes a respeito da modelagem simplificada do processo de fragmentação, do mecanismo cinético e da estratégia numérica utilizada para resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais provenientes dos balanços de massa e energia do processo. O Apêndice B é destinado à apresentação do programa desenvolvido para aquisição de dados durante as reações de copolimerização. No Apêndice C está apresentado uma lista descrevendo a produção bibliográfica, fruto dos trabalhos desenvolvidos na tese.

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

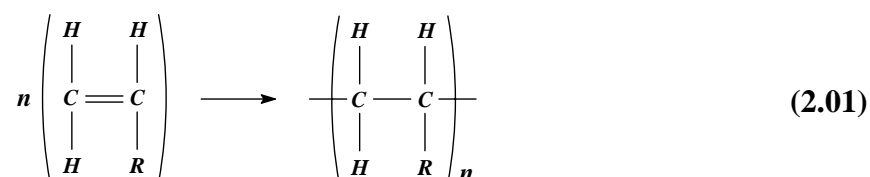
- [1] BÖHM, L. L.; 2003, "The Ethylene Polymerization with Ziegler Catalysts: Fifty Years after the Discovery", *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 42, n. 41, p. 5010-5030.
- [2] WILKE, G.; 2003, "Fifty Years of Ziegler Catalysts: Consequences and Development of an Invention", *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 42, n. 41, p. 5000-5008.
- [3] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2003, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 133-154.

- [4] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2005, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions, 2. A Two Phase Model", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 6, p. 511-524.
- [5] WEICKERT, G.; MEIER, G. B.; PATER, J. T. M.; WESTERTERP, K. R.; 1999, "The Particle as Microreactor: Catalytic Propylene Polymerizations with Supported Metallocenes and Ziegler-Natta Catalysts", *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3291-3296.
- [6] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2003, "Propene Bulk Polymerization Kinetics: Role of Prepolymerization and Hydrogen", *AIChE Journal*, v. 49, n. 1, p. 180-193.

POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

2.1. POLIOLEFINAS – ORIGEM HISTÓRICA

O termo olefina é usualmente atribuído a hidrocarbonetos insaturados que apresentam um grupo vinílico reativo. De forma genérica, além dos hidrocarbonetos fazem parte deste grupo compostos como ésteres (por exemplo, acetato de vinila, acrilato de metila e acrilato de butila), ácidos carboxílicos (por exemplo, ácido acrílico), cloretos de acila (como o cloreto de vinila), nitrilas (como a acrilonitrila) e substâncias contendo grupamento fenílico (como o estireno).^[1-4] De forma mais restrita, as olefinas são hidrocarbonetos (com fórmula geral $R=C_nH_{2n+1}$) que apresentam uma insaturação devida a uma ligação dupla. O mecanismo de polimerização destes compostos pode ser representado de forma simplificada como:



A Tabela 2.1 ilustra alguns exemplos de compostos olefinicos comumente empregados em polimerizações.

Tabela 2.1 – Monômeros Vinílicos Utilizados em Polimerizações

<i>Monômero</i>	<i>R</i>
Eteno	— <i>H</i>
Propeno	— <i>CH₃</i>
1-Buteno	— <i>C₂H₅</i>
4-Metilpenteno	— <i>C₄H₉</i>
Estireno	— <i>C₆H₅</i>
Acetato de vinila	— <i>OCOCH₃</i>
Acrilato de metila	— <i>COOCH₃</i>
Acrilato de Butila	— <i>COOC₄H₉</i>
Acrilonitrila	— <i>CN</i>
Cloreto de vinila	— <i>Cl</i>
Ácido acrílico	— <i>COOH</i>

A despeito do elevado número de substâncias de grande importância industrial que podem ser consideradas como monômeros vinílicos, por razões práticas será dada ênfase nesse trabalho aos hidrocarbonetos insaturados, tais como o eteno, o propeno e o 1-buteno.

Dentre as resinas poliméricas de maior interesse industrial, o polietileno foi a primeira a ser sintetizada. Já em 1898 foi descoberto que o polietileno linear poderia ser obtido através de polimerização de diazometano. Embora esta rota conduzisse a resinas de polietileno cristalino, este tipo de polimerização nunca ocorreu em escala industrial por razões econômicas. Pelo fato de o diazometano ser uma matéria prima de alto valor agregado, a polimerização de eteno a partir deste material não alcançou sucesso comercial.^[1, 5] Resinas de polietileno podem ser obtidas mais comumente através de processos a *elevada pressão*, através de polimerizações do tipo radicais livres, ou a partir de processos a *baixa pressão*, através de polimerizações por coordenação.

Considera-se que a história dos plásticos poliolefinicos se inicia quando, em 1933, Fawcett e Gibson sintetizaram nos laboratórios da Imperial Chemical Industries (ICI) polietileno via radicais livres a elevada pressão.^[1] Estas polimerizações são geralmente conduzidas a elevadas temperaturas (em torno de 50 – 300 °C) e pressões extremamente altas (na faixa de 100 – 3000 atmosferas), iniciadas por peróxidos, traços de oxigênio ou uma outra substância qualquer capaz de formar radicais livres nas condições de reação. Estes processos são amplamente empregados ainda hoje para a obtenção de copolímeros de eteno / acetato de vinila (EVA) em processos em massa e emulsão.^[6-9]

Os primeiros processos aplicados à polimerização de eteno a baixa pressão surgiram na década de 50, apresentando como características principais o uso de catalisadores sólidos em reações conduzidas a temperaturas e pressões relativamente baixas (quando comparadas àquelas utilizadas nas polimerizações radicalares), produzindo polietileno linear de alta densidade. Tais processos podem ser divididos em três tipos fundamentais, de acordo com a natureza do catalisador empregado. O processo Phillips (Phillips Petroleum Company) utiliza óxido de cromo como catalisador suportado em sílica ou sílica / alumina. Já o processo desenvolvido pelo grupo Indiana (Standard Oil of Indiana) utiliza óxido de níquel sobre uma matriz

composta por carbono ativado. Essas polimerizações também podem ser conduzidas na presença de óxido de molibdênio suportado em alumina, usando metais alcalinos terrosos como promotores. No entanto, o mais importante desses processos, o processo Ziegler, utiliza cloreto de titânio como catalisador e um alquil alumínio como co-catalisador. Tal processo teve importância fundamental para o desenvolvimento de novas famílias de resinas olefinicas, principalmente quando os catalisadores desenvolvidos para a síntese de polietileno foram adaptados por Natta para polimerização de propeno.^[1, 5]

O uso de catalisadores Ziegler para polimerizar propeno representou um grande marco na história dos processos de polimerização de olefinas. A aplicação deste sistema catalítico propiciou a obtenção de resinas de polipropileno com características até então não alcançadas (o polímero apresentava resistência e dureza similares às das resinas de polietileno linear) e completamente diferentes dos materiais anteriormente obtidos por outras rotas (o polímero apresentava características elastoméricas). Os primeiros experimentos conduzidos com o sistema catalítico (AlEt_3 / TiCl_4) produziram polipropileno com frações amorfas e cristalinas, posteriormente isoladas através de extração por solventes. Entretanto, com a substituição de TiCl_4 por TiCl_3 (obtido através de redução por hidrogênio a elevadas temperaturas) foi possível produzir polímeros com alto grau de cristalinidade.^[10] Através de caracterização por difração de raio-X, Natta estabeleceu que estes materiais apresentavam estrutura molecular extremamente regular, cuja cadeia polimérica apresentava longas seqüências de unidades méricas alinhadas espacialmente. Ao batizar estas resinas regulares como polipropileno isotático, Natta criou um novo conceito de estereorregularidade e de polimerizações estereoespecíficas catalisadas por metais de transição.^[1, 5, 11]

2.2. CATALISADORES ESTEREOESPECÍFICOS

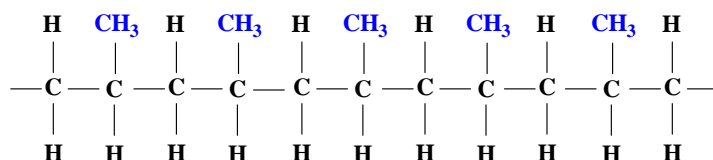
Polimerização estereoespecífica pode ser definida como toda polimerização capaz de formar cadeias poliméricas com elevado grau de orientação molecular interna, contendo unidades méricas dispostas de forma organizada e ordenada no espaço.

Idealmente, numa polimerização estereoespecífica as moléculas de monômero são inseridas na cadeia polimérica da mesma maneira, de acordo com a estrutura do

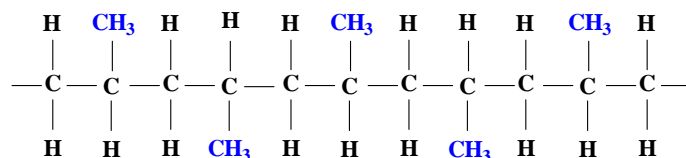
centro ativo. Contudo, erros estereoquímicos podem ocorrer ocasionalmente, resultando numa espécie de impressão digital do catalisador.^[12] A configuração espacial das moléculas de monômero pode gerar três estruturas configuracionais básicas, de acordo com a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Representação de Estereorregularidade

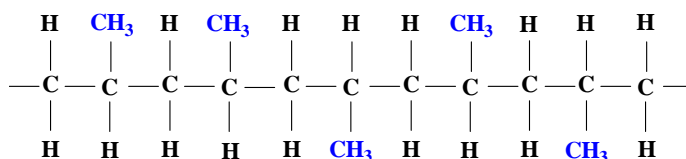
Isotático



Sindiotático



Atático



2.2.1. CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

O termo *Catalisadores Ziegler-Natta* é uma expressão genérica que descreve uma grande variedade de catalisadores baseados em metais de transição, capazes de polimerizar e copolimerizar α -olefinas e dienos.^[12] Um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta é caracterizado pela combinação de compostos metálicos pertencentes a duas diferentes classes. A primeira delas compreende sais que apresentam na sua estrutura química metais de transição (tipicamente titânio ou vanádio), abrangendo os grupos IV–VIII da tabela periódica. Estes compostos são comumente chamados de catalisadores. Já a segunda classe é formada por compostos organo-metálicos, que apresentam em sua estrutura metais (habitualmente alumínio e zinco) dos grupos I-III da tabela periódica. Tais compostos são geralmente chamados de cocatalisadores.^[10]

Os catalisadores Ziegler-Natta apresentam grande capacidade de formar polímeros estereorregulares como, por exemplo, polietileno não-ramificado e poli(α -olefinas) lineares com elevado grau de isotaticidade (como o polipropileno). Contudo, a estereorregularidade pode ser influenciada pela natureza do catalisador e do co-catalisador. Os sistemas catalíticos mais típicos são formados de combinações de trietilalumínio (AlEt_3) ou cloreto de dietilalumínio (AlEt_2Cl) com tetracloreto de titânio (TiCl_4) ou tricloreto de titânio (TiCl_3). Tais sistemas são usualmente heterogêneos, apresentando uma fase sólida (suporte catalítico), que geralmente contém o catalisador, coexistindo com uma fase líquida, que geralmente contém o co-catalisador.^[13]

Compostos Catalíticos de Metais de Transição

São basicamente compostos derivados de metais de transição, como vanádio e titânio. Podem ser substâncias pseudo-homogêneas como VOCl_3 , VCl_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_4$ e TiCl_4 . Estes compostos são líquidos densos, solúveis em hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Geralmente são extremamente reativos com o oxigênio, sofrendo rápida combustão em contato com o ar, e reagem explosivamente com a água e outros reagentes polares (em particular, se contêm o grupo hidroxila). Em função disso, o manuseio destes catalisadores obrigatoriamente requer atmosfera inerte, que é obtida geralmente através de nitrogênio. Podem ser também compostos cristalinos (por exemplo, VCl_3 e o TiCl_3 , TiBr_3 , CrCl_3), insolúveis em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, porém solúveis em compostos polares, como ésteres e éteres.^[12]

Dentre os catalisadores que apresentam estrutura cristalina, o TiCl_3 é o mais importante, podendo existir em diversas formas cristalinas, como as formas α , β , γ ou δ . Comparada ao TiCl_4 , a forma β é a que apresenta menor especificidade. As demais conformações de TiCl_3 apresentam especificidade muito semelhante quando utilizadas em polimerizações de α -olefinas, podendo alcançar isotaticidade em torno de 80–95 %. Contudo, a forma δ - TiCl_3 é a que fornece um grau mais elevado de isotaticidade.^[13, 14] Em sua estrutura, cada átomo de titânio é co-ordenado por seis íons de cloro, formando um arranjo hexagonal, como ilustrado na Figura 2.1.

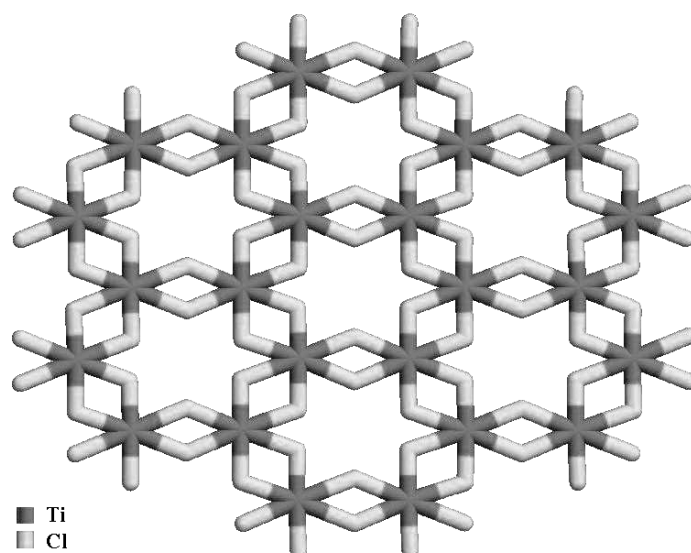


Figura 2.1 – Estrutura do Cristal de $\alpha\text{-TiCl}_3$ ^[10]

Os sítios do catalisador potencialmente estereotativos estão localizados na superfície da estrutura cristalina de $\alpha\text{-TiCl}_3$.^[3, 10, 14] Íons de titânio localizados na superfície do cristal são circundados por apenas cinco íons de cloro e apresentam um espaço vazio. Eles diferem daqueles presentes no interior cristal, que são circundados por seis íons de cloro, como mostra a Figura 2.2.^[15, 16]

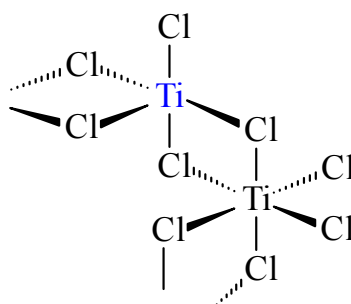


Figura 2.2 – Arranjo do Íon de Titânio na Superfície do Cristal de $\alpha\text{-TiCl}_3$ ^[15, 16]

Por apresentar seis orbitais (resultante de um orbital $4s$ e cinco orbitais $3d$) vazios na camada externa, o titânio pode ser co-ordenado com um número elevado de átomos, como forma de preencher com dois elétrons cada um de seus orbitais vazios. Na superfície da estrutura cristalina de $\alpha\text{-TiCl}_3$ existem átomos de cloro vizinhos que se encarregam de preencher cinco dos seis orbitais vazios.^[15, 16] Um íon de titânio estereotativo apresenta geometria octaédrica e está co-ordenado com cinco íons de cloro, com uma posição vazia. De acordo com a representação dada pela Figura 2.3, o íon de cloro reativo (em negrito) é capaz de se movimentar por causa do orbital vazio (indicado pelo símbolo \square) do centro ativo.^[14]

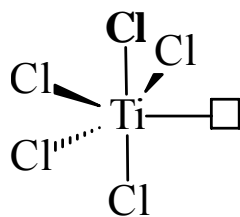
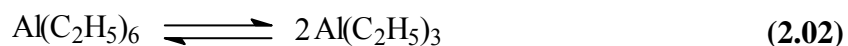


Figura 2.3 – Representação do Íon de Titânio Estereoespecífico^[15, 16]

Compostos Organometálicos

Os compostos organometálicos (tipicamente chamados de cocatalisadores) que compõem os sistemas catalíticos Ziegler-Natta são líquidos que possuem elevado ponto de bolha, sendo solúveis em hidrocarbonetos insaturados e aromáticos. Em sua maioria, apresentam alumínio em sua estrutura [como por exemplo, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$ e $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$]. Muitos destes compostos existem em equilíbrio na forma de dímero, como por exemplo, o AlEt_3 .^[12]



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

Formação do Centro Ativo dos Catalisadores Ziegler-Natta

Apesar de extremamente reativos, nem o catalisador nem o cocatalisador, se usados sozinhos, são capazes de promover a polimerização de α -olefinas. Entretanto, ao entrarem em contato, estes dois componentes interagem quimicamente formando substâncias (chamadas de centro ativos dos catalisadores Ziegler-Natta) extremamente eficientes para a polimerização de α -olefinas e dienos.^[12]

Embora os catalisadores Ziegler-Natta tenham quase cinquenta anos de existência, e apesar do número enorme de pesquisas realizadas nessa área do conhecimento, a estrutura química exata dos centros ativos permanece desconhecida. Conseqüentemente, o mecanismo verdadeiro de polimerizações por coordenação através

de catalisadores Ziegler-Natta ainda não está inteiramente claro.^[12, 17, 18] Existe um consenso de que a combinação de um alquilalumínio com um sal de um metal de transição gera o centro ativo do catalisador Ziegler-Natta, garantindo, desta forma, a contínua inserção de moléculas de monômero através da ligação carbono-titânio, provocando o crescimento da cadeia polimérica.

O mecanismo de alquilação do α -TiCl₃ pelo Al(C₂H₅)₂Cl pode ser interpretado da seguinte maneira. Considera-se que o íon de titânio estereoaetivo (ilustrado na Figura 2.3) deve ter seu orbital vazio preenchido. O papel do Al(C₂H₅)₂Cl é doar um dos grupos etila para o íon de titânio ávido por elétrons. Contudo, o Al(C₂H₅)₂Cl remove um dos íons de cloro ligados ao titânio. De acordo com esta representação, o átomo de alumínio permanece co-ordenado a um átomo de carbono CH₂ do grupo etila doado para o titânio e a um átomo de cloro presente na estrutura do α -TiCl₃. Após a alquilação, o átomo de titânio continua com um orbital vazio pronto para ser preenchido, como mostra a Figura 2.4.

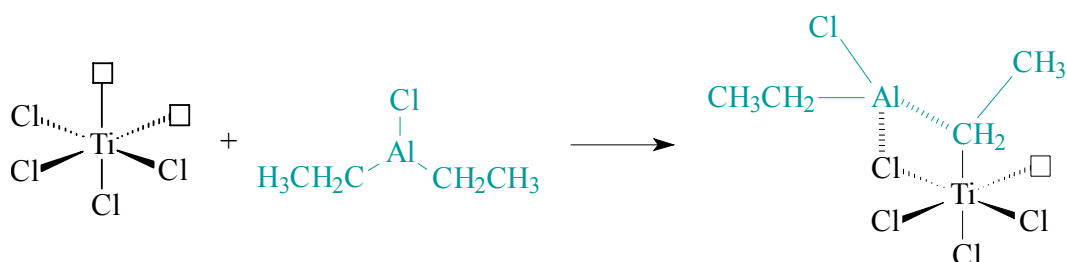


Figura 2.4 – Representação do Mecanismo de Alquilação do α -TiCl₃^[15, 16]

Numa primeira etapa, uma molécula de uma α -olefina, por exemplo o propeno, reage com o centro ativo, formando um complexo titânio-propeno, de acordo com a Figura 2.5. Esta reação pode ser considerada como a etapa de iniciação da cadeia polimérica. A reação de iniciação é então precedida por consecutivas inserções de moléculas de monômero à cadeia polimérica, sempre na ligação Ti-C, exceto quando alguma alteração estereoquímica ocorrer. Esta regularidade química durante as repetidas reações de inserção é responsável pela regularidade estrutural das cadeias poliméricas.^[12]

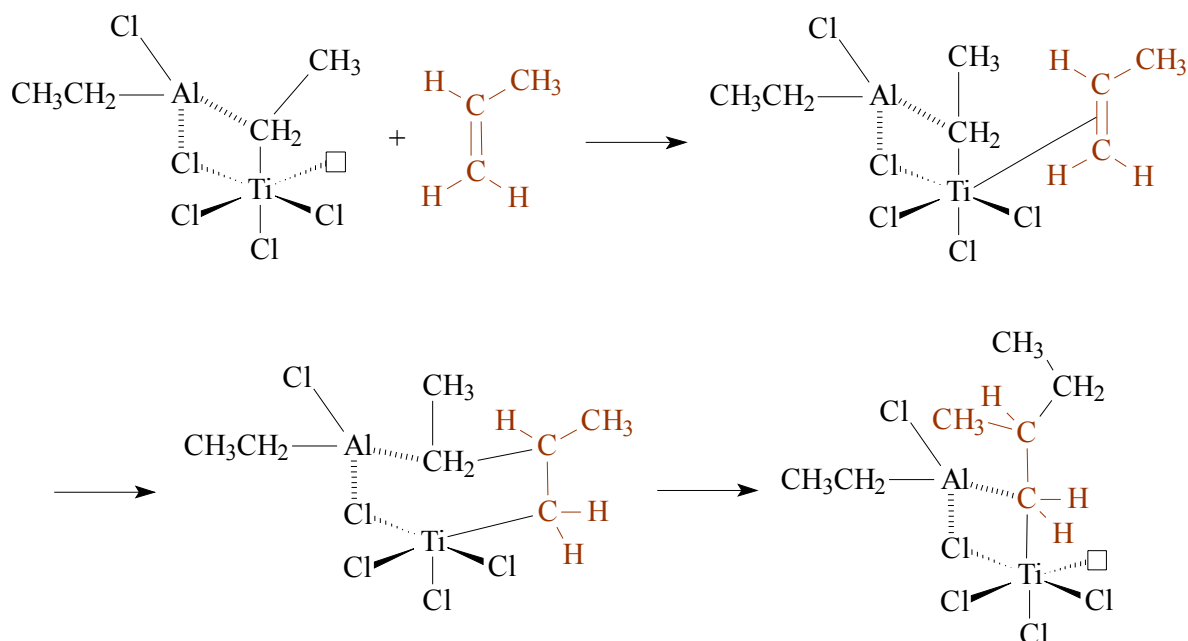


Figura 2.5 – Representação da Formação do Complexo Propeno-Titânio^[15, 16]

Em alguns casos o centro ativo também é formado através da alquilação do α - TiCl_3 pelo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Neste caso, o mecanismo de alquilação de um íon de Ti^{3+} potencialmente estereoespecífico geralmente é representado como mostrado na Figura 2.6.

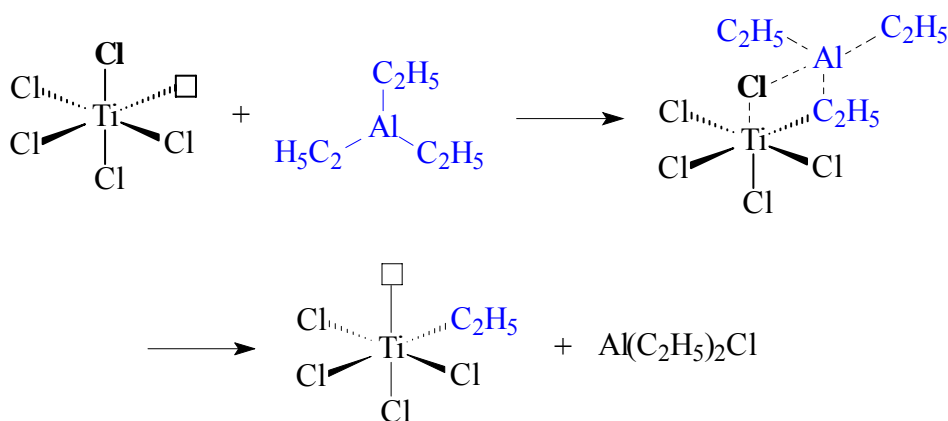


Figura 2.6 – Mecanismo de Alquilação do $\alpha\text{-TiCl}_3$ pelo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ^[19]

A reação de uma molécula de uma α -olefina com o centro ativo pode ser representada de acordo com a Figura 2.7. Durante a etapa de inserção a molécula de monômero é coordenada de forma similar ao mecanismo apresentado anteriormente (ver Figura 2.5), salvo quando ocorrem erros estereoquímicos. Esta estereorregularidade depende principalmente da simetria do centro ativo, responsável pelo arranjo ordenado da cadeia polimérica em crescimento.^[16]

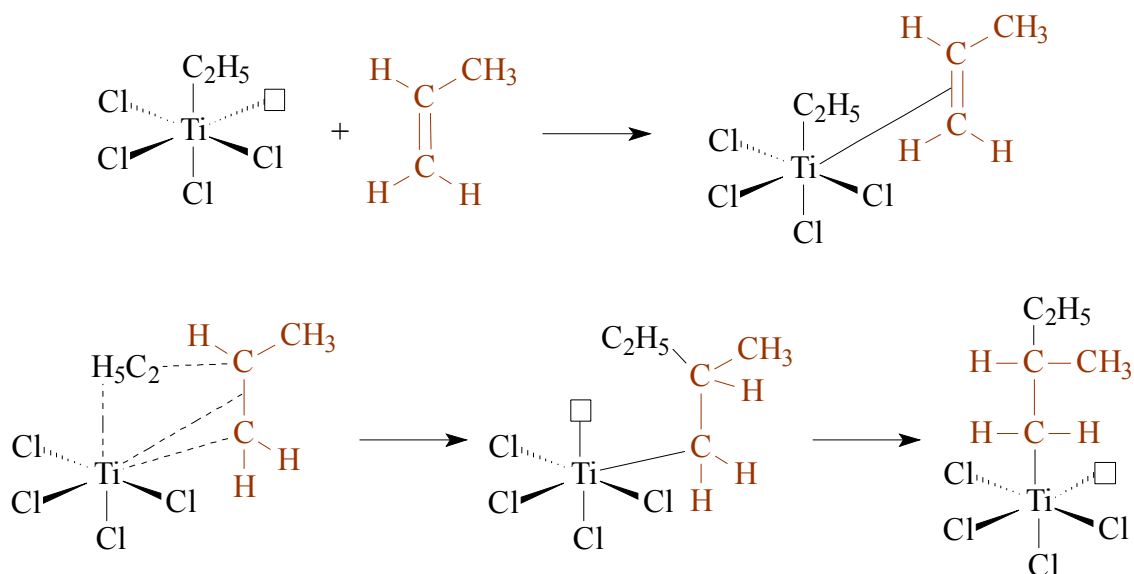


Figura 2.7 – Mecanismo de Inserção de Moléculas de Propeno na Cadeia Polimérica^[19, 20]

Catalisadores Suportados

Os suportes empregados para a manufatura de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são geralmente a base de MgCl₂, de sílica, de alumina ou polímeros.^[21, 22] Estes materiais, embora inativos para a polimerização, exercem uma influência significativa sobre o desempenho dos catalisadores, usualmente aumentando a atividade catalítica ou modificando as propriedades do polímero produzido.^[12]

A maioria dos catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade[†] utilizados para polimerização de α -olefinas utiliza suportes inorgânicos. Apesar do grande número de suportes existentes, aqueles a base de MgCl₂ são os mais utilizados. Isso se deve à grande similaridade existente entre os cristais de TiCl₃ e MgCl₂, que podem compor um mesmo grupo hexagonal, já que o Mg²⁺ e o Ti⁴⁺ apresentam raios iônicos similares de 0.68 e 0.65 Å respectivamente.^[23] Além disso, quando utilizados em polimerização de propeno, os catalisadores suportados em MgCl₂ apresentam maior atividade, se comparados a catalisadores suportados sobre outros materiais.^[24] Acredita-se que o aumento da atividade catalítica por causa do suporte deve-se ao aumento de estabilidade dos centros ativos, que são imobilizados sobre a superfície do catalisador.^[17]

[†] Geralmente considera-se como catalisador de alta atividade todo catalisador que apresente um teor de cinzas máximo de 10 ppm de Ti e 100 ppm de Cl. Além disso, o polipropileno obtido com este tipo de catalisador devem apresentar índices de isotaticidade superiores a 95%.^[16,17]

O desenvolvimento de catalisadores suportados em cloreto de magnésio eliminou a necessidade da remoção de resíduos dos catalisadores, e favoreceu a elevação do grau de isotaticidade, permitindo uma grande redução de investimentos e custos de processo.^[25] Quando o $TiCl_3$ é suportado sobre a elevada área específica do $MgCl_2$ anidro, é formado um material catalítico que apresenta elevada atividade, principalmente porque as moléculas de Ti se localizam na superfície do suporte. A elevada atividade destes catalisadores traz como benefício imediato a redução dos resíduos de catalisador que, neste caso, pode ser deixado no polímero final sem causar problemas de corrosão nem efeitos de coloração. Contudo, a polimerização estereoespecífica utilizando $MgCl_2$ como suporte catalítico requer a adição de bases de Lewis para promover o envenenamento seletivo de sítios não-estereoespecíficos (o que representa o aumento da isotaticidade e da cristalinidade do polímero) e também para evitar a aglomeração do suporte do catalisador (o que favorece o controle de morfologia e porosidade do polímero) durante a polimerização.^[5] Mais detalhes sobre a função dessas substâncias que atuam como bases de Lewis serão dados na próxima seção.

O desenvolvimento de resinas poliolefinicas com características e propriedades variadas só foi possível devido ao surgimento das novas gerações de catalisadores estereoespecíficos. Atualmente são conhecidas genericamente seis gerações de catalisadores estereoespecíficos, que apresentam diferentes desempenhos em relação ao grau de especificidade, atividade e controle de morfologia.^[24] A Tabela 2.3 ilustra o desempenho das diferentes gerações de catalisadores estereoespecíficos.

Tabela 2.3 – Desempenho das Gerações de Catalisadores Estereoespecíficos*

Geração	Composição	Produtividade (KgPP/g Cat)	Isotaticidade (% peso)	Controle de Morfologia
1 ^a	δ - $TiCl_3$ 0.33 $AlCl_3$ + DEAC	0.8 – 1.2	90 – 94	Impossível
2 ^a	δ - $TiCl_3$ + DEAC	3 – 15	94 – 97	Possível
3 ^a	$TiCl_4$ /Ester/ $MgCl_2$ + AlR_3 /Ester	5 – 30	90 – 95	Possível
4 ^a †	$TiCl_4$ /Diester/ $MgCl_2$ + TEA/sílica	10 – 60	95 – 99	Possível
5 ^a	$TiCl_4$ /Diester/ $MgCl_2$ + TEA	25 – 120	95 – 99	Possível
6 ^a ‡	Zirconoceno + MAO	5 – 9.10 ³	90 – 99	—————

* Adaptado de ALBIZZATI *et al.* ^[24]

‡ Chamado de metallocenos. As gerações anteriores são conhecidas como Ziegler-Natta

† Também conhecidos como catalisadores SHAC (*Shell High Activity Catalysts*)

De acordo com GALLI ^[25], o desenvolvimento dos catalisadores heterogêneos (principalmente aqueles suportados em $MgCl_2$) reduziu quase a zero algumas restrições de processo (como por exemplo, gastos com separação e recuperação de material atático e remoção de resíduos corrosivos do catalisador). Conseqüentemente, ocorreu um aumento de versatilidade nos processos, além de uma expansão significativa na capacidade de produção e obtenção de produtos com diferentes propriedades. Estes catalisadores se destacam principalmente por apresentarem as seguintes características:

- Elevada atividade e seletividade;
- Permitir o controle da microestrutura do polímero (peso molecular, distribuição de peso molecular e microtaticidade);
- Permitir o controle da macroestrutura do polímero (distribuição do tamanho da partícula, morfologia e porosidade);
- Permitir o controle das propriedades finais do polímero (resistência à tensão, rigidez, transparência, etc.), permitindo uma ampla faixa de aplicações.

Doadores de Elétrons

São substâncias utilizadas nas polimerizações de olefinas para alterar o comportamento cinético e estereoquímico da reação, ao interagirem com o centro ativo do catalisador Ziegler-Natta. Tipicamente, são substâncias orgânicas que contém grupos funcionais do tipo amina, éster ou cetona.^[10] Também conhecidos como bases de Lewis, estes compostos são comumente divididos em dois tipos. O primeiro grupo é composto por substâncias denominadas de doadores internos, que são adicionadas ao catalisador heterogêneo durante sua síntese. O segundo grupo é composto por substâncias conhecidas como doadores externos, que são adicionadas ao meio reacional durante a polimerização.^[16] Visando aumentar a atividade e estereoespecificidade, substâncias polares como o acetato de etila, o benzoato de etila e o éter de cadeia longa são freqüentemente adicionadas durante a preparação do sistema catalítico.^[17]

O efeito do doador de elétrons depende da natureza do sistema catalítico utilizado e, sobretudo, de suas propriedades (como sua força básica e funcionalidade). O uso dessas espécies geralmente conduz ao aumento da estereoespecificidade e à diminuição da atividade do sistema catalítico utilizado na polimerização. Acredita-se

que os doadores de elétrons possuem duplo papel numa polimerização. Primeiro, atuam no envenenamento seletivo dos sítios atáticos (o que explica a diminuição da atividade catalítica e o simultâneo aumento da isotaticidade). Segundo, provavelmente transformam os sítios atáticos remanescentes em centros altamente iso-específicos, contribuindo com o aumento da isotaticidade do polímero formado.^[26, 27]

De acordo com CHADWICK *et al.*^[28], um doador de elétrons interno atua sobre um catalisador suportado em $MgCl_2$ estabilizando os cristalitos primários de cloreto de magnésio e controlando a quantidade e a distribuição de $TiCl_4$ no catalisador final. Durante as polimerizações de olefinas, torna-se necessário o uso de um doador de elétrons externo[†] quando o doador interno é um monoéster (por exemplo, o benzoato de etila). Numa polimerização, quando o catalisador heterogêneo entra em contato com um cocatalisador (por exemplo, o $AlEt_3$), uma parcela significativa do doador interno é perdida devido às reações de alquilação e complexação. Na ausência de um doador externo, como consequência imediata, a estereoespecificidade é drasticamente reduzida devido à diminuição da mobilidade das espécies de titânio sobre a superfície do catalisador. Contudo, o contato de um doador externo com o catalisador pode repor parte do efeito desejado com o doador interno.^[29]

Em polimerizações de olefinas, eficientes catalisadores suportados em $MgCl_2$ possuem benzoato de etila (EB) como doador interno (ver Tabela 2.4). Tanto a elevada atividade (proporcionando uma atividade 100 vezes maior, quando comparada àquela obtida com catalisadores de $TiCl_3$) quanto o alto grau de estereoespecificidade da polimerização podem ser atribuídas à fixação de íons de Ti, que são estabilizados pelo benzoato de etila. A fixação do Ti ocorre durante a preparação do sistema catalítico. O contato dos cristalitos de $TiCl_3$ com os cristais de $MgCl_2$ em presença do benzoato de etila favorece uma forte interação, capaz de formar um sistema catalítico mais estável.^[17] Além do benzoato de etila, outros sistemas catalíticos Ziegler-Natta heterogêneos podem conter ftalatos, diéteres e succinatos como doadores internos, cujas características favorecem a síntese de resinas poliméricas com propriedades diferenciadas.

[†] para-etóxi benzoato de etila (PEEB), ciclohexil-dimetóxi-metil-silano (C-donor), di-ciclopentil-dimetóxi-silano (D-donor) são exemplo típicos de doadores de elétrons externos.

A atividade catalítica é geralmente representada na seguinte forma:

$$\mathfrak{R}_\varphi = k_p SM \quad (2.03)$$

onde \mathfrak{R}_φ é a taxa de polimerização, k_p é a constante de propagação, S é a concentração de sítios ativos e M é a concentração de monômero.

De acordo com KASHIWA ^[23], em polimerizações de propeno conduzidas com catalisadores de TiCl_4 suportados em MgCl_2 sem benzoato de etila ocorre um aumento pronunciado, tanto da concentração de sítios ativos (S) quanto da constante de propagação (k_p). A elevada concentração de sítios ativos pode ser atribuída à elevada área específica de MgCl_2 , já que o TiCl_4 encontra-se localizado sobre a superfície do suporte. O aumento da constante de propagação deve-se à interação dos átomos de Ti com a rede cristalina do MgCl_2 . Já a presença do benzoato de etila diminui significativamente a concentração de sítios ativos, graças à desativação seletiva de sítios ativos não-estereoespecíficos. Entretanto, o aumento significativo de k_p é reflexo da transformação de alguns sítios ativos não-estereoespecíficos em sítios ativos altamente estereoespecíficos realizada pelo doador interno, como mostra a Tabela 2.4. Além disso, os valores de k_p de sítios estereoespecíficos são geralmente muito maiores que aqueles obtidos para sítios não-estereoespecíficos.

Tabela 2.4 – Efeito do Benzoato de Etila sobre a Desempenho do Catalisador em Homopolimerizações de Propeno^[23]

Sistema Catalítico	Isotaticidade (%)	Atividade Específica	S (% molar)	k_p ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$	90	1	0.20-0.63	2.5
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}$	30	250	20-60	240-730
$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{EB-Et}_3\text{Al}/\text{EB}$	94	140	2.8	2700

A Figura 2.8 ilustra o efeito do benzoato de etila sobre a atividade do catalisador e o grau de isotaticidade do polipropileno. Como esperado, a adição de EB causa a diminuição da produtividade de polímero. A fração de polímero atático é reduzida drasticamente, como reflexo do envenenamento seletivo dos sítios ativos não-estereoespecíficos. A fração de polímero isotático sofre aumento significativo; entretanto, existe um limite a partir do qual a adição de EB afeta também a atividade

dos sítios estereoespecíficos, já que um excesso de EB também pode provocar a desativação da espécie responsável pela produção de polímero isotático.

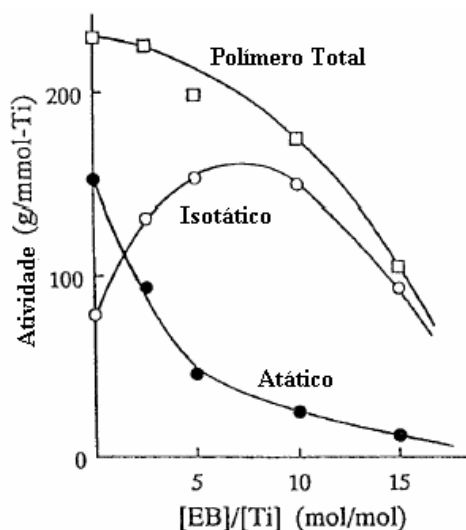


Figura 2.8 – Efeito do Benzoato de Etila sobre a Atividade Catalítica^[23]

Segundo MICHAELOVIC^[16], a participação dos doadores de elétrons numa polimerização de olefinas conduzida com catalisadores Ziegler-Natta pode ser exemplificada como mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Papel dos Doadores de Elétrons na Polimerização de Olefinas

Doadores Internos

- Previne a coagulação das partículas de $MgCl_2$ durante a síntese do suporte.
- Previne a formação de sítios não-específicos através de sua complexação na superfície do suporte que conduziriam à formação destes sítios.
- Atua na formação de sítio altamente estereoespecíficos.

Doadores Externos

- Envenenamento seletivo de sítios não-específicos.
- Converte os sítios específicos e não-específicos em sítios altamente iso-específicos.
- Aumenta a reatividade dos sítios específicos.
- Responsável pela reposição dos doadores internos, conduzindo a sítios mais iso-específicos.

Recentemente, uma nova classe de doadores internos (como diésteres, diéteres e β -dicetonas) vem sendo empregada na síntese de catalisadores suportados. Diferentes

dos doadores internos convencionais, doadores di-substituídos apresentam maior afinidade com o MgCl_2 do que com o AlEt_3 .^[28] Por apresentarem elevada afinidade em relação ao MgCl_2 e ao AlEt_3 , estes doadores internos não são removidos do suporte catalítico; conseqüentemente, são responsáveis pela produção de catalisadores altamente ativos e estereoespecíficos. Outro aspecto interessante é que, mesmo na ausência de doadores externos, polimerizações de olefinas usando catalisadores Ziegler-Natta convencionais podem ser realizadas sem perda significativa da atividade e estereoespecificidade do catalisador.^[30, 31] Além de permitirem aumento de atividade, a sensibilidade destes doadores internos à presença de hidrogênio pode proporcionar fácil controle do peso molecular e da distribuição de peso molecular do material polimérico.^[31]

Natureza dos Sítios Ativos

De uma forma geral, os catalisadores Ziegler-Natta sólidos (podendo ser aí incluídos tanto os catalisadores das primeiras gerações quanto os catalisadores de gerações mais recentes) contêm vários tipos de centros ativos (a iso especificidade destes centros é geralmente determinada pelo mecanismo de alquilação e pelo tipo de doador de elétrons). Em função de existência de múltiplos sítios ativos nestes catalisadores, é possível destacar as seguintes conseqüências:^[32]

- Homopolímeros e copolímeros produzidos possuem larga distribuição de peso molecular;
- Em homopolimeização de α -olefinas, diferentes tipos de centros ativos são responsáveis pela produção de macromoléculas com graus de isotaticidade variados. Alguns centros produzem polímero altamente isotático, enquanto outros centros pouco iso específicos podem formar polímero essencialmente atático;
- Em copolimerizações, diferentes centros ativos podem produzir moléculas de polímero contendo diferentes composições;
- Durante as reações de polimerização, centros ativos de diferentes tipos são formados e decaem com diferentes taxas. Conseqüentemente, propriedades do material polimérico, como as distribuições de pesos moleculares e de composições, freqüentemente variam no decorrer da reação;

- Os diferentes tipos de centros ativos podem ser desativados (envenenados) por diferentes compostos químicos (por exemplo, doadores de elétrons e agentes de transferência de cadeia). Esta diferença na reatividade é extensamente utilizada para a síntese de poli(α -olefinas) com propriedades e graus de isotaticidade distintos.

2.3. MORFOLOGIA DO MATERIAL POLIMÉRICO

Em processos industriais de polimerização de olefinas o controle da morfologia do polímero é fundamental por causa de fatores relacionados à viabilidade dos processos e a razões econômicas. Geralmente, deseja-se que as resinas apresentem características morfológicas como:^[24, 25]

- Alta densidade de partículas (e, portanto, alta produtividade);
- Forma regular (a ausência de finos previne a incrustação na parede do reator e riscos de explosão e entupimentos durante o processamento; já a ausência de grossos elimina efeitos de sedimentação indesejáveis e previne a formação de defeitos durante a extrusão);
- Estreita distribuição de tamanho de partículas e controle de porosidade (o que favorece o processamento, o transporte e o empacotamento).

É bem conhecido que em processos de polimerização de olefinas o polímero formado é uma réplica morfológica quase que perfeita do catalisador Ziegler-Natta heterogêneo empregado na reação.^[10, 33] Então, baseado nesta constatação, o controle morfológico das partículas de polímero pode ser efetuado através do controle de morfologia (por exemplo, tamanho, forma, densidade, textura e porosidade) do catalisador. Entretanto, a arquitetura do catalisador é muito influenciada pelo método empregado em sua síntese.^[10] Desta forma, as características finais da resina polimérica começam a ser definidas ainda nos tanques de preparação do catalisador.

O desenvolvimento de catalisadores[†] suportados com morfologia controlada proporcionou um avanço significativo no desempenho dos sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta. De acordo com GALLI ^[25], uma série de definitivos melhoramentos na

eficácia dos catalisadores e o significativo aumento na produtividade do polímero só aconteceram graças ao efetivo controle do fenômeno de replicação do polímero.

A replicação das características físicas do catalisador está diretamente relacionada ao fenômeno de crescimento e expansão dos grãos poliméricos sobre a matriz catalítica durante a polimerização. Geralmente, considera-se que partículas secundárias (com diâmetro médio de 40 μm) do catalisador são compostas por um grande número de micro-partículas primárias, com diâmetro na faixa de 0.01 – 0.10 μm .^[10] Já no primeiro estágio da polimerização as partículas secundárias são rompidas em pequenos fragmentos (partículas primárias), que são mantidos uniformemente dispersos dentro de uma estrutura recoberta pelo próprio polímero formado. Estes fragmentos são espalhados uniformemente, de forma que em torno deles é que as partículas poliméricas crescem, à medida que a reação prossegue.^[10, 24]

Melhoramentos tecnológicos relacionados ao controle morfológico do polímero a partir das características morfológicas do catalisador proporcionaram um verdadeiro avanço na produção de resinas a base de polipropileno.^[5] De acordo com GALLI^[25], a implementação da RGT (*Reactor Granule Technology* – Tecnologia do Grão) pode ser considerada como o segundo marco mais importante na história da catálise Ziegler-Natta e da indústria de poliolefinas. Segundo GALLI e HAYLOCK^[34] esta tecnologia pode ser definida como “*Polimerização controlada e reprodutiva de monômeros olefínicos sobre um sítio ativo de um catalisador suportado em MgCl_2 , capaz de formar um grânulo de polímero esférico, cujos poros podem ser utilizados como local para incorporação de outros monômeros e formação de ligas poliolefínicas*”. Através desta tecnologia é possível o uso de misturas catalíticas que combinam catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos com catalisadores homogêneos (por exemplo, catalisadores metallocênicos). Contudo, a distribuição uniforme do catalisador homogêneo no interior dos poros do microgrânulo é pré-requisito fundamental para obtenção de polímeros perfeitamente esféricos, homogêneos e com diferentes composições.^[25]

É importante considerar que tanto o crescimento uniforme das partículas de polímero quanto a fragmentação controlada do catalisador são alcançados apenas

† É importante lembrar a influência dos doadores de elétrons sobre a isotaticidade do polímero.

quando a polimerização é conduzida sob condições apropriadas.^[25] O controle cauteloso das condições reacionais – principalmente durante a etapa de prepolimerização – é extremamente necessário para prevenir o superaquecimento dentro da partícula. Além disso, durante a polimerização é fundamental que ocorra a desaglomeração controlada das partículas primárias de catalisador, pois estas servem como modelo para formação das partículas de polímero. Entretanto, a separação das partículas de catalisador somente pode acontecer de forma controlada se os efeitos de transferência de calor e massa forem amenizados.^[5] Parece fundamental também que o equilíbrio entre as propriedades mecânicas e a reatividade do catalisador seja alcançado. Mas, para isso, os seguintes requisitos têm que ser atendidos:^[24]

- Elevada área específica;
- Elevada porosidade, com grande número de poros distribuídos uniformemente ao longo do grânulo;
- Resistência mecânica suficientemente elevada para permitir o manuseio e agitação durante a reação (sem causar quebra), porém suficientemente baixa o suficiente para permitir a quebra controlada durante a polimerização;
- Distribuição quase homogênea do centro ativo;
- Livre acesso de monômero às zonas mais interiores da partícula.

Segundo ABBOUD *et al.* ^[35] os principais inconvenientes na preparação de catalisadores convencionais, que tipicamente são produzidos por impregnação do suporte inerte com substâncias ativas, são a distribuição não uniforme das espécies ativas sobre o suporte e a presença de fragmentos relativamente grandes de catalisador na matriz polimérica final. Adicionalmente, as partículas poliméricas produzidas podem apresentar baixa densidade aparente devido à elevada porosidade do suporte catalítico, resultando em considerável formação de finos no reator. Contudo, a formação de finos usualmente depende de fatores tais como as propriedades mecânicas do suporte e do polímero produzido e das condições de polimerização. Mais detalhes sobre os efeitos térmicos e mássicos associados à reação e sobre o mecanismo de fragmentação do catalisador serão apresentados nas Seções 2.8 e 2.9, respectivamente.

2.4. PROCESSOS USADOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO E PROPENO – CO – α -OLEFINA

Polímeros sintéticos podem ser obtidos pela combinação de monômeros através de um grande número de mecanismos de reação, incluindo adição (por exemplo, polimerizações via radicais livres, iônica, Ziegler-Natta) e condensação. A arquitetura macromolecular (por exemplo, peso molecular, distribuição de peso molecular, distribuição de composição do copolímero, distribuição de comprimento de blocos, distribuição de ramificações, estereorregularidade, etc) depende não só da natureza química dos monômeros, do tipo de mecanismo de polimerização e estado físico do sistema reagente, mas também do tipo de configuração do reator.^[36]

Por uma série de conveniências associadas à separação do material polimérico final e à operação do processo, vários métodos podem ser empregados para a produção de polímero na forma particulada, através de processos heterogêneos de polimerização. Dentre esses, podem-se mencionar os processos em emulsão, em dispersão, por precipitação, em lama e em suspensão.^[37]

Atualmente inúmeros processos são empregados para polimerização de olefinas. Dentre eles, destacam-se os processos em lama, em massa, em solução e em fase gasosa.^[17, 38] Contudo, a maioria dos reatores industriais que operam em fase gasosa freqüentemente ocupa a segunda ou a terceira posição hierárquica[†] no fluxograma do processo. Geralmente as partículas poliméricas são produzidas inicialmente num reator em lama ou em massa, sendo em seguida alimentadas ao reator em fase gasosa.^[34] Cada processo utilizado para a polimerização de propeno é determinante para obtenção de uma certa família de resinas, cujas características variadas determinam a aplicabilidade do polímero formado.

2.4.1. POLIMERIZAÇÃO EM LAMA

Este processo é caracterizado por utilizar um hidrocarboneto inerte como fase contínua da reação, na qual os monômeros são solúveis. O processo é heterogêneo em relação ao

[†] A posição hierárquica é na realidade uma indicação de seqüência, não de importância.

polímero, já que partículas encontram-se suspensas no hidrocarboneto. Entretanto, o catalisador pode ser solúvel, coloidal ou heterogêneo.^[3] Nos processos onde são utilizados catalisadores Ziegler-Natta convencionais de primeira e segunda gerações, existe a necessidade de purificar a lama polimérica com o intuito de remover resíduos corrosivos do catalisador separar uma quantidade significativa de polímero atático (solúvel no hidrocarboneto) produzido durante a polimerização. Além disso, as polimerizações em lama freqüentemente requerem o reciclo e a purificação de solvente.^[39] Estes processos apresentam como vantagem a elevada capacidade de troca térmica entre as partículas de polímero e o diluente (hidrocarboneto), que é bem mais efetiva que em processos em fase gasosa. Esses processos permitem assim uma produtividade elevada por volume útil do reator em polimerizações, com tempos de residências relativamente curtos (0.5-1.0 h). Além disso, a operação permite fácil transição de *grades*.^[38] Os processos em lama que utilizam catalisadores de alta atividade e estereoespecificidade são capazes de produzir polímero com alto grau de isotaticidade, quando comparados aos processos que empregam catalisadores Ziegler-Natta convencionais. Como ganho adicional, tanto a remoção de resíduos do catalisador quanto a extração de polímero atático podem ser reduzidas consideravelmente, resultando numa significativa diminuição de investimentos e custos de operação. Tais processos são bastante competitivos, principalmente quando comparados com aqueles que não usam solvente, como por exemplo os processos em massa e em fase gasosa. As principais vantagens desses processos podem ser descritas como:^[17]

- Concentração elevada de sólido na lama polimérica;
- Flexibilidade de operação do reator;
- Elevada produtividade de polímero isotático e menor desperdício, devido à recuperação de solvente.

De acordo com MATOS *et al.* ^[40], apesar de os catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade serem extensamente utilizados na polimerização de propeno, cerca de 20% da produção mundial de polipropileno é obtida através da catálise Ziegler-Natta convencional com catalisadores de primeira e segunda geração. Segundo os autores, estes catalisadores convencionais continuarão sendo utilizados pelos menos por mais uma década, em função da flexibilidade (tipos de polipropileno diferentes com

características diferenciadas são obtidos através da catálise convencional) apresentada por estes processos.

2.4.2. POLIMERIZAÇÃO EM MASSA (FASE LÍQUIDA)

O processo de polimerização em massa é similar ao processo em lama, exceto pela ausência de um solvente (geralmente um hidrocarboneto inerte). Neste caso, a polimerização é conduzida em monômero líquido (normalmente o propeno), sendo que o polímero é insolúvel no próprio monômero e as partículas de catalisador encontram-se suspensas no meio reacional. Com objetivo de manter o propeno na fase líquida, estes processos são geralmente operados em torno de 30 bar, em uma faixa de temperatura em torno de 60-80 °C.^[41]

Os primeiros processos usavam catalisadores Ziegler-Natta de primeira geração. Porém, os resíduos catalíticos ainda representavam um dos principais problemas, cuja remoção através de tratamentos e neutralização com álcool ainda era requerida. Além disso, era necessária a remoção de polímero atático, com o objetivo de manter a resina com características comerciais aceitáveis.^[39] Os processos de polimerização em massa mais recentes utilizam catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade (geralmente são catalisadores de quarta geração, suportados em MgCl₂). Conseqüentemente, uma larga faixa de homopolímeros e copolímeros aleatórios com elevado grau de isotaticidade podem ser obtidos com este processo. As polimerizações em massa apresentam como características principais:^[42]

- Elevada taxa de reação, devido à alta concentração de monômero no reator;
- As reações são extremamente exotérmicas, o que exige um excelente controle de temperatura;
- Exibem melhor transferência de calor entre as partículas de polímero e o meio reacional, quando comparada à polimerização em fase gasosa;
- Difícil determinação da taxa de reação.

Os processos que usam propeno líquido como meio reacional são freqüentemente divididos em duas categorias: uma que engloba os reatores de mistura contínua e outra que reúne os reatores tubulares com reciclo. Em ambos os casos a

utilização de monômero líquido maximiza a taxa de polimerização, devido à elevada concentração de monômero no meio reacional. Estes processos são comumente utilizados para produzir homopolímeros e copolímeros aleatórios de propeno, contendo eteno na faixa de 0-10 % ou buteno na faixa de 0-15 %. Processos em fase líquida são inviáveis para produção de copolímeros heterofásicos, devido à solubilidade da fase borracha no monômero líquido. Em função disso, a maioria dos copolímeros de alto impacto é produzida através de processos híbridos, consistindo de homopolimerização em fase líquida e subsequente copolimerização em fase gasosa.^[39]

Polimerizações em massa são também conduzidas em escala de bancada; porém, reações em pequena escala apresentam algumas peculiaridades. A elevada atividade dos catalisadores e extrema sensibilidade a pequenos traços de impurezas como O₂ e H₂O podem afetar significativamente a reprodutibilidade das reações, principalmente devido à dificuldade de introduzir no reator pequenas quantidades (geralmente entre 10 a 40 ppm) de catalisador.^[42]

De acordo com MATOS *et al.* ^[43], polimerizações em propeno líquido conduzidas a pressões elevadas em reatores de bancada são geralmente 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. Segundo os autores, em polimerizações em massa o monômero líquido mantém a pressão no reator quase inalterada durante toda a polimerização. Em função disso, a obtenção em linha de dados referentes à taxa de reação é extremamente difícil e, em alguns casos, economicamente inviável na atualidade. Já em polimerizações em lama, o consumo contínuo do monômero no meio reacional é suficiente para permitir a entrada de reagente no meio reacional, o que pode ser facilmente medido em linha através de quaisquer medidores de fluxo convencionais.

2.4.3. POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

Os primeiros processos de polimerização em solução para produção de poliolefinas foram usados industrialmente em reações conduzidas com catalisadores homogêneos. Apesar de terem sido gradualmente substituídos por processos em lama e em fase gasosa, diversos *grades* de resinas baseadas em polietileno ainda são produzidos em

polimerizações conduzidas em solução.^[38] Tipicamente, polimerizações em solução são conduzidas em reatores contínuos do tipo tanque agitado (CSTR), usando um hidrocarboneto alifático como solvente. As reações são conduzidas a pressão constante e temperaturas na faixa de 130-250 °C, condições suficientes para manter o polímero formado em solução.

Estes processos se caracterizam pelo elevado consumo de energia, usada para vaporizar e reciclar o solvente do meio reacional. Além disso, apresentam como desvantagem adicional a dificuldade de obtenção de polímeros com elevado peso molecular, pois a viscosidade da solução freqüentemente aumenta bastante com o aumento do peso molecular da resina.^[38]

2.4.4. POLIMERIZAÇÃO EM FASE GASOSA

Estas polimerizações são caracterizadas pelo uso de monômero gasoso e por não utilizar solvente, sendo conduzidas tipicamente em reatores do tipo leito agitado ou leito fluidizado. O reagente gasoso difunde através dos poros do catalisador até encontrar o centro ativo, onde ocorre a polimerização. É considerado um processo extremamente competitivo, pois as reações freqüentemente são conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta de elevada atividade e estereoespecificidade. O uso de sistemas catalíticos com tais características favorece a redução de resíduos de catalisador e o alto grau de isotaticidade do material polimérico. Em processos em fase gasosa o controle de temperatura é geralmente dificultado pelas elevadas taxas de reação e menores taxas de transferência de calor e massa. Contudo, em reatores industriais é comum a introdução no meio reacional de líquidos voláteis (solventes ou monômeros) com a finalidade de melhorar a troca térmica no reator. Polimerizações conduzidas em reatores contínuos (em leito agitado ou em leito fluidizado) ou em batelada são capazes de produzir resinas de polipropileno (homopolímeros, copolímeros aleatórios e copolímeros de impacto) com propriedades e composição variadas.^[3, 39, 44]

Os processos em fase gasosa são econômicos e tecnologicamente flexíveis.^[45] Permitem a utilização de uma larga variedade de catalisadores sólidos e catalisadores heterogêneos suportados. Entretanto, a maior limitação destes processos está relacionada à faixa de aplicação de α -olefinas para polimerização. Por exemplo, é

possível polimerizar de forma satisfatória apenas olefinas que possuam elevada pressão de vapor. Na maior parte dos processos, por exemplo, não é possível polimerizar de forma eficiente o 1-buteno, o 1-hexeno e o 4-metil-1-penteno.^[12]

2.4.5. PRODUÇÃO MUNDIAL DE POLIPROPILENO

Polipropileno isotático se tornou um plástico de excepcional interesse comercial desde o seu descobrimento, em 1954. Até meados de 1972, após 15 anos de comercialização, a produção de polipropileno era de poucos milhões de toneladas. Contudo, após o descobrimento de catalisadores mais ativos, notou-se um aumento anual médio expressivo de 10% na produção desta resina. Dados de 1997 já revelavam que resinas de polipropileno eram produzidas em 44 países, por 115 companhias, englobando 157 plantas. Inúmeras plantas e processos surgem anualmente e, por isso, é certo que o polipropileno continuará ao longo dos anos a ser um dos mais interessantes polímeros comerciais. Um aspecto importante e responsável pela crescente produção mundial de resinas de polipropileno é o fato de tais resinas apresentarem enorme versatilidade com relação a suas propriedades, seja na forma de homopolímero, seja na forma de copolímero obtido a partir de outras olefinas.^[46]

A Figura 2.9 ilustra a produção mundial de resinas de polipropileno na última década. Observa-se que a produção de polipropileno através de processos em massa e em fase gasosa foi intensificada, enquanto que a produção através do processo em lama quase não sofreu alteração, como mostra a Figura 2.9 A. Fica claro que os processos de polimerização em massa e fase gasosa são responsáveis pela maior contribuição na produção mundial de polipropileno, quando comparados aos demais processos, como ilustra a Figura 2.9 B.

O aparecimento de plantas industriais que utilizam processos em massa e/ou em fase gasosa deve-se ao fato de tais processos serem mais competitivos e versáteis, quando comparados aos processos em lama tradicionais. Além disso, tais processos são preferíveis principalmente por razões econômicas. Por exemplo, processos em massa e fase gasosa não apresentam custos inerentes à purificação e recuperação de solventes comuns nos processos que conduzem as polimerizações em lama ou em solução.

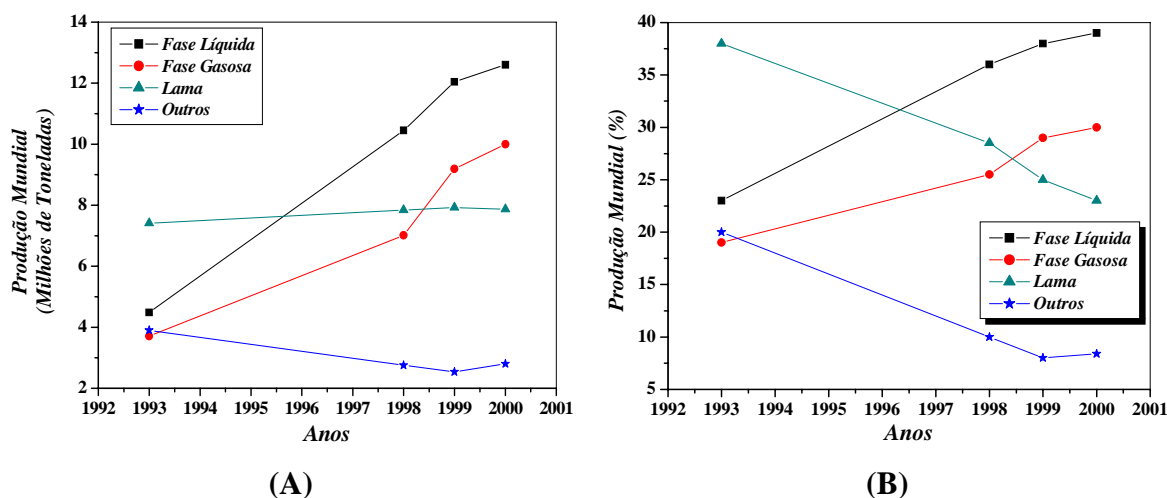


Figura 2.9 – Processos Utilizados na Síntese de Polipropileno na Última Década. (A) Produção em Milhões de Toneladas; (B) Produção Percentual^[46]

2.5. COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

2.5.1. ASPECTOS GERAIS

A copolimerização de espécies químicas distintas tem sido um processo extensamente empregado para modificar as propriedades dos polímeros. Escolhendo-se apropriadamente os comonômeros, as propriedades originais do polímero podem ser melhoradas e modificadas drasticamente, permitindo a ampliação da qualidade de materiais distintos que podem ser produzidos.^[47]

Quando duas espécies monoméricas são usadas para obter um polímero, é possível que uma das estruturas mostradas na Figura 2.10 seja obtida. As unidades méricas podem estar distribuídas ao longo de uma cadeia polimérica de várias maneiras:^[47] aleatoriamente segundo uma lei de distribuição estatística (copolímeros estatísticos ou aleatórios), arranjados alternadamente ao longo da cadeia (copolímeros alternados), combinados em blocos distintos (copolímeros em bloco) ou apensados na forma de enxerto (copolímeros enxertados).

Quando todas as moléculas do copolímero têm exatamente o mesmo número de unidades estruturais, todas elas têm o mesmo grau de polimerização, a mesma massa molar e a mesma composição. Devido à natureza estatística dos processos de polimerização, é praticamente impossível obter moléculas de copolímero que

tenham precisamente igual comprimento de cadeia e composição.^[48] Por isso, o material resultante da copolimerização necessariamente apresenta uma certa distribuição característica de pesos moleculares e de composição. Essas distribuições em geral são acopladas e definem as propriedades e aplicações do produto final. Em processos de copolimerização, no entanto, a composição do copolímero e as seqüências de blocos de cada tipo de monômero ao longo da cadeia são consideradas as propriedades de mais elevada importância, pois definem em última instância a qualidade do material polimérico final.

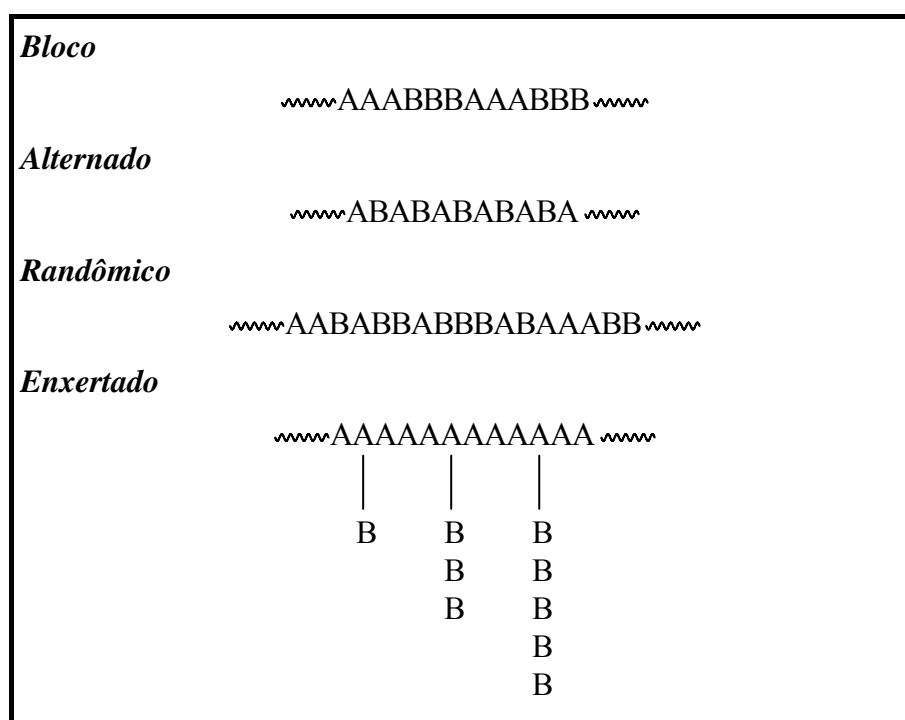


Figura 2.10 – Estruturas de cadeias poliméricas

As cadeias de copolímeros aleatórios apresentam distribuições do conteúdo de comonômero. Entretanto, 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, podendo ser obtida qualquer uma das configurações apresentadas na Figura 2.10. Além disso, a introdução de um comonômero numa cadeia polimérica cria uma descontinuidade capaz de reduzir a cristalinidade e o ponto de fusão do material em relação aos valores originais do homopolímero. Pequenas imperfeições na estrutura da cadeia polimérica resultam numa menor densidade e menor índice de refração, o que confere maior transparência ao polímero.^[49]

Razão de Reatividade

Se considerarmos a polimerização simultânea de dois monômeros, uma certa cadeia polimérica em crescimento pode levar a quatro possibilidades distintas de propagação, como ilustrado na Figura 2.11.

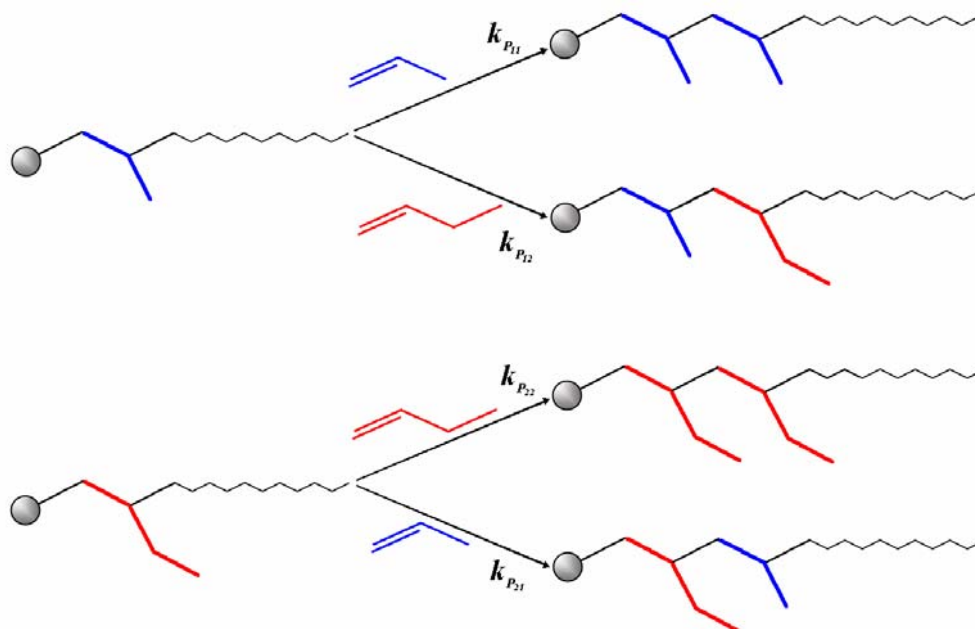
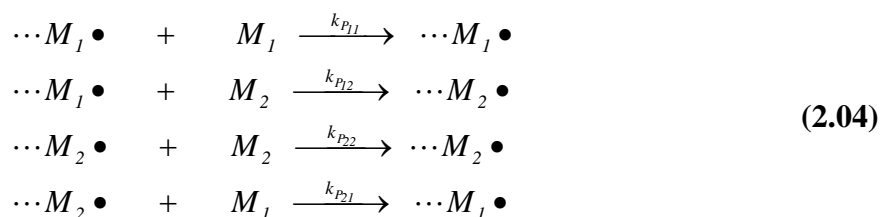


Figura 2.11 – Possibilidades de Propagação da Cadeia Polimérica

Baseado no modelo último (comumente chamado de modelo de Mayo-Lewis), o tratamento quantitativo de uma copolimerização considera que a reatividade das cadeias em crescimento depende exclusivamente da atividade da unidade terminal. Quando dois monômeros M_1 e M_2 são copolimerizados, existem quatro possíveis reações de propagação.^[2, 50]



A partir do esquema indicado pela Equação 2.04 é possível obter uma equação (denominada de equação de Mayo-Lewis) que relaciona a composição do copolímero com a composição do monômero, válida para baixas conversões.^[51]

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{r_1 M_1 + M_2}{M_1 + r_2 M_2} \frac{M_1}{M_2} \quad (2.05)$$

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

$$r_1 = \frac{k_{p11}}{k_{p12}} \quad (2.06)$$

$$r_2 = \frac{k_{p22}}{k_{p21}} \quad (2.07)$$

A razão de reatividade é fortemente influenciada por diferentes fatores: temperatura, natureza e concentração do solvente, tipo de processo, natureza do sistema catalítico, procedimento analítico usado para gerar os dados, método de estimação utilizado, etc. Por essa razão, valores determinados em diferentes processos restringem o uso das razões de reatividade apenas às condições experimentais nas quais foram determinadas. Por isso, valores determinados em diferentes processos devem ser comparados com atenção.^[47]

Os valores das razões de reatividade descrevem a atividade relativa do par monomérico numa reação específica. Em particular, nas polimerizações conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneo, a reatividade dos monômeros empregados numa reação é influenciada de forma significativa pela presença de múltiplos sítios ativos dispostos na superfície do catalisador, o que caracteriza diferentes comportamentos cinéticos.^[52] Valores típicos da razão de reatividade para o par propeno / eteno estão listados na Tabela 2.6. Valores típicos para o sistema propeno / 1-buteno encontram-se na Tabela 2.7.

Tabela 2.6 – Valores da Razão de Reatividade para o Sistema Propeno / Eteno[†]

<i>Sistema Catalítico</i>	<i>T (°C)</i>	<i>r₁</i>	<i>r₂</i>	<i>Referência</i>
α -TiCl ₃ / AlEt ₃	75	0.11	15.7	NATTA e MAZZANTI ^[53]
TiCl ₄ / MgO-AlEt ₃	70	0.13	7.8	IVANCHEV <i>et al.</i> ^[54]
α -TiCl ₃ / AlEt ₃	70	0.25	4.9	IVANCHEV <i>et al.</i> ^[54]
δ -TiCl ₃ / AlEt ₃	90	0.15 – 0.18	13.0 – 14.0	KISSIN e BEACH ^[55]
TiCl ₄ / MgCl ₂ / polietileno-AlEt ₃	90	0.09	6.1	KISSIN e BEACH ^[55]

[†] Polimerizações conduzidas em heptano

Tabela 2.7 – Valores da Razão de Reatividade para o Sistema Propeno / 1-Buteno

<i>Sistema Catalítico</i>	<i>T (°C)</i>	<i>r₁</i>	<i>r₂</i>	<i>Referência</i>
α -TiCl ₃ / AlEt ₃	60	1.62	0.50	KRENTSEL <i>et al.</i> [12]
α -TiCl ₃ / AlEt ₂ Cl / HMPT	30	3.30	0.45	COOVER <i>et al.</i> [56]†
α -TiCl ₃ / AlEt ₂ Cl	23	4.50	0.20	KRENTSEL <i>et al.</i> [12]
TiCl ₄ / AlEt ₃	60	2.40	0.50	LAPPUTE e GUYOT [57]†
α -TiCl ₃ / AlEt ₃	90	2.50	0.62	KISSIN e BEACH [55]†

† Polimerizações conduzidas em heptano

2.5.2. COPOLÍMERO DE PROPENO / 1-BUTENO

Em processos de polimerização de polipropileno, um comonômero pode ser empregado com a finalidade de modificar a cristalinidade da resina final, contribuindo com a diminuição da dureza, da resistência à tração, da rigidez, da densidade e do ponto de fusão do material polimérico, e com o aumento da resistência ao impacto e da transparência do polímero.^[52, 58]

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 na maioria dos processos industriais 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 por exemplo o 1-buteno, também podem ser utilizados com o intuito de obter copolímeros com características e propriedades especiais, visando um grande número de possíveis aplicações.

Poucos são os trabalhos publicados na literatura que analisam a síntese de copolímeros a base de propeno e 1-buteno. Além disso, uma grande parte dos estudos realizados sobre copolímeros de propeno / 1-buteno está relacionada a aspectos inerentes à taticidade do material produzido.

COOVER *et al.* [56] utilizaram catalisadores Ziegler-Natta de segunda geração na copolimerização de propeno / 1-buteno e observaram que o material obtido era formado

por multiblocos, apresentando cristalinidade característica de ambos os monômeros. Usando um sistema catalítico similar, LAPUTTE e GUYOT ^[57] avaliaram o efeito sobre o comportamento cinético da polimerização de variáveis como temperatura e concentração dos constituintes do sistema catalítico. KISSIN e BEACH ^[55] realizaram um estudo cinético da copolimerização com a finalidade de determinar as razões de reatividade (ver Tabela 2.7) do par propeno / 1-buteno, cujas reações também foram conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta convencionais.

Os estudos realizados aproximadamente 20 anos após as primeiras sínteses do copolímero de propeno / 1-buteno podem ser agrupados com os antecessores numa única categoria, pois todos eles se preocupavam exclusivamente com a caracterização do polímero quanto a sua taticidade. Adicionalmente, todos utilizaram sistemas catalíticos bastante similares, como pode ser visto nos estudos realizados por LOCATELLI *et al.* ^[59] e KAKUGO *et al.* ^[60].

Após o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta suportados em MgCl₂, estudos foram realizados com o objetivo principal de avaliar o efeito dos doadores de elétrons sobre a microestrutura dos copolímeros a base de propeno e 1-buteno. Dentre estes estudos destacam-se os trabalhos realizados por SACCHI *et al.* ^[52, 61], onde foi analisado o efeito de diferentes doadores de elétrons externos e internos sobre a isotaticidade do material polimérico. De acordo com os resultados apresentados por SACCHI e co-autores, é possível modificar a microestrutura e variar as características do copolímero através da escolha adequada do doador de elétrons. Observou-se ainda que o conteúdo de 1-buteno no copolímero diminui, à medida que a isoespecificidade do sistema catalítico aumenta.

Recentemente, XU *et al.* ^[62] e ABIRU *et al.* ^[63] caracterizaram a microestrutura do copolímero através de TREF (Temperature Rising Elution Fractionation). Segundo XU e co-autores, durante a copolimerização de propeno / 1-buteno, tanto a atividade do sistema catalítico quanto a incorporação de buteno na cadeia polimérica são reduzidas após a incorporação de doadores de elétrons ao sistema catalítico. Entretanto, a isotaticidade do polímero é aumentada significativamente. Além disso, os doadores de elétrons são capazes de aumentar o peso molecular e causar um ligeiro estreitamento na distribuição de peso molecular do copolímero.

Em todos os estudos citados anteriormente, as polimerizações foram essencialmente conduzidas em lama, utilizando o heptano, o hexano ou o tolueno como meio reacional. Contudo, COLLINA *et al.* [64] copolimerizaram propeno e 1-buteno em massa com um catalisador Ziegler-Natta de alta atividade, com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes doadores externos sobre a isotaticidade do copolímero. De acordo com a caracterização microestrutural realizada através de TREF e RMN de ^{13}C , a reatividade dos sítios ativos diminui, à medida que a estereoespecificidade é aumentada.

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 assim melhorando a compatibilidade entre a superfície polimérica e a camada de aditivo aplicado (geralmente, tintas e metais). Neste cenário, os copolímeros de propeno / 1-buteno apresentam-se como materiais de elevado interesse, principalmente porque durante o tratamento superficial são insensíveis a variações estruturais comuns aos copolímeros de propeno / eteno (formação de ramificações, em vez de incorporação de grupos oxidados). Adicionalmente, a inclusão de 1-buteno na cadeia polimérica favorece a diminuição das temperaturas de fusão e de selagem do filme polimérico.^[65] A temperatura de selagem[‡] de um polímero é influenciada pelo balanço entre suas regiões amorfas e cristalinas. A diminuição da temperatura de selagem é extremamente desejável, pois é importante para a redução de custos, porque permite a utilização de menores temperaturas de soldagem do material polimérico para a mesma força de soldagem, diminuindo os gastos com energia.

2.6. POLIPROPILENO E POLI(1-BUTENO): PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

2.6.1. POLIPROPILENO

Poucos materiais encontram tantas aplicações como as resinas de polipropileno. Inúmeros *grades* de polipropileno são utilizados para manufatura de produtos usados

para conservar alimentos (como embalagens rígidas e flexíveis); de utensílios domésticos (como conectores, garrafas, carpetes e móveis); de produtos hospitalares (como seringas descartáveis, próteses e suturas); de tubos e cabos elétricos; da indústria têxtil (como fibras para tecidos); de automóveis (como painéis, pára-choques e células de armazenamento de baterias).^[66] As resinas de polipropileno alcançaram popularidade graças ao seu potencial para o comércio baseado no balanço custo / propriedades / desempenho extremamente favorável. Além disso, o polipropileno apresenta baixo impacto ambiental, quando comparado a materiais como o vidro, o papel e o alumínio, que apresentam potencial de poluição mais acentuado.^[25]

A atual produção mundial de polímeros sintéticos é de aproximadamente $2 \cdot 10^9$ toneladas métricas por ano. Desse total, mais da metade da produção mundial (cerca de 53%) é constituída por poliolefinas como o polietileno e o polipropileno.^[5, 67]

O polipropileno é considerado como um dos mais importantes plásticos “commodities”, graças as suas excelentes propriedades, o que faz dele um material versátil e apto para ser utilizado em inúmeras aplicações.^[46] As principais propriedades do polipropileno são: baixa densidade; alto ponto de fusão; elevada resistência à tração; alta rigidez; melhor resistência à tração que o polietileno de alta densidade; elevada resistência a ácidos, solventes e outras substâncias químicas.^[17]

Por apresentar baixa densidade (em torno de 0.90-0.91 g/ml), é extensamente utilizado em aplicações que requerem materiais leves. Por apresentar elevado ponto de fusão (na faixa de 160-190 °C), podem ser usados na fabricação de garrafas para armazenamento de substâncias quentes. Os plásticos de polipropileno são também inertes, além de exibirem excelente resistência química. Tais características permitem que estes materiais possam ser utilizados tanto em ambientes hostis, como em aplicações médicas e para a manufatura de produtos domésticos aplicados à alimentação.^[68]

As propriedades dos polipropilenos também podem ser modificadas através de copolimerização com outros monômeros ou pela formação de ligas com outros

‡ Temperatura na qual um filme polimérico é soldado (selado), durante o processo de produção de

polímeros, permitindo ampliação ainda maior da larga faixa de aplicações específicas. Por exemplo, é possível obter copolímeros de propeno / eteno que apresentem estruturas amorfas e propriedades borrachosas, que podem ser vulcanizadas com peróxidos. Estes materiais são excelentes por apresentarem resistência ao envelhecimento pelo calor, além de mostrarem boa resistência à baixa temperatura.^[69]

Os polipropilenos são produzidos industrialmente em larga escala, podendo ser classificado principalmente em quatro categorias.^[49]

- Homopolímeros: São produzidos através da homopolimerização do propeno. Apresentam excelentes características de brilho e rigidez, elevada resistência térmica e resistência ao impacto limitada, quando aplicados em baixas temperaturas.
- Copolímeros Heterofásicos: Através da incorporação de um comonômero (usualmente o eteno) ao sistema reacional, é possível produzir um material cuja fase elastomérica (usualmente um copolímero de eteno / propeno) é dispersa uniformemente dentro de uma matriz de polipropileno. Estes materiais apresentam excelente resistência ao impacto e flexibilidade, sendo largamente utilizados na produção de peças automobilísticas, móveis e aplicações industriais.
- Copolímeros Aleatórios: Através da incorporação de um comonômero (usualmente o eteno) ao sistema reacional é possível obter cadeias poliméricas que apresentam distribuição de comonômero com elevado grau de aleatoriedade, o que alia excelentes propriedades ópticas (brilho, transparência) à boa resistência e menor temperatura de fusão. Estes produtos são largamente utilizados para a produção de utilidades domésticas, embalagens e filmes flexíveis.
- Copolímeros de Alto Impacto: Através do uso de catalisadores suportados de alta atividade, é possível formar partículas poliméricas porosas, em cujo interior podem ser incorporados outros monômeros, resultando na formação de ligas poliméricas *in-situ*. É possível obter ligas com teor de borracha superior a 70%, que são comercialmente chamados de *High Alloy Copolymers*. Devido ao excelente leque de propriedades oferecido, estes materiais são comumente utilizados para a fabricação de

embalagens flexíveis.

fraldas, atuando como filmes de sustentação; de sacos industriais; de filmes e de geomembranas; de sacos e tubos médicos.

2.6.2. POLI(1-BUTENO)

O poli(1-buteno) isotático foi sintetizado pela primeira vez por Natta, quase simultaneamente com a síntese de polipropileno. Quando obtido via polimerização catiônica ou via polimerização de radicais livres, apresenta-se predominantemente atático, com estrutura amorfa. Quando sintetizado via catálise Ziegler-Natta, o poli(1-buteno) pode ser obtido na forma de homopolímero e copolímeros de poli(propeno / 1-buteno) ou poli(eteno / 1-buteno), sendo que os copolímeros de eteno são produzidos industrialmente em larga escala.^[70] Estas resinas geralmente são semicristalinas, com elevado peso molecular e são predominantemente isotáticas.^[12]

O poli(1-buteno) isotático é considerado como um importante plástico comercial. Apresenta cristalinidade moderada e exibe propriedades mecânicas similares às do polipropileno isotático. Destaca-se principalmente por apresentar elevada estabilidade a variações das condições ambientais. Por apresentar alta temperatura de fusão (em torno de 125-140 °C), geralmente é empregado em aplicações que exijam estabilidade a temperaturas elevadas, além de suportar grandes pressões hidráulicas. Os polibutenos são utilizados principalmente para a manufatura de tubos, em função de sua flexibilidade, extrema resistência a substâncias químicas e a abrasão, propriedades estas que são geralmente melhores que as de tubos produzidos com polipropileno ou polietileno. Filmes de poli(1-buteno) com grau de isotaticidade em torno de 15 % também são utilizados em aplicações de sopro.^[12, 50]

2.6.3. POLI(PROPENO / 1-BUTENO)

Os copolímeros aleatórios são produzidos especialmente para aplicações como filmes. Este tipo de aplicação é favorecida principalmente porque estas resinas possuem excelente transparência e brilho, além de baixa temperatura de selagem. Estas resinas geralmente são empregadas em aplicações que exigem impressão ou metalização dos filmes, cuja finalidade é o melhoramento estético no mercado de embalagem.

2.7. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

O mecanismo cinético da polimerização de olefinas conduzida com catalisadores de coordenação é bastante complexo devido a uma série de fatores. Os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são compostos por uma mistura de sítios ativos, cuja concentração necessariamente não permanece constante durante a polimerização. Além disso, os diferentes sítios não apresentam necessariamente a mesma reatividade, de maneira que cada sítio apresenta seu próprio conjunto de constantes cinéticas de propagação e transferência de cadeia.^[3, 42]

Diferentes agentes (por exemplo, monômeros, cocatalisadores e hidrogênio) de transferência de cadeia são utilizados, visando o controle da distribuição de peso molecular. Adicionalmente, a estabilidade dos catalisadores é influenciada pelo ambiente reacional e pela presença de traços de impurezas, como oxigênio e umidade. É preciso levar em consideração que limitações no mecanismo de transferência de massa são responsáveis por mudanças nas propriedades do material polimérico e no desempenho do processo.^[40, 43, 71]

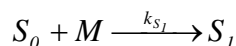
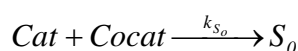
As distribuições de pesos moleculares de polímeros sintetizados com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos usualmente refletem a complexidade do mecanismo cinético. A presença de múltiplos sítios favorece a formação de polímeros com largas distribuições de pesos moleculares, apresentando índice de polidispersão numa ampla faixa, usualmente entre 4 e 30. Outros aspectos também são importantes, como por exemplo a fragmentação do catalisador, o encapsulamento do catalisador pelo polímero, a transferência de calor e o equilíbrio de fases do sistema reacional.^[3, 18, 42]

Um estudo cinético acurado de uma reação de polimerização exige a análise simultânea de diferentes aspectos cinéticos, o que em alguns casos pode conduzir a um número extremamente grande de constantes cinéticas, que na maioria das vezes não estão disponíveis^[40] para a maioria dos processos. De acordo com SAMSON *et al.*^[42], a determinação de taxas de reação individuais associadas a cada tipo de sítio catalítico é praticamente impossível. Além disso, os parâmetros cinéticos dependem sobretudo do sistema catalítico, das condições operacionais e do mecanismo cinético usado para modelar a cinética de polimerização.

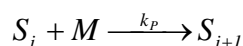
O mecanismo cinético de uma dada polimerização pode ser representado de forma bastante simplificada. Considere que uma cinética representada por três etapas fundamentais (iniciação, propagação e transferência para o monômero) seja capaz de descrever uma polimerização. Considerando ainda a presença de apenas um sítio catalítico e desprezando qualquer outra etapa de transferência de cadeia e reiniciação da polimerização, é possível escrever o mecanismo cinético da reação, como mostrado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Mecanismo Cinético Simplificado[†]

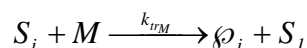
Iniciação



Propagação



Transferência para o Monômero



[†] S_0 representa concentração de sítios vazios, S_i representa a concentração de espécie ativa de tamanho i , Cat é o catalisador e $Cocat$ é o cocatalisador.

Admite-se ainda que a reação de iniciação ocorre sobre a superfície do catalisador, onde o sítio catalítico é produzido durante a preparação do catalisador. Então, a reação de propagação ocorre quando o monômero entra em contato com o sítio ativo do catalisador. A reação de terminação ocorre quando uma ligação polímero-sítio é quebrada, deixando o sítio livre para reiniciar o crescimento de uma nova cadeia polimérica. O sítio ativo continua a promover a reação até ser destruído, por exemplo, por envenenamento.^[1, 72]

Baseado no mecanismo proposto na Tabela 2.8, considerando que o valor de k_{rM} é desprezível quando comparado com o valor de k_p , e ainda que o termo $k_{S_1} S_0 M$ pode ser negligenciado quando comparado a $k_p S M$, é possível obter a taxa de polimerização \mathfrak{R}_\emptyset como sendo

$$\mathfrak{R}_\emptyset = k_p \left(\sum_{i=1}^{\infty} S_i \right) M = k_p S M \quad (2.08)$$

onde a constante de propagação k_p é dada por

$$k_p = k_{p_0} \exp \left[-\frac{E_A}{R_G} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (2.09)$$

onde k_{p_0} é a constante de propagação a conversão zero, E_A é a energia de ativação, R_G é a constante dos gases e T_{ref} é uma temperatura de referência.

2.8. EFEITOS TÉRMICOS E MÁSSICOS

Em polimerizações de olefinas conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos é possível que ocorram limitações de transferência de massa, principalmente nos instantes iniciais da polimerização, levando à formação de gradientes de concentração no interior da partícula. Além disso, a resistência à transferência de massa pode causar uma diminuição da taxa inicial de polimerização e afetar o peso molecular do polímero, já que as taxas de reação dependem significativamente da concentração local de monômero dentro da partícula.^[73, 74] Os mecanismos de transferência de massa e calor são fortemente influenciados pela natureza (atividade do sítio) e morfologia do catalisador (como, por exemplo, a porosidade, o diâmetro da partícula e da micropartícula). Segundo FLOYD *et al.* ^[72], os efeitos da transferência de massa intrapartícula são mais pronunciados em partículas de catalisador com diâmetro relativamente grande (por exemplo, 100-500 μm) e elevada atividade catalítica.

Em adição aos efeitos de transferência de massa, gradientes de temperatura no interior da partícula podem surgir em função de uma remoção inadequada do calor de reação. Em polimerizações que utilizam catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade é provável que aglomerados de partículas poliméricas sejam formados devido à pobre remoção de calor, o que sugere a existência de uma diferença acentuada de temperatura entre a partícula de polímero / catalisador e o meio reacional. Quando as taxas de polimerização são relativamente elevadas, existe a possibilidade de que a energia térmica gerada pela reação de propagação não seja dissipada de forma suficiente para manter a partícula polimérica com uma temperatura uniforme.^[72, 75] Segundo MARTIN e McKENNA ^[76] é perfeitamente possível admitir que existam diferenças de temperatura entre as partículas poliméricas e o meio reacional em torno de 20-30 °C. O

fenômeno de superaquecimento da partícula polimérica pode conduzir à fusão do polímero, o que favorece o enchimento dos poros da partícula em crescimento e a conseqüente diminuição de produtividade, devido à severa resistência à transferência de massa.^[77]

Inúmeros trabalhos relacionados à modelagem dos mecanismos de transferência de massa e calor dentro da partícula de catalisador já foram publicados com a finalidade de esclarecer o efeito destes fenômenos sobre os processos de polimerização de olefinas. Dentre estes, destacam-se os estudos de FLOYD *et al.* ^[72, 75, 78, 79], DEBLING e RAY ^[80], KITTILSEN *et al.* ^[58, 81], KITTILSEN e McKENNA ^[58], KOSEK *et al.* ^[82], LAURENCE e CHIOVETTA ^[83], McKENNA *et al.* ^[73, 84, 85], McKENNA e MATTIOLI ^[86], McKENNA e SOARES ^[87], VEERA *et al.* ^[88, 89], YIAGOPOULOS *et al.* ^[90]. Em trabalhos recentes McKENNA *et al.* ^[77, 91, 92] utilizaram fluido dinâmica computacional para avaliar o efeito dos mecanismos de transferência de massa e calor sobre o processo de polimerização, levando em consideração a influência do tamanho e conformação (relativo a posição e ao contato mútuo) das partículas de catalisador no meio reacional.

2.9. FRAGMENTAÇÃO DO CATALISADOR

Observações iniciais sobre a fragmentação das partículas de catalisador datam da década de 50. NATTA e PASQUON ^[93] propuseram a existência de uma frente de fragmentação progressiva das partículas catalíticas, devido às forças mecânicas geradas pela massa polimérica em crescimento. Trabalhos posteriores contribuíram para que diversas características do mecanismo de fragmentação e crescimento fossem estabelecidas. Por exemplo, verificou-se que o grão catalítico apresenta uma estrutura multipartícula (formada por grãos primários), que o crescimento polimérico se dá sobre os grãos primários do catalisador, que as partículas de polímero nascente reproduzem a forma da partícula de catalisador (fenômeno de replicação catalítica), que pode ocorrer limitação no mecanismo de difusão devida à elevada reatividade monomérica, etc.^[94]

De forma simplificada, o mecanismo de fragmentação pode ser representado da forma descrita a seguir. Inicialmente, o monômero deve difundir da fase contínua,

através dos poros do catalisador, até encontrar os sítios ativos, local onde o polímero será formado. Imediatamente após o início da reação, a estrutura catalítica original se fragmenta por conta de forças hidráulicas provenientes da formação do polímero. Entretanto, a forma inicial da estrutura catalítica é mantida devido às forças adesivas das moléculas de polímero.^[83] Considerando que uma fragmentação ideal ocorreu, os cristais primários de partícula polimérica continuam a crescer isotropicamente até alcançar diâmetros médios na faixa de 200-500 μm , com uma taxa de polimerização rápida o suficiente para produzir vários quilos de polímero por grama de catalisador por hora, usualmente na faixa de $3 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$ g/g/h.^[77, 84]

A fragmentação é extremamente afetada pelas propriedades morfológicas e estruturais do suporte catalítico. O grau de resistência (relacionada às características mecânicas do suporte) às forças exercidas pelas moléculas de polímero em crescimento e a acessibilidade dos sítios ativos (relacionada ao volume de poro, à área específica e à distribuição de tamanho dos poros) são fatores críticos para processo de ruptura. Além disso, cada estrutura de suporte catalítico requer uma análise particular em termos de seus parâmetros físicos e de suas propriedades estruturais.^[95] A forma exata dos fragmentos da estrutura original do catalisador geralmente pode ser determinada por fatores tais como as propriedades físicas do suporte catalítico, a atividade do catalisador e as fases presentes no reator.^[76] De acordo com KITTILSEN e McKENNA ^[74], a diferença existente entre o processo de fragmentação em polimerizações conduzidas em fase gasosa e em lama pode ser atribuída principalmente à presença de solvente (processos em lama), responsável por um melhor controle de temperatura nos instantes iniciais da polimerização. Por exemplo, o efeito que o heptano exerce sobre a cristalização do polímero formado conduz a condições de fragmentação completamente diferentes, quando comparadas às condições da fragmentação em polimerizações realizadas em fase gasosa.

Uma rápida análise na Tabela 2.3 revela um aumento potencial na produtividade de resinas poliolefinicas, à medida que novas gerações de catalisadores estereoespecíficos foram surgindo. Entretanto, dois problemas principais surgem a custo da elevada atividade dos catalisadores.^[96, 97] O primeiro deles é a elevação de temperatura intrapartícula (ver seção 2.8), devido a restrições nos mecanismos de transferência de calor e massa, com conseqüente risco de instabilidade térmica e

descontrole de temperatura no reator. O segundo deles é a fragmentação descontrolada da partícula de catalisador, que conduz à formação de partículas de polímero com morfologia irregular. Apesar de ocorrerem nos instantes iniciais da reação, tais fenômenos comprometem o andamento do processo de polimerização. Compreender como estes fenômenos afetam a reação de olefinas tem sido o principal desafio relacionado a estudos referentes a processos de polimerização de olefinas.

Ao contrário do fenômeno de aumento de temperatura dentro dos poros do catalisador, a fragmentação, além de desejada, é o principal requisito para que a reação tenha continuidade. Se a fragmentação for insignificante ou não ocorrer, os sítios catalíticos ativos não estarão acessíveis ao monômero e, conseqüentemente, a polimerização poderá até mesmo cessar.^[95, 97]

A interpretação dos catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos suportados em $MgCl_2$ e sílica como microrreatores está bem estabelecida em processos industriais. Um bom controle de morfologia da partícula polimérica pode ser alcançado com o uso desses suportes. Nestes processos, a polimerização no interior dos poros dos grânulos de catalisador resulta na fragmentação granular e formação de grânulos de polímero. Melhoramentos nas propriedades das resinas são obtidos pela orientação apropriada da estrutura cristalina do suporte.^[98]

Atualmente o emprego do estágio de prepolimerização é fundamental para reduzir os problemas de elevação de temperatura intrapartícula e de controle de morfologia, quando partículas de catalisador altamente reativas são utilizadas. A prepolimerização pode aumentar a área específica da partícula sem risco de descontrole de temperatura, uma vez que as reações são conduzidas com taxas de reação relativamente baixas. Além disso, a etapa de prepolimerização pode permitir que o suporte fragmente de forma controlada, prevenindo a indesejada formação de finos no reator.^[99] É bem conhecido que em processos de polimerização de olefinas o polímero formado é uma réplica morfológica quase que perfeita do catalisador empregado na reação.^[33] Em função disso, a fragmentação controlada do catalisador é fundamental para a obtenção de grânulos poliméricos regulares. Contudo, observa-se que o estágio de prepolimerização deve ser conduzido em condições brandas de temperatura, por exemplo, a temperaturas inferiores a 30 °C.^[33, 90, 95, 98, 100]

A partícula de catalisador geralmente é projetada para quebrar logo nos instantes iniciais da reação, a fim de que se obtenha uma alta atividade de polimerização. Em função disso, algumas propriedades do suporte (por exemplo, o material, a área específica, a porosidade e o tamanho) devem ser escolhidas de forma a garantir que a partícula seja friável. O suporte não deve ser muito rígido; entretanto, não deve quebrar com facilidade. Espera-se que a partícula apresente resistência mecânica suficiente para que não se quebre logo que é introduzida no reator, já que a agitação do reator induz tensões de cisalhamento que podem quebrar as partículas se essas são muito friáveis, transformando-as em finos. Contudo, a fratura da partícula de catalisador é fundamental para manter as altas taxas de polimerização, já que a área específica do catalisador e a porosidade aumentam significativamente com a fragmentação, favorecendo o transporte de monômero para os sítios ativos.^[101, 102]

O fenômeno de fragmentação de catalisadores nos primeiros instantes da reação vem sendo estudado há pelo menos duas décadas. De acordo com MERQUIOR *et al.*^[97] há nada conclusivo sobre o mecanismo de fragmentação, baseado em comprovações experimentais quantitativas, registrado na literatura. Apesar do interesse nesse problema ser antigo, o número de trabalhos destinados ao estudo da fragmentação ainda é pequeno, já que a fragmentação ocorre em frações de segundos em nível microscópico.

O entendimento de como a fragmentação ocorre é de fundamental importância para melhoria de qualidade das propriedades e da morfologia das resinas poliméricas e da produtividade do processo, uma vez que catalisadores cada vez mais ativos vêm sendo produzidos e empregados em polimerizações de olefinas.

2.10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KRESSER, T. O. J.; *Polyolefin Plastics*, New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1969.
- [2] ROSEN, S. L.; *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, New York, John Wiley & Sons, 1993.

- [3] DOTSON, N. A.; GALVÁN, R.; LAURENCE, R. L.; TIRREL, M.; *Polymerization Process Modeling*, New York, VCH Publishers, 1996.
- [4] MANO, E. B.; MENDES, L. C.; *Introdução a Polímeros*, São Paulo, Edgard Blücher, 1999.
- [5] MÜLHAUPT, R.; 2003, "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years after the Discovery of Ziegler's Catalysts", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n. 2, p. 289-327.
- [6] VANDERHOFF, J. W.; "The Mechanism of Emulsion Polymerization", In: *Vinyl Polymerization*, George E. Ham (Ed.), New York, Marcel Dekker, v. Part II, 1, p. 1-138, 1969.
- [7] GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L.; MIHAILOV, M.; HAN, U. M.; DU, K. B.; 1992, "Microstructure of Ethylene-(Vinyl Acetate) Copolymers Prepared By Emulsion Copolymerization", *European Polymer Journal*, v. 28, n. 8, p. 961-967.
- [8] SCOTT, P. J.; PENLIDIS, A.; REMPEL, G. L.; 1994, "Reactor Design Considerations for Gas-Liquid Emulsion Polymerizations - The Ethylene-Vinyl Acetate Example", *Chemical Engineering Science*, v. 49, n. 10, p. 1573-1583.
- [9] ALBERT, J.; LUFT, G.; 1998, "Runaway Phenomena in the Ethylene/Vinylacetate Copolymerization under High Pressure", *Chemical Engineering and Processing*, v. 37, n. 1, p. 55-59.
- [10] BOOR JR., J.; *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, New York, Academic Press, 1979.
- [11] MOORE JR, E. P.; *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, New York, Hanser Publishers, 1996.
- [12] KRENTSEL, B. A.; KISSIN, Y. V.; KLEINER, V. I.; STOTSKAYA, L. L.; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, New York, Hanser Publishers, 1997.

- [13] KEII, T.; *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*, Tokyo, Kodansha Scientific Books, 1972.
- [14] SMITH, W. E.; "The Mechanism of Stereospecific Polymerization of Propylene", In: *Vinyl Polymerization - Part II*, G. E. Ham (Ed.), New York, Marcel Dekker, v. 2, 1969.
- [15] VAN REENEN, A. J.; 2000, "Addition Polymerization: Transition Metal Catalyzed Reactions", <http://www.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/VanReenenC/unesco.html>, 29 Jan 2006.
- [16] MICHAELOVIC, M.; 2003, "Ziegler-Natta Vinyl Polymerization", <http://www.psrc.usm.edu/macrog/ziegler.htm>, 10 Mar 2003.
- [17] CHOI, K. Y.; RAY, W. H.; 1985, "Recent Developments in Transition Metal Catalyzed Olefin Polymerization - A Survey. II. Propylene Polymerization", *Journal of Macromolecular Science - Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, v. C25, n. 1, p. 57-97.
- [18] KELLY, J. M.; 2002, "Ultra-High Molecular Weight Polyethylene", *Journal of Macromolecular Science, Part C - Polymer Reviews*, v. 42, n. 3, p. 355-371.
- [19] ARLMAN, E. J.; COSSEE, P.; 1964, "Ziegler-Natta Catalysis III. Stereospecific Polymerization of Propene with the Catalyst System $TiCl_3-AlEt_3$ ", *Journal of Catalysis*, v. 3, p. 99-104.
- [20] COSSEE, P.; 1964, "Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -Olefins with Ziegler-Natta Catalysis", *Journal of Catalysis*, v. 3, p. 80-88.
- [21] ROSCOE, S. B.; FRÉCHET, J. M. J.; WALZER, J. F.; DIAS, A. J.; 1998, "Polyolefin Spheres from Metallocenes Supported on Noninteracting Polystyrene", *Science*, v. 280, p. 270-273.
- [22] ROSCOE, S. B.; GONG, C. G.; FRECHET, J. M. J.; WALZER, J. F.; 2000, "Functionalized polystyrene as a versatile support for olefin polymerization catalysts", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 38, n. 16, p. 2979-2992.

- [23] KASHIWA, N.; 2004, "The Discovery and Progress of MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalysts", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 42, p. 1-8.
- [24] ALBIZZATI, E.; GIANNINI, U.; COLINA, G.; NORISTI, L.; RESCONI, L.; "Catalysts and Polymerizations", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, E. P. Moore Jr. (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 11-111, 1996.
- [25] GALLI, P.; 1999, "The Reactor Granule Technology: The Ultimate Expansion of Polypropylene Properties?" *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, v. A36, n. 11, p. 1561-1586.
- [26] LIM, S. Y.; CHOUNG, S. J.; 1998, "Effects of External Electron Donor on Catalyst Active Sites in Propylene Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, n. 10, p. 1779-1787.
- [27] SAMSON, J. J. C.; BOSMAN, P. J.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.; 1999, "Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst. Influence of Hydrogen, Cocatalyst, and Electron Donor on the Reaction Kinetics", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 37, n. 2, p. 219-232.
- [28] CHADWICK, J. C.; MORINI, G.; BALBONTIN, G.; CAMURATI, I.; HEERE, J. J. R.; MINGOZZI, I.; TESTONI, F.; 2001, "Effects of Internal and External Donors on the Regio- and Stereoselectivity of Active Species in MgCl₂-Supported Catalysts for Propene Polymerization", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 10, p. 1995-2002.
- [29] NORISTI, L.; BARBE, P. C.; BARUZZI, G.; 1991, "Effect of the Internal External Donor Pair in High-Yield Catalysts for Propylene Polymerization .1. Catalyst-Cocatalyst Interactions", *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 192, n. 5, p. 1115-1127.
- [30] FREGONESE, D.; DI NOTO, V.; PELOSO, A.; BRESADOLA, S.; 1999, "MgCl₂-Supported Catalysts for the Propylene Polymerization: Effects of Triethers as Internal Donors on the Activity and Stereoselectivity", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 200, n. 9, p. 2122-2126.

- [31] 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.
- [32] KISSIN, Y. V.; 2003, "Multicenter Nature of Titanium-Based Ziegler-Natta Catalysts: Comparison of Ethylene and Propylene Polymerization Reactions", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 41, p. 1745-1758.
- [33] WEICKERT, G.; MEIER, G. B.; PATER, J. T. M.; WESTERTERP, K. R.; 1999, "The Particle as Microreactor: Catalytic Propylene Polymerizations with Supported Metallocenes and Ziegler-Natta Catalysts", *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3291-3296.
- [34] GALLI, P.; HAYLOCK, J. C.; 1992, "Advances in Ziegler-Natta Polymerization - Unique Polyolefin Copolymers, Alloys and Blends Made Directly in the Reactor", *Makromol. Chem., Macromol. Symp*, v. 63, n. 19-54.
- [35] ABOUD, M.; DENIFL, P.; REICHERT, K.-H.; 2005, "Advantages of an Emulsion-Produced Ziegler-Natta Catalyst Over a Conventional Ziegler-Natta Catalyst", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 12, p. 1220-1226.
- [36] KIPARISSIDES, C.; 1996, "Polymerization Reaction Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 10, p. 1637-1659.
- [37] DOWDING, P. J.; VICENT, B.; 2000, "Suspension polymerization to Form Polymer Beads", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 161, p. 259-269.
- [38] 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.
- [39] LIEBERMAN, R. B.; LENOIR, R. T.; "Manufacturing", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing*,

- Applications*, Edward P. Moore (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 287-302, 1996.
- [40] MATOS, V.; MATTOS NETO, A. G.; 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.
- [41] OLIVEIRA, A. G.; MUNIZ, P. C.; MELO, P. A.; PINTO, J. C.; 2003, "Steady-State Behavior of Slurry and Bulk Propylene Polymerization", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 155-176.
- [42] SAMSON, J. J. C.; WEICKERT, G.; HEERZE, A. E.; WESTERTERP, K. R.; 1998, "Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Catalyst", *AIChE Journal*, v. 44, n. 6, p. 1424-1437.
- [43] 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.
- [44] KHARE, N. P.; LUCAS, B.; SEAVEY, K. C.; LIU, Y. A.; SIROHI, A.; RAMANATHAN, S.; LINGARD, S.; SONG, Y.; CHEN, C.-C.; 2004, "Steady-State and Dynamic Modeling of Gas-Phase Polypropylene Processes Using Stirred-Bed Reactors", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 884-900.
- [45] KIASHEMASHAKI, A.; MOSTOUFI, N.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; POURMAHDIAN, S.; 2004, "Reactor Modeling of Gas-Phase Polymerization of Ethylene", *Chemical Engineering & Technology*, v. 27, n. 11, p. 1227-1232.
- [46] VOGL, O.; 1999, "Polypropylene: An Introduction", *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, v. A36, n. 11, p. 1547-1559.

- [47] SILVA, F. M.; 2002, *Modelagem e Controle da Composição em Sistema de Polimerização em Suspensão*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [48] JOHNSON, A. F.; "Uses and Applications of Polymers", In: *Polymer Reactor Engineering*, C. Mcgreavy (Ed.), New York, VCH Publishers, p. 1-44, 1994.
- [49] DEL DUCA, D.; MOORE JR, E. P.; "End-Use Properties", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Edward P. Moore Jr. (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 237-254, 1996.
- [50] BILLMEYER, F. W.; *Textbook of Polymer Science*, New York, John Wiley & Sons, 1984.
- [51] FINEMAM, M.; ROSS, S. D.; 1950, "Linear Methods for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization", *Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 259-265.
- [52] SACCHI, M. C.; SHAN, C. J.; FORLINI, F.; TRITTO, I.; LOCATELLI, P.; 1993, "Effect of Internal and External Lewis-Bases on Propene/1-Butene Copolymerization with MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, v. 14, n. 4, p. 231-238.
- [53] NATTA, G.; MAZZANTI, G.; SARTORI, G.; VALVASSORI, A.; BARBAGAL, A.; 1961, "Kinetics of Ethylene-Propylene Copolymerization", *Journal of Polymer Science*, v. 51, n. 156, p. 429-454.
- [54] IVANCHEV, S. S.; BAULIN, A. A.; RODIONOV, A. G.; 1980, "Promotion by Supports of the Reactivity of Propagating Species of Ziegler Supported Catalytic-Systems for the Polymerization and Copolymerization of Olefins", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 18, n. 7, p. 2045-2050.
- [55] KISSIN, Y. V.; BEACH, D. L.; 1983, "A Kinetic Method of Reactivity Ratio Measurement in Olefin Co-Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts",

- Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 21, n. 4, p. 1065-1074.
- [56] COOVER, H. W., MCCONNEL, R. L., JOYNER, F. B., SLONAKER, D. F., COMBS, R. L.; 1966, "Costereosymmetric Alpha-Olefin Copolymers", *Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry*, v. 4, n. 10PA, p. 2563-2582.
- [57] LAPUTTE, R.; GUYOT, A.; 1969, "Sur les Systèmes Catalytiques $TiCl_4-AlR_3$. II. Etude Cinétique de la Copolymérisation Propylène-Butène-1", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 129, p. 234-249.
- [58] KITILSEN, P.; MCKENNA, T. F.; 2001, "Study of the Kinetics, Mass Transfer, and Particle Morphology in the Production of High-Impact Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 5, p. 1047-1060.
- [59] LOCATELLI, P.; SACCHI, M. C.; TRITTO, I.; ZANNONI, G.; 1988, "Propene 1-Butene Copolymerization with a Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst - Inhomogeneity of Isotactic Active-Sites", *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, v. 9, n. 8, p. 575-580.
- [60] KAKUGO, M.; MIYATAKE, T.; MIZUNUMA, K.; KAWAI, Y.; 1988, "Characteristics of Ethylene-Propylene and Propylene-1-Butene Copolymerization over $TiCl_3.1/3AlCl_3-Al(C_2H_5)_2Cl$ ", *Macromolecules*, v. 21, n. 8, p. 2309-2313.
- [61] SACCHI, M. C.; FAN, Z. Q.; FORLINI, F.; TRITTO, I.; LOCATELLI, P.; 1994, "Use of Different Alkoxysilanes as External Donors in $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts to Obtain Propene / 1-Butene Copolymers with Different Microstructure", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 195, n. 8, p. 2805-2816.
- [62] XU, J.; FENG, L.; YANG, S.; YANG, Y.; KONG, X.; 1997, "Influence of Electron Donors on the Tacticity and the Composition Distribution of Propylene-Butene Copolymers Produced by Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Macromolecules*, v. 30, n. 25, p. 7655-7660.

- [63] ABIRU, T.; MIZUNO, A.; WEIGAND, F.; 1998, "Microstructural Characterization of Propylene-Butene-1 Copolymer Using Temperature Rising Elution Fractionation", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, n. 9, p. 1493-1501.
- [64] COLLINA, G.; NORISTI, L.; STEWART, C. A.; 1995, "Propene-co-Butene Random Copolymers Synthesized with Superactive Ziegler-Natta Catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 99, n. 3, p. 161-165.
- [65] MAREGA, C.; MARIGO, A.; SAINI, R.; FERRARI, P.; 2001, "The Influence of Thermal Treatment and Processing on the Structure and Morphology of Poly(propylene-ran-1-butene) Copolymers", *Polymer International*, v. 50, n. 4, p. 442-448.
- [66] BRANDUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; *Polymer Handbook*, New York, John Wiley & Sons, 1999.
- [67] MEISEL, I.; MÜLHAUPT, R.; 2003, "The 60th Anniversary of the First Polymer Journal - ("Die Makromolekulare Chemie"): Moving to New Horizons", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n. 2, p. 199-206.
- [68] OERTEL, G. C.; "Applications", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, E. P. Moore Jr. (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 349-379, 1996.
- [69] MARK, F. G.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; *Encyclopedia of Polymer Science Technology*, New York, John Wiley & Sons, v. 12, Cap. 16., 1987.
- [70] FONTES, C.; MENDES, M. J.; 2001, "Modeling and Simulation of an Industrial Slurry Reactor for Ethylene Polymerization", *Latin American Applied Research*, v. 31, n. 4, p. 345-352.
- [71] MATTOS NETO, A. G.; PINTO, J. C.; 2001, "Steady-State Modeling of Slurry and Bulk Propylene Polymerizations", *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 4043-4057.

- [72] FLOYD, S.; HEISKANEN, T.; TAYLOR, T. W.; E., M. G.; RAY, W. H.; 1987, "Polymerization of olefins through heterogeneous Catalysis .VI. Effect of Particle Heat and Mass-Transfer on Polymerization Behavior and Polymer Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 1021-1065.
- [73] MCKENNA, T. F.; BARBOTIN, F.; SPITZ, R.; 1996, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. II. Experimental Investigation of Intraparticle Mass Transfer Resistance during the Polymerization of Ethylene in Slurry", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, p. 1835-1841.
- [74] KITILSEN, P.; SVENDSEN, H.; MCKENNA, T. F.; 2001, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. IV. Convection Effects in Gas Phase Processes", *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 3997-4005.
- [75] FLOYD, S.; CHOI, K. Y.; TAYLOR, T. W.; RAY, W. H.; 1986, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis .III. Polymer Particle Modeling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass-Transfer Effects", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, n. 1, p. 2935-2960.
- [76] MARTIN, C.; MCKENNA, T. F.; 2002, "Particle Morphology and Transport Phenomena in Olefin Polymerization", *Chemical Engineering Journal*, v. 87, n. 1, p. 89-99.
- [77] MCKENNA, T. F.; SPITZ, R.; COKLJAT, D.; 1999b, "Heat Transfer from Catalysts with Computational Fluid Dynamics", *AIChE Journal*, v. 45, n. 11, p. 2392-2410.
- [78] FLOYD, S.; CHOI, K. Y.; TAYLOR, T. W.; RAY, W. H.; 1986b, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis .IV. Modeling of Heat and Mass-Transfer Resistance in the Polymer Particle Boundary-Layer", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 2231-2265.
- [79] FLOYD, S.; HUTCHINSON, R. A.; RAY, W. H.; 1986c, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis .V. Gas-Liquid Mass-Transfer Limitations in Liquid Slurry Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, n. 6, p. 5451-5479.

- [80] DEBLING, J. A.; RAY, W. H.; 1995, "Heat and Mass Transfer Effects in Multistage Polymerization Processes: Impact Polypropylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 3466-3480.
- [81] KITTILSEN, P.; MCKENNA, T. F.; SVENDSEN, H.; JAKOBSEN, H. A.; FREDRIKSEN, S. B.; 2001b, "The Interaction between Mass Transfer Effects and Morphology in Heterogeneous Olefin Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 13, p. 4015-4028.
- [82] KOSEK, J.; GROF, Z.; NOVÁK, A.; STEPÁNEK, F.; MAREK, M.; 2001, "Dynamics of Particle Growth and Overheating in Gas-Phase Polymerization Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3951-3977.
- [83] LAURENCE, R. L.; CHIOVETA, M. G.; "Heat and Mass Transfer During Olefin Polymerization from the Gas Phase", In: *Polymer Reaction Engineering: Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties*, G Reichert (Ed.), Munich, Hansers Publishers, 1983.
- [84] MCKENNA, T. F.; DUPUY, J.; SPITZ, R.; 1995, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts - Differences Between Theory and Experiment in Olefin Polymerization (An Introduction)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, n. 3, p. 371-384.
- [85] MCKENNA, T. F.; DUPUY, J.; SPITZ, R.; 1997, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. III. Modeling of Intraparticle Mass Transfer Resistance", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, n. 315-322.
- [86] MCKENNA, T.; MATTIOLI, V.; 2001, "Progress in Describing Particle Growth for Polyolefins: A Look at Particle Morphology", *Macromolecular Symposia*, v. 173, p. 149-162.
- [87] 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.

- [88] VEERA, U. P.; WEICKERT, G.; AGARWAL, U. S.; 2002, "Modeling Monomer Transport by Convection during Olefin Polymerization", *AIChE Journal*, v. 48, n. 5, p. 1062-1070.
- [89] VEERA, U. P.; 2003, "Mass Transport Models for a Single Particle in Gas-Phase Propylene Polymerisation", *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 1765-1775.
- [90] YIAGOPOULOS, A.; YIANNOULAKIS, H.; DIMOS, V.; KIPARISSIDES, C.; 2001, "Heat and Mass Transfer phenomena During the Early Growth of a Catalyst Particle in Gas-Phase Polymerization: The Effect of Prepolymerization Temperature and Time", *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3979-3995.
- [91] MCKENNA, T. F.; COKLJAT, D.; WILD, P.; 1998, "CFD Modeling of Heat Transfer during Gas Phase Olefin Polymerisation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, p. S285-S292.
- [92] MCKENNA, T. F.; COKLJAT, D.; SPITZ, R.; SCHWEICH, D.; 1999a, "Modeling of Heat and Mass Transfer during the Polymerisation of Olefins on Heterogeneous Ziegler Catalysts", *Catalysis Today*, v. 48, p. 101-108.
- [93] NATTA, G.; PASQUON, I.; 1959, "The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of Alpha-Olefins", *Advances in Catalysis*, v. 11, p. 1-66.
- [94] CECCHIN, G.; MARCHETTI, E.; BARUZZI, G.; 2001, "On the Mechanism of Polypropene Growth over $MgCl_2/TiCl_4$ Catalyst System", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 10, p. 1987-1994.
- [95] ESTENOZ, D. A.; CHIOVETTA, M. G.; 2001, "Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Process Representation Scheme and Mathematical Model", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 2, p. 285-311.
- [96] FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1987, "Catalyst Fragmentation during Propylene Polymerization II. Microparticle Diffusion and Reaction Effects", *Polymer Engineering and Science*, v. 27, n. 19, p. 1448-1460.

- [97] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2001a, "Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados Durante a Pré-Polimerização de Olefinas", *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium*, p. 1696-1699.
- [98] LEHMUS, P.; RIEGER, B.; 1999, "Nanoscale Polymerization Reactors for Polymer Fibers", *Science*, v. 285, n. 5436, p. 2081-2082.
- [99] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2003, "Polymerization of Liquid Propylene with a Fourth-Generation Ziegler–Natta Catalyst: Influence of Temperature, Hydrogen, Monomer Concentration, and Prepolymerization Method on Powder Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 9, p. 1421–1435.
- [100] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2001b, "Modeling of Olefin Pre-Polymerization", *Proceedings of ENPROMER*, v. 2, p. 919-924.
- [101] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2003, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 133-154.
- [102] ZHENG, X.; SMIT, M.; CHADWICK, J. C.; LOOS, J.; 2005, "Fragmentation Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization", *Macromolecules*, v. 38, n. 11, p. 4673-4678.

MODELAGEM DA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

3.1. ASPECTOS DA MODELAGEM DE POLIMERIZAÇÕES DE OLEFINAS

Grande parte dos esforços relacionados à modelagem de polimerizações de olefinas com catalisadores suportados está associada a 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 forma, governam o processo de polimerização. Segundo McKENNA e SOARES ^[1], os modelos que descrevem as polimerizações heterogêneas podem ser classificados em duas categorias: modelos de propriedades do polímero e modelos de morfologia de partícula.

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. Os modelos propostos por SCHMEAL e STREET ^[2], SINGH e MERRILL ^[3] e NAGEL *et al.* ^[4] podem ser considerados pioneiros. Como característica principal, estes modelos geralmente admitem fragmentação instantânea da partícula de catalisador. Durante mais de duas décadas, a descrição das largas distribuições de pesos moleculares 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 pesos moleculares, não sendo incomum haver polímeros com índices de polidispersão na faixa de 4-30.

Duas vertentes surgiram na tentativa de explicar os valores elevados do índice de polidispersão. A primeira hipótese atribuía a larga distribuição de peso molecular à multiplicidade de sítios ativos presentes no catalisador, cada um caracterizado por um conjunto característico de constantes cinéticas. Em tese, sítios com diferentes atividades

são capazes de produzir cadeias poliméricas de diferentes tamanhos, conduzindo a uma larga distribuição de pesos moleculares.^[5, 6] A segunda hipótese sugeria que a distribuição de peso molecular era determinada essencialmente pela restrição à difusão de monômero em direção aos centros ativos do catalisador, considerados de forma simplificada como essencialmente iguais. Neste caso, admitindo que os sítios ativos estão uniformemente distribuídos nas partículas, variações na concentração local de monômero pode conduzir a diferentes taxas de crescimento e terminação da cadeia polimérica. Portanto, na presença de limitações de transferência de massa, mesmo quando todos os sítios são quimicamente idênticos, cadeias poliméricas de diferentes tamanhos podem ser produzidas.^[4] Inúmeros estudos foram realizados sobre os efeitos das restrições à transferência de massa e calor sobre a distribuição de peso molecular dos polímeros produzidos com catalisadores Ziegler-Natta. Além dos trabalhos citados anteriormente, destacam-se ainda os trabalhos desenvolvidos por LAURENCE e CHIOVETTA ^[7], FLOYD *et al.* ^[8-12], DEBLING e RAY ^[13], McKENNA *et al.* ^[14-19], KOSEK *et al.* ^[20], KITTILSEN *et al.* ^[21, 22], McKENNA e MATTIOLI ^[23].

Modelos mais sofisticados, denominados de modelos híbridos^[24], incluem aspectos mecanísticos dos modelos físicos (baseados em restrições à transferência de calor e massa intra e interpartícula) e dos modelos químicos (baseados na multiplicidade de sítios ativos). Apesar da importância das restrições à transferência de calor e massa durante as polimerizações, principalmente quando conduzidas com catalisadores de elevada atividade, acredita-se atualmente que a multiplicidade dos sítios catalíticos exerce o efeito preponderante sobre as distribuições de peso molecular e composição do polímero, enquanto que em alguns casos restrições à difusão de monômero podem exercer um efeito secundário sobre essas propriedades.

Os modelos de morfologia da partícula são mais recentes e buscam primordialmente descrever o mecanismo de fragmentação da partícula de catalisador, levando em consideração fatores como a fração e a distribuição de poros do catalisador, o crescimento e morfologia da partícula polimérica. Outro aspecto importante é que a fragmentação pode ocorrer em frações de segundos, no estágio inicial da polimerização, provavelmente influenciada por resistências à transferência de massa e calor.^[1] O controle sobre a morfologia e a porosidade da partícula polimérica é bastante desejado na maioria dos processos industriais. Contudo, o crescimento uniforme das partículas de

polímero e a fragmentação controlada do catalisador só são alcançados quando a polimerização é conduzida sob condições apropriadas. Com a tentativa de entender como a morfologia da partícula polimérica é afetada pelas condições de polimerização, inúmeros trabalhos teóricos e/ou experimentais foram desenvolvidos, destacando-se os trabalhos de FERRERO e CHIOVETTA [25-28], FERRERO *et al.* [29, 30], COSTA *et al.* [31], COUTINHO *et al.* [32], BONINI *et al.* [33], ESTENOZ e CHIOVETTA [34-36], SUN *et al.* [37], AGARWAL [38], WEICKERT *et al.* [39], WU *et al.* [40], AGARWAL e LEMSTRA [41], DEBLING e RAY [42], CECCHIN *et al.* [43], OLESKO *et al.* [44], ZHAO *et al.* [45, 46], McKENNA e MATTIOLI [23], NAIK e RAY [47], MERQUIOR *et al.* [48-51], KITTILSEN *et al.* [21, 22, 52], MARTIN e McKENNA [53], ZÖLLNER e REICHERT [54], KNOKE *et al.* [55, 56], GROF *et al.* [57-59], PATER *et al.* [60-64], McKENNA *et al.* [65], PIMPLAPURE e WEICKERT [66], ZHENG *et al.* [67] e CHIOVETTA e ESTENOZ [68].

Por muito tempo os modelos empregados para polimerização de olefinas contemplavam apenas os mecanismos de difusão e reação química. Desta forma, o transporte de massa de reagentes nos poros das partículas catalíticas era descrito exclusivamente pelo movimento difusivo. Admitia-se então que a partícula polimérica em crescimento poderia ser tratada como um microrreator, onde todo o calor gerado pela reação química era removido através da camada externa da partícula. De acordo com McKENNA *et al.* [14], WEICKERT *et al.* [39], KITTILSEN *et al.* [22] e MERQUIOR *et al.* [50, 51], modelos difusivos não são capazes de descrever polimerizações conduzidas com catalisadores de elevada atividade. Tais modelos geralmente prevêm superaquecimento em reações conduzidas em fase gasosa e considerável resistência à transferência de massa em reações conduzidas em fase líquida. Atualmente existe um consenso de que as previsões insatisfatórias geralmente obtidas com estes modelos ocorrem principalmente porque é desprezada a contribuição convectiva nas equações de transporte de massa e energia.

As propriedades finais da resina polimérica em formação não dependem exclusivamente da arquitetura molecular do polímero (por exemplo, distribuições de tamanho de cadeia e composição, peso moleculares, etc), mas também da morfologia da partícula polimérica (por exemplo, distribuição de poros, fases poliméricas, densidade da partícula, etc).^[57] Além disso, as propriedades dos polímeros também são afetadas pelas condições operacionais do reator; em particular, a morfologia do material

polimérico é influenciada pela estrutura morfológica do catalisador empregado na polimerização. De acordo com McKENNA e SOARES ^[1], a morfologia da partícula polimérica é uma função complexa da morfologia da matriz original (suporte / catalisador), friabilidade do suporte, mecanismo de fixação dos sítios ativos sobre o suporte, propriedades físicas do polímero e condições de polimerização.


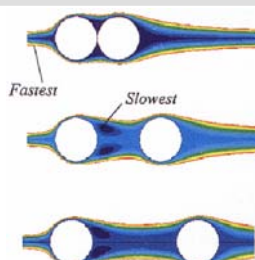
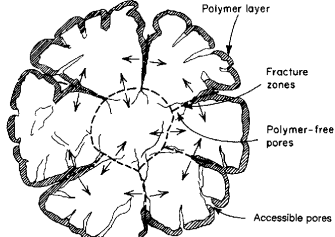
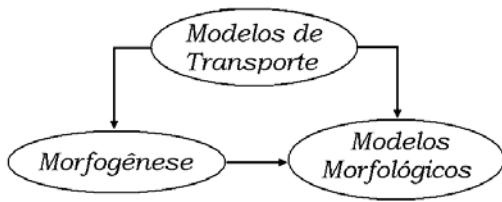
Modelos mais completos consideram que o transporte de monômero através dos poros do catalisador ocorre por difusão e convecção. O mecanismo de convecção resulta do gradiente de pressão criado pelo consumo de monômero nos sítios catalíticos (podendo ocorrer numa taxa de 10^4 - 10^5 moléculas de monômero por sítio por segundo) e pela significativa diferença de densidades existente entre o monômero e o polímero. Segundo WEICKERT *et al.* ^[39], o transporte de massa pode ser considerado essencialmente convectivo, pois acaba sendo favorecido pela macroporosidade no interior da partícula de polímero em crescimento.

Outra questão relevante diz respeito ao efeito da convecção sobre a concentração de reagentes nos sítios ativos. McKENNA e MATTIOLI ^[23] e KITTILSEN *et al.* ^[22] sugeriram que comonômeros como propeno, buteno, hexeno e octeno afetam de duas formas o sistema de polimerização: primeiro, reduzindo a densidade real do polietileno, por introduzirem imperfeições na cadeia polimérica; segundo, aumentando de forma significativa a taxa de polimerização no sistema (Ziegler-Natta), causando aumento de 5-40 vezes das taxas de polimerização em relação à homopolimerização do eteno. Ainda, segundo os autores, é importante também considerar a presença de inertes, já que concentrações significativas de inerte pode reduzir as taxas de polimerização por causa da diluição da concentração das espécies reagentes no interior da partícula.

De acordo com KITTILSEN *et al.* ^[22], a importância do transporte convectivo depende da concentração da espécie monomérica no fluido, do tamanho da partícula de catalisador e da atividade intrínseca do catalisador. O transporte convectivo é mais importante quando as concentrações de monômero são elevadas e é insignificante em sistemas muito diluídos, onde a concentração da espécie reativa é baixa. Quando o efeito convectivo é preponderante, as espécies menos reativas ou inertes podem acumular no interior da partícula de polímero / catalisador, causando redução das taxas de polimerização.

Atualmente boa parte dos estudos referentes à polimerização de olefinas têm como objetivo primordial a descrição detalhada da evolução dinâmica da morfologia da partícula como função das condições de polimerização, do suporte e do catalisador. A Tabela 3.1 ilustra alguns dos fenômenos, que devem ser considerados durante a modelagem de uma polimerização de olefinas conduzidas com catalisadores heterogêneos (por exemplo, Ziegler-Natta e Philips).^[69] A análise dos possíveis fenômenos mostra que os transportes de massa e calor são extremamente importantes e influenciam decisivamente a estrutura morfológica da partícula polimérica, aparecendo com igual importância em todas as fases dos processos de polimerização.

Tabela 3.1 – Fenômenos que Ocorrem durante a Polimerização de Olefinas

<p>GROF et al. ^[57]</p> 	<p>Morfogênese</p> <p><i>Primeiro contato do monômero com os sítios ativos, caracterizando o processo de pré-fragmentação.</i></p> <p><i>Desenvolvimento de ruptura do suporte catalítico, devido à formação de polímero na partícula, caracterizando o processo de fragmentação.</i></p> <p><i>Formação e aglomeração de fragmentos ativos dentro dos poros da partícula e começo do desenvolvimento das partículas poliméricas, caracterizando o processo de pós-fragmentação.</i></p>
<p>Modelos de Transporte</p> <p><i>Transporte das espécies do meio reacional para dentro da partícula através da camada de polímero ao redor da partícula de catalisador via convecção, difusão, sorção, condensação capilar, etc.</i></p> <p><i>Transporte de calor do interior da partícula para o meio reacional via condução e convecção na superfície da partícula.</i></p>	<p>McKENNA et al. ^[18, 19]</p> 
<p>ESTENOZ e CHIOVETTA ^[34]</p> 	<p>Modelos Morfológicos</p> <p><i>Desenvolvimento da morfologia ou da estrutura primária como morfologia mutigranular, casca-núcleo, fluxo polimérico, etc.</i></p> <p><i>Replicação da morfologia do catalisador durante a polimerização.</i></p>
	

3.2. MODELOS CLÁSSICOS APLICADOS À POLIMERIZAÇÕES CONDUZIDAS COM CATALISADOR HETEROGÊNEO

Existe um grande número de modelos físicos propostos na literatura, com o objetivo de representar o comportamento da polimerização de olefinas sobre as partículas de catalisadores. Esses modelos abordam principalmente os problemas de transferência de massa provenientes dos efeitos difusivos dos reagentes na partícula porosa de catalisador. Na maioria dos casos a modelagem de uma reação de polimerização de olefinas conduzida com catalisador sólido é considerada como um problema de transporte de massa com reação química. Desta forma, o balanço de massa das espécies reativas pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -(\nabla \cdot N_i) + \mathfrak{R}_i \quad (3.01)$$

onde C_i , N_i , \mathfrak{R}_i são a concentração molar, o fluxo molar e taxa de reação por unidade de volume do componente i , respectivamente.

Uma simples partícula polimérica pode ser considerada como um microrreator, onde ocorrem fenômenos físicos (como transferência de calor e massa) e químicos (como a formação dos sítios ativos e as reações de polimerização). Outros fenômenos podem ser considerados igualmente importantes, como a formação e morfologia da partícula e a cristalização do polímero.

3.2.1. MODELO DE CENTRO SÓLIDO

O modelo de centro sólido proposto inicialmente por SCHMEAL e STREET ^[2] é o mais simples dos modelos propostos para descrever a polimerização em partículas de catalisador. Este modelo admite que o polímero em crescimento se acumula sobre a superfície esférica do catalisador sólido e não poroso, cujos sítios ativos encontram-se depositados na superfície externa. O monômero dissolvido numa fase líquida difunde-se através da camada de polímero em crescimento até a superfície do catalisador, onde reage formando mais polímero. A taxa de formação de polímero é diretamente

proporcional à concentração de monômero na superfície da partícula. A cinética de polimerização depende da temperatura e da concentração de monômero na superfície do catalisador. A Figura 3.1 ilustra o mecanismo de polimerização adotado para modelo de centro sólido.

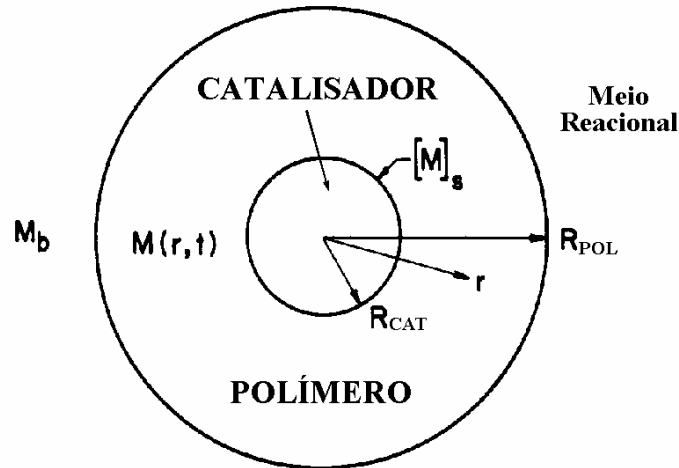


Figura 3.1 – Representação Esquemática para o Modelo de Centro Sólido^[4]

As equações que representam o mecanismo dinâmico de polimerização são essencialmente compostas pelas equações que fornecem a concentração de monômero na superfície da partícula.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad (3.02)$$

sujeita às seguintes condições de contorno

$$r = R_{CAT} : \quad A_C D_M \frac{\partial M}{\partial r} = \mathfrak{R}_\varphi \quad (3.03)$$

$$r = R_{POL} : \quad M = M_b \quad (3.04)$$

A primeira condição de contorno implica que na superfície do catalisador ($r = R_{CAT}$) o fluxo de monômero se iguala à taxa de polimerização, indicando que todo o monômero que difunde até a superfície catalítica é transformado em polímero. Pela segunda condição, na superfície externa da camada polimérica ($r = R_{POL}$), a concentração de monômero é igual à do meio reacional.

Este modelo pode ser aplicado a casos onde o catalisador não é friável. Contudo, esse modelo é extremamente limitado para descrever o comportamento de polimerizações conduzidas com catalisadores em que o processo de fragmentação é atuante. Pelo fato da polimerização ocorrer apenas na superfície externa do catalisador, este modelo não é capaz de prever as largas distribuições de pesos moleculares, típicas em polimerizações com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo. A concentração de monômero é constante na superfície do catalisador; portanto, todas as cadeias poliméricas são produzidas com as mesmas propriedades médias. Este modelo é capaz de prever largas distribuições de peso molecular apenas quando ocorrem mudanças significativas de concentração de monômero na superfície do catalisador. Além disso, este modelo vai contradiz evidências experimentais que mostram que os catalisadores utilizados em polimerizações de olefinas são porosos e sofrem fragmentação.^[1]

3.2.2. MODELO DE CENTRO POLIMÉRICO

Este modelo foi também proposto por SCHMEAL e STREET^[2] e adota a hipótese de quebra instantânea do catalisador; Os sítios catalíticos são então distribuídos uniformemente dentro de uma matriz polimérica de raio fixo, que se movem com velocidade infinitamente pequena. Baseado neste modelo, a partícula polimérica em formação pode ser representada por duas regiões distintas. Uma região central é constituída por uma matriz estática de sítios catalíticos e polímero, enquanto uma segunda região externa é composta pela camada de polímero em crescimento. A Figura 3.2 ilustra o mecanismo proposto para o modelo de centro polimérico.

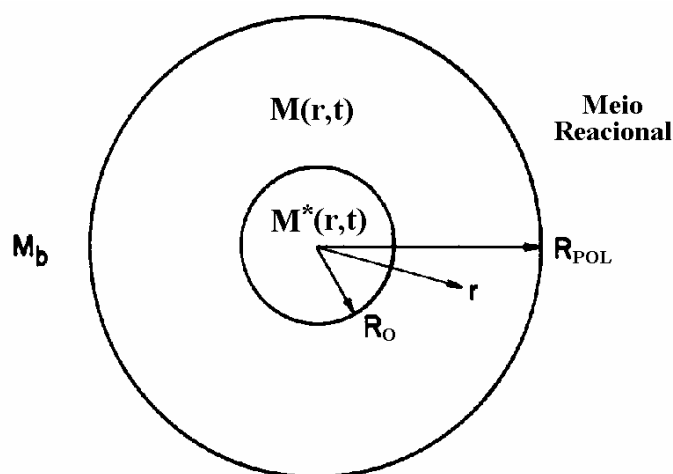


Figura 3.2 – Representação Esquemática para o Modelo de Centro Polimérico^[2]

Com base no esquema proposto e de acordo com a Figura 3.2, os balanços de massa de monômero podem ser escritos da seguinte forma:

$$\frac{\partial M^*}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M^*}{\partial r} \right) - \mathfrak{R}_\varphi \quad (3.05)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad (3.06)$$

sujeitas às seguintes condições de contorno

$$r = 0: \quad \frac{\partial M^*}{\partial r} = 0 \quad (3.07)$$

$$r = R_o: \quad M^* = M \quad (3.08)$$

$$\frac{\partial M^*}{\partial r} = \frac{\partial M}{\partial r}$$

$$r = R_{POL}: \quad M = M_b \quad (3.09)$$

Curiosamente, SINGH e MERRILL^[3] propuseram simultaneamente o modelo de sítio fixo, similar ao modelo de centro polimérico descrito acima.

Exceto pelo fato de existir uma matriz polimérica central, este modelo é similar ao de centro sólido, predizendo taxas de polimerização também similares. Entretanto, as distribuições de pesos moleculares preditas pelos dois modelos podem ser bastante diferentes.^[2] De acordo com SINGH e MERRILL^[3], embora o modelo de centro sólido (ou modelo de sítio fixo) não seja fisicamente representativo de qualquer estágio real da polimerização, pode ser útil como um caso limite e possivelmente pode dar boas indicações a respeito da evolução de algumas variáveis de reação.

3.2.3. MODELO DE FLUXO POLIMÉRICO ‡

De acordo com este modelo (proposto por SCHMEAL e STREET^[2]), os sítios ativos dispersos uniformemente na matriz polimérica movem-se juntamente com o polímero em crescimento, com velocidade consistente com a conservação de massa. Admite-se implicitamente que a partícula em crescimento não é porosa e que a matriz polímero /

catalisador existe como um meio pseudo-homogêneo. O monômero difunde-se radialmente em direção ao centro da partícula em crescimento. Considera-se ainda que o polímero incompressível formado durante a reação e os sítios ativos movem-se com velocidade u ; porém, os sítios são acumulados localmente por causa das diferentes velocidades de movimentação da matriz polimérica. O modelo pode ser representado de acordo com a Figura 3.3.

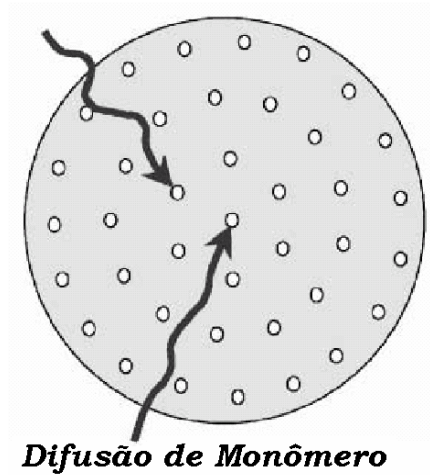


Figura 3.3 – Representação Esquemática para o Modelo de Fluxo Polimérico^[1]

Baseado nas considerações do modelo, as seguintes equações podem ser obtidas:

- Balanço para o monômero

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - \mathfrak{R}_\phi \quad (3.10)$$

- Balanço para o polímero

$$\rho_\phi \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (ur^2) - \mathfrak{R}_\phi = 0 \quad (3.11)$$

- Balanço para o sítio catalítico

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (uSr^2) \quad (3.12)$$

sujeita às seguintes condições de contorno

$$r = 0: \quad \frac{\partial M}{\partial r} = \frac{\partial S}{\partial r} = u = 0 \quad (3.13)$$

$$r = R_{POL}: \quad M = M_b \quad (3.14)$$

‡ SINGH e MERRILL^[3] propuseram um modelo idêntico, embora o tenham batizado de modelo de conservação e expansão de sítio.

De acordo com DEBLING e RAY ^[13], o uso do modelo de fluxo polimérico se restringe a sistemas onde o volume de poros da partícula polimérica pode ser desprezado. Se a polimerização for controlada pela difusão, os perfis radiais de concentração de monômero na partícula podem causar alargamento significativo da distribuição de pesos moleculares. Segundo McKENNA e SOARES ^[1], embora existam evidências experimentais de que o modelo de fluxo polimérico não seja capaz de descrever a morfologia das partículas de polímero produzidas com catalisadores suportados (por exemplo, Ziegler-Natta e Phillips). Esse modelo pode ser empregado em várias aplicações, sendo apenas necessário estimar devidamente os coeficientes de transferência de massa e calor. O modelo de fluxo polimérico pode ser considerado o modelo mais simples capaz de descrever de forma efetiva a evolução da polimerização em catalisadores suportados.

3.2.4. MODELO MULTIGRANULAR

O modelo multigranular pode ser considerado como o mais realista dentre os modelos freqüentemente aplicados à polimerização de olefinas em catalisadores suportados. Este modelo foi proposto inicialmente por NAGEL *et al.* ^[4], baseado no modelo estrutural proposto por YERMAKOV *et al.* ^[70] e em constatações experimentais de que partículas de $TiCl_3$ quebram rapidamente em inúmeros fragmentos pequenos, que ficam dispersos na matriz de polímero em crescimento. Como mostra a Figura 3.4 uma partícula polimérica é na verdade composta por várias pequenas partículas de polímero, alinhadas ao longo do raio da macropartícula e em contato mútuo.

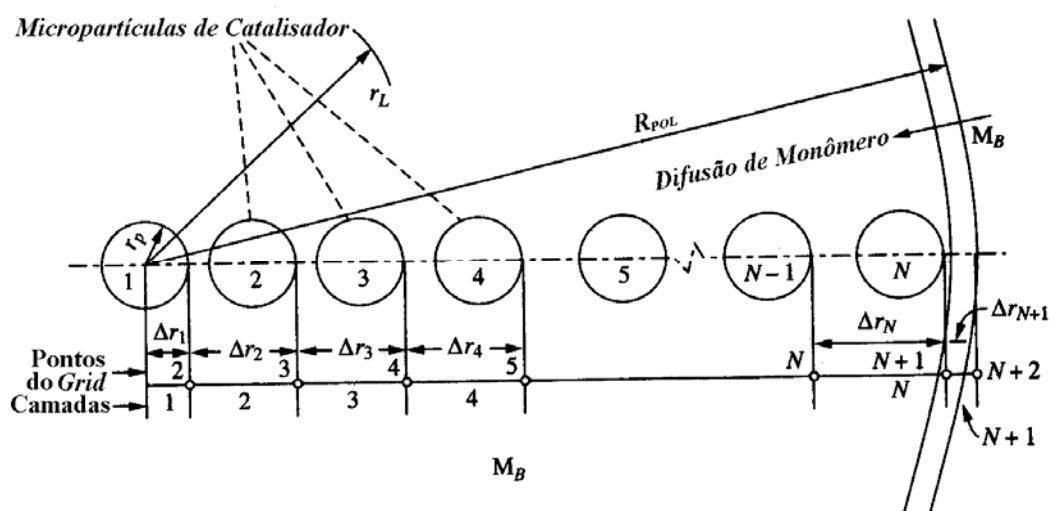


Figura 3.4 – Representação Esquemática para o Modelo Multigranular^[71]

Admite-se que as micropartículas originais são esféricas e que possuem o mesmo tamanho. Tanto o número de micropartículas radialmente distribuídas como o raio destas são parâmetros variáveis do modelo. Cada micropartícula, considerada como um microrreator, consiste de um fragmento da partícula de catalisador original, contendo os sítios ativos organizados sobre a superfície externa, circundado por cadeias de polímero morto e vivo. Considera-se ainda que existe macrodifusão nos interstícios entre as micropartículas e microdifusão dentro das micropartículas. Além disso, os coeficientes de difusão efetivos para as duas regiões não precisam ser iguais, sendo maiores na região intersticial.

O perfil radial de concentração de monômero para a macropartícula pode ser obtido das equações de balanço de massa apresentadas abaixo:

$$\frac{\partial M_L}{\partial t} = D_L \frac{1}{r_L^2} \frac{\partial}{\partial r_L} \left(r_L^2 \frac{\partial M_L}{\partial r_L} \right) - \mathfrak{R}_\phi^{Pol} \quad (3.15)$$

onde \mathfrak{R}_ϕ^{Pol} é a taxa total de consumo de monômero na macropartícula.

$$r_L = 0: \quad \frac{\partial M_L}{\partial r_L} = 0 \quad (3.16)$$

$$r_L = R_{POL}: \quad M_L = M_b \quad (3.17)$$

O modelo para micropartículas é similar ao desenvolvido para o modelo de centro sólido. Entretanto, cada micropartícula cresce independentemente, de acordo com a concentração local de monômero, como descrito na seguinte equação de balanço de massa.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_M \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad (3.18)$$

sujeita às seguintes condições de contorno

$$r = R_{CAT}: \quad A_C D_M \frac{\partial M}{\partial r} = \mathfrak{R}_\phi^{Cat} \quad (3.19)$$

$$r = R_{POL}: \quad M = M_L \quad (3.20)$$

onde $\mathfrak{R}_{\phi}^{Cat}$ é a taxa de consumo de monômero na superfície da micropartícula de catalisador.

A despeito da hipótese de que cada micropartícula encerra um fragmento de catalisador, evidências experimentais mostram que um microgrão pode conter um número significativo de fragmentos de catalisador, de forma que nestes casos o modelo multigranular pode não descrever bem a polimerização. Segundo McKENNA e MATTIOLI [23], a transição do modelo multigranular para modelos com estruturas mais complexas requer um trabalho significativo. A descrição da evolução exata da morfologia da partícula depende de inúmeras variáveis, como por exemplo, temperatura, composição do polímero, fases presentes no reator, taxa de produção do polímero e tipo de suporte.

3.2.5. OUTROS MODELOS

Os modelos multigranular e de fluxo polimérico podem ser considerados os mais importantes dentre aqueles já propostos para descrever polimerizações com catalisadores heterogêneos. Entretanto, o modelo multigranular é sustentado por inúmeras observações experimentais de que a partícula de catalisador de fato quebra em muitas partículas primárias. Várias propostas de melhoramento do modelo multigranular surgiram para tornar mais acurada a sua capacidade de predição. Algumas sugestões apontam simplesmente para aspectos numéricos da resolução do modelo. Neste caso o método numérico empregado aparece como novidade (por exemplo, nos trabalhos desenvolvidos por ZHAO *et al.* [45, 46] e VEERA *et al.* [72]). As novas abordagens relacionadas à descrição de fenômenos físicos durante a polimerização, sem dúvida, foram as mais importantes. Neste cenário, avaliar a importância da convecção sobre o comportamento dinâmico da polimerização parece ser uma necessidade natural das pesquisas na área de polimerização de olefinas.

De acordo com a nova abordagem, parte-se do pré-suposto de que ocorrem gradientes de pressão significativos nos poros da partícula polímero / catalisador, induzidos pela reação química e pelas diferenças de densidade existentes entre monômero e polímero. Como uma alternativa aos modelos onde os efeitos difusivos são

contabilizados através de lei de Fick, o modelo *Dusty Gas* tem sido bastante utilizado.^[20, 69, 73, 74] No modelo *Dusty Gas* as paredes dos poros são representadas como partículas organizadas de forma estacionária no espaço.^[75] O transporte difusivo é descrito pela equação da difusão de Stefan-Maxwell. O movimento convectivo pode ser descrito por uma equação de movimento, como por exemplo a Lei de Darcy ou a Lei de Poiseuille.^[76] O balanço de massa para o componente i , em coordenadas esféricas e admitindo simetria esférica para a partícula, pode ser representado como:

$$\frac{\varepsilon}{R_g T} \frac{\partial(x_i P)}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 N_i)}{\partial r} = -\mathfrak{R}_i \quad (3.21)$$

O fluxo molar de cada espécie i pode ser dado como:

$$\frac{P}{R_g T} \frac{\partial x_i}{\partial r} + \frac{x_i}{R_g T} \left(1 + \frac{B_o P}{\mu D_{i,k}^{eff}} \right) \frac{\partial P}{\partial r} = -\frac{N_i}{D_{i,k}^{eff}} + \sum_{j \neq i} \frac{x_i N_j - x_j N_i}{D_{ij}^{eff}} \quad (3.22)$$

onde $D_{i,k}^{eff}$ é o coeficiente de difusão de Knudsen do componente i , D_{ij}^{eff} é o coeficiente de difusão binária para os componentes i e j , B_o é o parâmetro de permeabilidade de Darcy, μ é a viscosidade dinâmica do gás, P é a pressão, x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j nos poros.

Quando o gradiente de pressão contribui para o transporte total dentro dos poros do catalisador, é possível adicionar a Equação de Darcy ao transporte difusional, resultando no modelo de Fick estendido.^[73] Este modelo, baseado numa adição linear dos efeitos convectivos e difusivos, foi recentemente batizado por VEERA^[69] como modelo de advecção-dispersão e por VEERA *et al.*^[74] como modelo a duas fases. O balanço de massa para o componente i pode ser expresso como:

$$\frac{\varepsilon}{R_g T} \frac{\partial(x_i P)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{1}{R_g T} \left[D_i^{eff} \frac{\partial(x_i P)}{\partial r} + \frac{1}{\mu} B_o(x_i P) \frac{\partial P}{\partial r} \right] \right\} - \mathfrak{R}_i \quad (3.23)$$

Estes modelos são comumente utilizados para descrever polimerizações em fase-gasosa, embora o modelo de Fick estendido possa ser aplicado a polimerizações em fase líquida.^[20] De acordo com VEERA^[69] o modelo *Dusty Gas* fornece uma descrição tanto qualitativa como quantitativa superior ao modelo de Fick estendido.

3.3. MODELOS APLICADOS À FRAGMENTAÇÃO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO

Tipicamente os catalisadores utilizados para produção de poliolefinas são macropartículas porosas com diâmetro na faixa de 5-100 μm , contendo inúmeras micropartículas (fragmentos de catalisador) com diâmetros na faixa de $10-5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$. A estrutura da partícula de catalisador varia com o tipo do material usado como suporte. Em polimerização de olefinas em meio heterogêneo, os catalisadores de cromo suportados em sílica, os de titânio suportados em cloreto de magnésio e mais recentemente os metalocênicos suportados em sílica são a base para a maioria dos processos industriais. A partícula inicial do suporte / catalisador fragmenta em cristalitos com dimensões que diferem das dimensões originais em várias ordens de magnitude, devido a forças exercidas pela cadeia polimérica em crescimento. O processo de fragmentação depende, sobretudo, das características mecânicas e das propriedades estruturais do suporte / catalisador e das condições de polimerização.^[30, 36]

Apesar de ocorrer no estágio inicial da reação de polimerização, a fragmentação de catalisadores heterogêneos exerce grande influência sobre o comportamento da polimerização. Somente se a fragmentação ocorre de forma controlada, é possível obter partículas poliméricas com características morfológicas adequadas e com alta produtividade. Se a fragmentação é insatisfatória ou inadequada, uma quantidade significativa de finos pode ser obtida, resultando também em redução da produtividade.^[50, 51] Fragmentação não uniforme pode ocorrer se a fragmentação é extremamente rápida ou se os sítios ativos não estão uniformemente distribuídos sobre a superfície do catalisador. Isto pode induzir o aparecimento de pontos quentes, especialmente em polimerizações em fase gasosa, e causar a aglomeração e amolecimento das partículas poliméricas.^[1]

Segundo MERQUIOR *et al.* ^[50], apesar da importância, o mecanismo de fragmentação ainda não foi descrito apropriadamente, principalmente porque estudos experimentais de fragmentação de catalisador são extremamente difíceis de serem conduzidos, uma vez que o fenômeno de fragmentação ocorre em escala submicroscópica e pode ocorrer em espaços de tempo reduzidíssimos. Os autores

sugerem ainda que os modelos (por exemplo, o modelo de fluxo polimérico, o modelo multigranular e suas variações) freqüentemente utilizados para simular os processos de polimerização de olefinas admitem a fragmentação homogênea e controlada da partícula de catalisador desde o início da polimerização. Conseqüentemente, estes modelos não podem ser utilizados para descrever os estágios iniciais das polimerizações de olefinas em meio heterogêneo e nem tampouco para análise e projeto de pré-polimerizações.

A estrutura do catalisador está intimamente ligada ao tipo do material usado como suporte, o que origina diferentes padrões de fragmentações. Tomando como base catalisadores suportados em $MgCl_2$ e SiO_2 , cujos padrões de fragmentação são bastante distintos, sugere-se que partículas de $Ti / MgCl_2$ devam ser representadas por um complexo aglomerado de pequenos cristalitos, enquanto que partículas de $Cr / sílica$ devem ser representadas por uma rede de poros ramificados.^[29] De acordo com KITTILSEN *et al.*^[52], estas diferenças, acopladas com as diferentes naturezas químicas de cada suporte, determinam os diferentes comportamentos em relação à fragmentação nos estágios iniciais da polimerização (ver Figura 3.5). Acredita-se que partículas de catalisadores suportados em $MgCl_2$ apresentem fragmentação bastante uniforme devido à quebra de ligações relativamente fracas entre os cristalitos, formando uma aglomeração de pequenas partículas de polímero que contêm pequenos fragmentos de catalisador dentro delas. Esta representação morfológica da partícula serviu de base teórica para concepção do modelo multigranular, cuja suposição mais importante é a de considerar que a fragmentação é completa e instantânea. Este tipo de suposição é válida para determinadas condições operacionais ou no caso de processos que utilizam partículas de catalisador/polímero pré-polimerizadas. Entretanto, para catalisadores suportados em SiO_2 , o modelo multigranular não é capaz de simular bem o processo de polimerização, já que diferentes características estruturais podem conduzir a diferentes padrões de ruptura.

A primeira abordagem da fragmentação de catalisador através de modelo matemático surgiu no trabalho pioneiro de LAURENCE e CHIOVETTA^[7]. A estrutura multigranular foi utilizada para descrever a partícula inicial de catalisador, com a hipótese adicional de que a fragmentação ocorre camada a camada, da superfície para o centro da partícula. Foi definido um fator de crescimento crítico como medida de acúmulo de polímero, para determinar o ponto de ruptura da partícula de catalisador.

Como extensão deste trabalho, FERRERO e CHIOVETTA ^[25-28] estudaram o efeito da morfologia do catalisador sobre o mecanismo de fragmentação em polimerizações conduzidas em processos em massa e em fase gasosa. Este modelo foi utilizado posteriormente com pequenas modificações para descrever a fragmentação de catalisadores metalocênicos suportados em sílica, em trabalhos desenvolvidos por BONINI *et al.* ^[33] e ESTENOZ e CHIOVETTA ^[36].

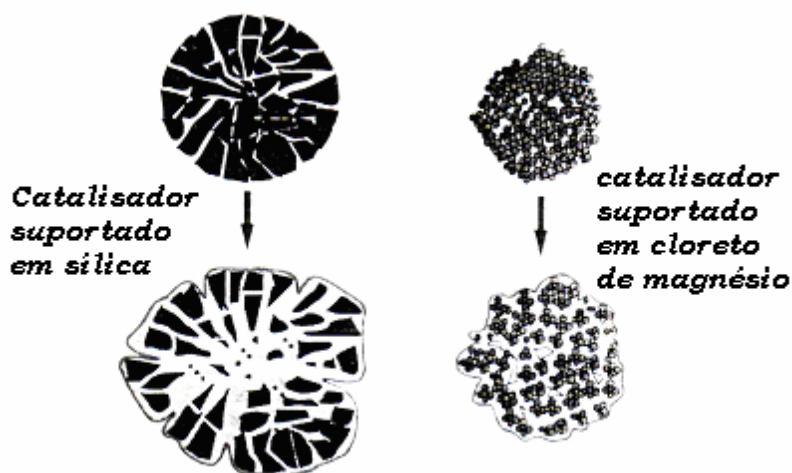


Figura 3.5 – Mecanismos de Fragmentação para Catalisadores Suportados em Sílica e em Cloreto de Magnésio.^[29]

ESTENOZ e CHIOVETTA ^[34, 35] realizaram um estudo de fragmentação em polimerizações conduzidas com catalisadores suportados em sílica. Estes estudos podem ser considerados os mais realistas dentre aqueles desenvolvidos por CHIOVETTA e co-autores. A principal característica do modelo empregado é a sua natureza estrutural, onde a caracterização do catalisador e os dados morfológicos são utilizados para criar um esquema físico que não requer a necessidade de supor uma geometria para a partícula. Desta forma, mudanças na morfologia durante a etapa inicial de fragmentação foram estudadas em termos da área específica da partícula e do volume de poros. O interessante é que a abordagem proposta por ESTENOZ e CHIOVETTA ^[34, 35] é genérica o bastante para que possa ser utilizada para prever a fragmentação de outros sistemas apenas com dados de porosimetria.^[52]

A despeito das contribuições dos trabalhos desenvolvidos por CHIOVETTA e co-autores para o entendimento do mecanismo de fragmentação, suas abordagens não permitem, através do mecanismo de fragmentação, relacionar a morfologia da partícula

com as propriedades do polímero, a taxa de reação e as condições operacionais.^[52] Além disso, estes modelos admitem que a partícula de catalisador / polímero em crescimento permanece intacta após a fragmentação; conseqüentemente, a morfologia do polímero não pode ser predita, exceto quando a prepolimerização é conduzida em condições reacionais amenas.^[50] De acordo com McKENNA e SOARES ^[1], um modelo de fragmentação e crescimento da partícula deve ser uma função do balanço entre a pressão criada pela produção de polímero no sítio ativo e a resistência oferecida pela matriz do material polimérico. Além disso, um modelo detalhado da morfologia da partícula deve ser capaz de quantificar o estado do polímero (cristalino *vs* amorfo; sólido *vs* fundido), a taxa de formação das cadeias poliméricas e a taxa de cristalização.

Recentemente, ALEXIADIS *et al.* ^[77] propuseram uma estratégia para descrever a fragmentação de catalisadores metallocênicos suportados em sílica, derivada diretamente do modelo utilizado por BONINI *et al.* ^[33]. De acordo com a representação proposta por ALEXIADIS *et al.* ^[77], as partículas são consideradas esféricas e a fragmentação ocorre em camadas, da superfície para o centro da partícula. Além disso, os fragmentos gerados durante o processo de fragmentação são considerados esféricos, como no modelo multigranular. O início da fragmentação é determinado com o auxílio de um fator de crescimento de partícula (φ). De acordo com os autores, quando uma camada de polímero em crescimento na superfície das micropartículas conduz a um valor de φ superior a um valor crítico predefinido ($\varphi > \varphi_c$), admite-se que a partícula fragmenta localmente. Então, a parte fragmentada da partícula fica livre para expandir, dependendo de um fator de expansão local, definido como:

$$f_{\text{exp}}(r_1) = \frac{\varphi^3}{1 - \varepsilon} \quad (3.24)$$

onde ε representa a porosidade da macropartícula.

A estratégia proposta por ALEXIADIS *et al.* ^[77] não deve ser usada para fins de projeto, pois não existe garantia alguma de que partículas poliméricas sempre fragmentem localmente, quando sujeitas a condições de polimerização normalmente adotadas em processos industriais. Além disso, não está claro qual o significado físico

de φ_c nem tampouco como este fator depende das propriedades do suporte catalítico, do polímero em crescimento e das condições de reação.

AGARWAL ^[38] e AGARWAL e LEMSTRA ^[41] estudaram de que forma efeitos viscosos e viscoelásticos do polímero depositado sobre os sítios catalíticos afetam a taxa de reação. Parte-se do princípio de que o polímero depositado oferece resistência difusional ao transporte de monômero até a superfície dos fragmentos de catalisador. À medida que o polímero é formado na superfície do catalisador, uma resistência à deposição de mais polímero é criada naturalmente, cuja consequência principal é a fratura do suporte catalítico. Durante a polimerização, a captação de monômero pelo polímero é acompanhada pelo seu inchamento. Isto requer que a massa polimérica na partícula deforme. A velocidade com que a partícula se deforma, sob esta pressão de inchamento termodinâmica, depende sobretudo de propriedades como o módulo elástico e a viscosidade do polímero. Desta forma, a difusão de monômero pode estar fortemente acoplada com a resposta mecânica do polímero, cuja taxa de absorção deve ser compatível com a taxa de inchamento controlada pela deformação da camada de polímero. A força motriz deste processo é a pressão osmótica causada pelas moléculas de monômero dissolvidas no polímero, cuja expressão é dada como:

$$P = \frac{1}{\Omega}(\mu_e - \mu) = \frac{kT}{\Omega \ln\left(\frac{\phi_e}{\phi}\right)} \quad (3.25)$$

onde μ é o potencial químico, μ_e é o potencial químico de equilíbrio local, ϕ é a fração volumétrica do monômero, ϕ_e é a fração volumétrica de monômero de equilíbrio local, Ω é volume molecular do monômero, k é constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. A fração volumétrica de monômero na micropartícula é dada em coordenadas esféricas na seguinte forma:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D(\phi) \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\Omega \phi}{kT} \frac{\partial P}{\partial r} \right) \right] \quad (3.26)$$

Os estudos desenvolvidos por AGARWAL ^[38] e AGARWAL e LEMSTRA ^[41] apesar de inovadores pelo fato de tentarem modelar deformações viscosas na

micropartícula encapsulada por polímero em crescimento, restringiram-se apenas a estudos de resistência à transferência de massa do monômero na micropartícula. Foi observado que a resistência viscosa incluída no modelo pode causar a diminuição do fluxo de monômero em direção aos sítios ativos. Também foi observado que um aumento da atividade do catalisador pode não conduzir a um aumento da produtividade, porque a resistência devida à deformação da matriz polimérica aumenta. Nestes trabalhos não foi considerado o processo de fragmentação da partícula nem a influência da taxa de reação sobre as tensões de aparecem dentro da partícula.^[1, 52]

KITTILSEN *et al.* ^[22] desenvolveram um modelo matemático que relaciona a taxa de reação ao acúmulo de tensões dentro da partícula polimérica. Denominado de *modelo de tensão* (trata da combinação do modelo multigranular com um modelo de deformação viscoelástica), procura ligar os fenômenos de transferência de massa e reação química às propriedades poliméricas e à morfologia da partícula. A fragmentação do catalisador e o crescimento da partícula polimérica produzem períodos de acúmulo e relaxamento de tensões elásticas. A formação de polímero causa a expansão do material e um aumento na tensão local até um limite (τ_{lim} , que depende da porosidade e da friabilidade do catalisador e das propriedades do polímero, como cristalinidade e peso molecular) no qual a partícula de polímero / catalisador sofre uma ruptura. Resultados do modelo mostram que elevada resistência à transferência de massa acarreta no aparecimento de tensões elevadas na partícula polimérica em crescimento, o que causa a sua ruptura. Além disso, reações extremamente rápidas também podem conduzir a um aumento rápido de tensões dentro da partícula. O modelo de tensão prevê que, para elevada atividade catalítica, a ruptura do catalisador pode ocorrer no centro da partícula, formando partículas ocas. Relacionando a atividade catalítica ao tamanho da partícula do catalisador, o modelo de tensão prevê que polimerizações conduzidas com partículas pequenas e com baixa atividade catalítica favorecem a formação de partículas sólidas; já aquelas conduzidas com partículas grandes e com alta atividade catalítica podem provocar rupturas e o aparecimento de buracos. O modelo de tensão considera que o processo de fragmentação ocorre de forma instantânea e completa, como no modelo multigranular, o que significa que as partículas são internamente homogêneas.

Recentemente KITTILSEN *et al.* ^[52] melhoraram e estenderam o modelo de tensão para o cálculo da fragmentação em partículas de polímero / catalisador em

crescimento, relacionando a magnitude e as taxas de geração de forças físicas com as características físicas do polímero e do suporte. Este trabalho trata essencialmente da fragmentação devida à produção de polímero nos poros do catalisador, que são considerados cilindros ideais e de tamanho uniforme (ver Figura 3.6). Segundo a representação do modelo, a partícula é dividida em duas fases: o suporte catalítico e o polímero em crescimento. Estas fases são consideradas pseudo-homogêneas e distribuídas ao longo da partícula. Admite-se ainda que o polímero se comporta como um material viscoelástico, enquanto o suporte apresenta comportamento puramente elástico. O modelo prediz que partículas mais porosas são obtidas quando as taxas de reações são muito elevadas, pois o aumento da taxa de reação resulta num menor tempo de relaxação da tensão. Conseqüentemente, a partícula fragmenta-se com reduzido grau de enchimento de polímero nos poros. O modelo também indica que polímeros com viscosidade elevada podem ser capazes de formar partículas pouco porosas. Adicionalmente, quando a partícula tem mais tempo para relaxar a tensão, antes da ruptura da estrutura, mais polímero pode ser produzido no mesmo volume de poros antes da fragmentação. Conseqüentemente, a porosidade da partícula polimérica é menor.

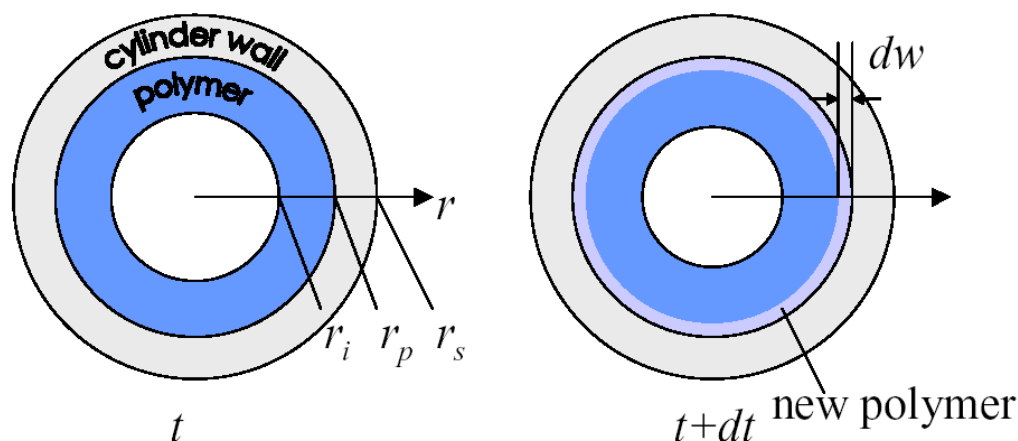


Figura 3.6 – Representação do Modelo Viscoelástico do Polímero em Crescimento sobre a Parede Interna do Cilindro.^[52]

O modelo viscoelástico proposto por KITTILSEN *et al.* ^[52] não deve ser encarado como um modelo de predição do mecanismo de fragmentação. De uma forma bastante otimista, pode ser considerado como um modelo local, que descreve o processo de fragmentação e a morfologia (porosidade) da partícula em uma porção bastante restrita da partícula de catalisador. Seria necessário integrar ao modelo as equações de transporte de massa e energia, bem como equações que representam o crescimento da

partícula polimérica, para aumentar a capacidade preditiva deste modelo. Segundo KITTILSEN e co-autores, é necessário que características físicas do catalisador, como a distribuição de tamanho e a forma dos poros, sejam extremamente bem caracterizadas para que o modelo possa ser melhorado e, desta forma, torne-se capaz de descrever o processo de fragmentação de maneira mais realista. Outro aspecto importante que talvez deva ser considerado diz respeito à diminuição da conectividade da rede de poros e o bloqueio dos poros devido à condensação capilar (extremamente importante em polimerização em fase gasosa), o que causa o aumento da tortuosidade dos poros e alterar significativamente a difusão de monômero dentro da partícula de catalisador.

Técnicas de microscopia ótica e eletrônica vêm sendo extensamente utilizadas nos estudos de fragmentação e crescimento da partícula polimérica.^[54, 55, 64, 78] Informações importantes obtidas com essas técnicas permitem que uma partícula de catalisador possa ser representada morfologicamente através de modelos matemáticos. Relacionados a este aspecto, destacam-se os trabalhos desenvolvidos por ŠTĚPÁNEK *et al.*^[79] e GROF *et al.*^[57], baseados no método de reconstrução do meio poroso a partir de imagens microscópicas do material. Réplicas tridimensionais dos poros da partícula permitem calcular propriedades mecânicas e de transporte sem o auxílio de parâmetros ajustáveis (por exemplo, a tortuosidade e a porosidade). Com esta nova abordagem, GROF *et al.*^[57] tentaram correlacionar as propriedades de transporte das partículas de polímero / catalisador com a geometria e a topologia do suporte catalítico através de imagens microscópicas. Entretanto, erros nas predições das propriedades de transporte podem ocorrer devido à ineficiência dos métodos simplificados de reconstrução utilizados. Segundo GROF e co-autores, uma descrição rigorosa do processo de fragmentação deveria contabilizar o enchimento dos poros pelo polímero, as tensões exercidas pelo polímero sobre o suporte catalítico e a formação de rupturas no suporte. Entretanto, esta abordagem, além de ser complexa, demanda um grande esforço computacional.

Recentemente, GROF *et al.*^[58, 59] propuseram uma nova abordagem para modelagem da morfologia de partículas poliméricas em crescimento. De acordo com os autores, a partícula polimérica pode ser descrita como um largo número de microelementos que apresentam interações (binárias e ternárias) viscoelásticas. Essas

interações viscoelásticas, descritas pelo modelo de Maxwell, governam o processo de morfogênese das partículas poliméricas em crescimento.

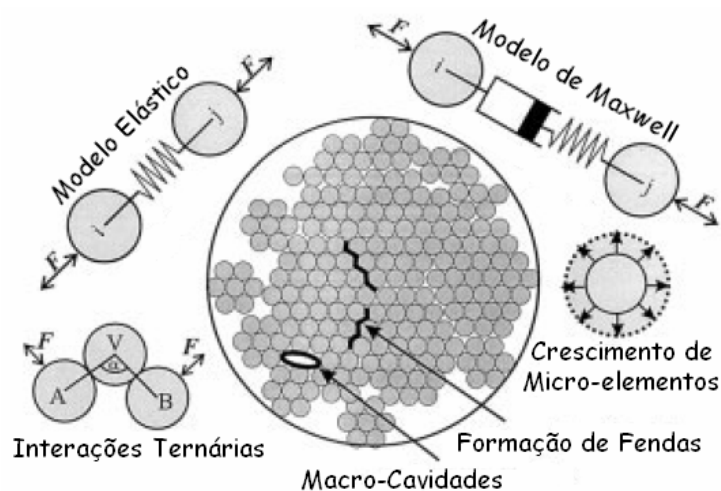


Figura 3.7 – Representação do Modelo de Morfogênese de Partículas Poliméricas^[59]

A taxa de crescimento de cada microelemento individual depende da atividade local do catalisador e da concentração de monômero. Segundo GROF *et al.* ^[58, 59] o modelo proposto é capaz de prever o surgimento de boa parte das morfologias de partículas poliméricas obtidas de catalisadores heterogêneos empregados em polimerizações industriais, como por exemplo a existência de macro-cavidades, de partículas ocas, a formação de finos, a existência de problemas de replicação da partícula de catalisador, etc. Apesar de promissora, a abordagem proposta por GROF e co-autores pode não ser realista o suficiente para descrever os instantes iniciais da polimerização de olefinas, principalmente porque o modelo considera que a partícula catalítica pode ser representada por um aglomerado de micro elementos já fragmentadas desde o início da polimerização.

MERQUIOR *et al.* ^[48-50] propuseram uma metodologia diferenciada para descrever a fragmentação de partículas poliméricas durante o estágio inicial da reação de polimerização de olefinas em meio heterogêneo. O método baseia-se na análise da capacidade que a partícula tem de liberar energia acumulada em seu interior durante a polimerização, devido à rápida produção de polímero. O balanço entre as taxas de energia acumuladas e dissipadas dentro da partícula polimérica é determinado com a ajuda de um modelo dinâmico da reação de polimerização. A abordagem é caracterizada pela combinação de critérios de fragmentação e do modelo dinâmico, permitindo avaliar

o estágio inicial da polimerização e prever a morfologia final da partícula como função do diâmetro inicial da partícula polimérica, da temperatura, da pressão do meio reacional e da concentração de sítios ativos. No modelo dinâmico admite-se que o processo pode ser descrito como um problema de difusão com reação química, normalmente aceito para catálise heterogênea. A concentração de polímero é monitorada ao longo da partícula de catalisador. O início da fragmentação na partícula é estabelecido quando a concentração de polímero numa determinada posição na partícula assume valor igual à densidade do polímero puro. Os critérios de fragmentação são então utilizados para descrever a morfologia resultante da partícula polimérica.

O modelo dinâmico utilizado para descrever o estágio inicial da polimerização foi melhorado por MERQUIOR *et al.* [51] para incluir o efeito convectivo, passando a ser chamado de *modelo a duas fases*. Além disso, foi proposto um novo critério para determinar o ponto de fragmentação, enunciado da seguinte forma: "*É bastante provável que ocorra a quebra da estrutura sólida das paredes dos poros de uma determinada camada esférica quando a fração ϵ_s , calculada nesta camada, aproxima-se do valor unitário, determinando o início do processo de fragmentação, denominado de tempo de quebra t_q* ". Nesta nova abordagem, a partícula de polímero é considerada como um sistema em duas fases: uma sólida e outra fluida (ver Figura 3.8). A fase sólida é composta pelo suporte da partícula original de catalisador, sítios ativos e pelo polímero em crescimento dentro dos poros suporte. Por sua vez, a fase fluida é composta por todas as espécies químicas em estado líquido ou gasoso que participam do processo de polimerização (por exemplo, o monômero, o solvente, os co-catalisadores, os agentes de transferência de cadeia, etc).

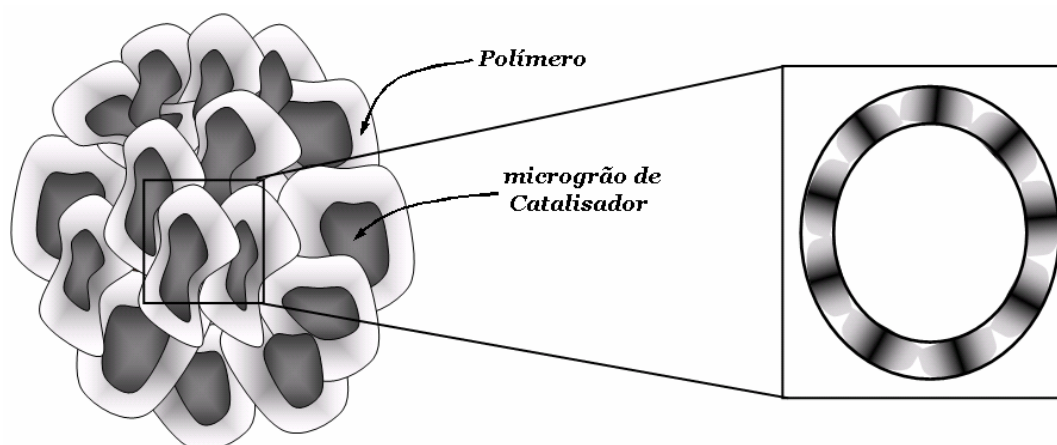


Figura 3.8 – Representação do Modelo a Duas Fases. [80]

A Equação (3.27), obtida do balanço de massa, permite calcular o perfil dinâmico de ocupação da partícula pelo polímero até o momento da fragmentação. A fração volumétrica de polímero (ε_s) está definida no intervalo [0-1], o que corresponde à partícula vazia no início da reação ($\varepsilon_s = 0$) e à partícula totalmente ocupada por polímero ($\varepsilon_s = 1$). Admite-se que a fragmentação da camada ocorre quando ε_s assume valores muito próximos à unidade, determinando o tempo de quebra t_q .

$$\frac{d\varepsilon_s}{dt} = \frac{\mathfrak{R}_p}{\varepsilon_p \rho_p} \quad (3.27)$$

onde ρ_p é a densidade do polímero e ε_p é a porosidade do suporte do catalisador.

Como já discutido anteriormente, a rápida formação de polímero causa o desenvolvimento de tensões devido ao acúmulo de resina polimérica dentro dos poros do catalisador. À medida que a reação prossegue, o acúmulo de tensões mecânicas pode provocar a ruptura da partícula de catalisador / polímero. Assim, a partícula provavelmente quebrará no ponto onde o acúmulo de tensão mecânica atinge seu valor máximo, que pode ocorrer em qualquer ponto ao longo da partícula. A capacidade de uma partícula em dissipar energia acumulada em seus poros por causa da produção de polímero é determinante para definir o instante inicial de fragmentação da partícula. Considera-se que a partícula original de catalisador seja esférica, porosa, isotrópica e indeformável. Após o início da reação, alguns dos canais internos da partícula encontram-se cheios de polímero. Quando a partícula está na iminência de quebrar numa certa posição radial r , a energia mecânica acumulada \dot{E}_{ac} e a energia dissipada \dot{E}_{dis} podem ser representadas como:^[50]

$$\dot{E}_{ac} = 4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta r \cdot K \cdot \mathfrak{R}_p \quad (3.28)$$

$$\dot{E}_{dis} = \int_r^R f(P) \cdot 4\pi \cdot \xi^2 d\xi \quad (3.29)$$

onde K é o módulo de compressão específico do polímero, $f(P)$ é a capacidade volumétrica local de dissipação de energia da partícula de polímero em crescimento e Δr é espessura da camada esférica.

A Equação (3.28) fornece a taxa local de acúmulo de energia numa camada esférica de espessura Δr , em função da geometria da partícula, das propriedades mecânicas da resina polimérica e das condições de reação. Já a Equação (3.29) reflete a taxa máxima de dissipação de energia dentro da partícula, em função da sua geometria e da capacidade do material em absorver a energia mecânica gerada pelo crescimento do material polimérico. Através da comparação das Equações 3.28 e 3.29, três critérios são adotados para determinar o tipo de fragmentação que ocorre na partícula polimérica: fragmentação uniforme, deformação da partícula e quebra da partícula.^[50] A Tabela 3.2 ilustra os possíveis cenários da fragmentação da partícula de catalisador durante o estágio inicial da polimerização.

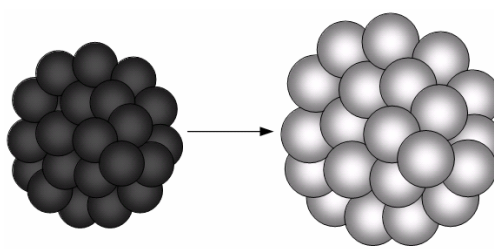
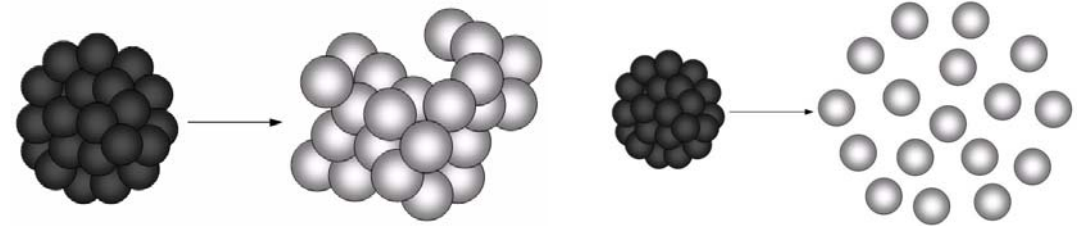
Fragmentação Uniforme: Situação na qual a fragmentação pode ser considerada ideal, levando à replicação da partícula original. A partícula consegue dissipar toda a energia acumulada devido ao crescimento de polímero nos poros da camada em consideração. Supõe-se que o suporte da partícula quebra localmente, mas a frente de deformação da massa polimérica não se propaga. Neste caso, a partícula de polímero em crescimento fragmenta-se uniformemente. O movimento da frente de fragmentação é contínuo e só depende da taxa local de polimerização.

Deformação da partícula: A partícula em formação é capaz de dissipar a energia acumulada, pois a taxa de dissipação é maior do que a taxa de acúmulo de energia mecânica. A partícula perde parcialmente sua estrutura original e torna-se deformada (com a aparência de grão de “pipoca”), porém não se desintegra em pequenos pedaços. O movimento da frente de deformação é descontínuo ocorre no sentido da superfície da partícula e depende da taxa de polimerização e da concentração do material polimérico sobre toda a camada aonde a energia é dissipada.

Quebra da partícula: É a pior situação esperada para a polimerização de olefinas em fase heterogênea. A partícula em formação não é capaz de dissipar a energia acumulada. A partícula de polímero quebra em pequenos pedaços, porque a capacidade de

dissipação de energia mecânica é menor do que a taxa de acúmulo de energia. Neste caso, o polímero final apresenta morfologia ruim e quantidade expressiva de finos é formada no interior do reator de polimerização.

Tabela 3.2 – Representação dos Possíveis Cenários durante a Fragmentação da Partícula de Catalisador^[80]

<i>Cenário 1: $K \cdot \mathfrak{R}_p < f(P)$</i>	
	
<i>Cenário 2: $K \cdot \mathfrak{R}_p > f(P)$</i>	
<i>Cenário 2.1: $r^2 \Delta r K \mathfrak{R}_p < \int_r^R f(P) \xi^2 d\xi$</i>	<i>Cenário 2.2: $r^2 \Delta r K \mathfrak{R}_p > \int_r^R f(P) \xi^2 d\xi$</i>
	

Predições do modelo revelam que diferentes perfis radiais de concentração de polímero podem ser obtidos e que a frente de fragmentação pode ter início em qualquer ponto dentro da partícula, dependendo principalmente das condições de polimerização. Os perfis radiais geralmente preditos podem ser caracterizados de três formas: decréscimo da concentração de polímero, com concentração máxima no centro da partícula; acréscimo de concentração, com concentração máxima na superfície da partícula; concentração máxima localizada em qualquer lugar entre o centro e a superfície da partícula.

O modelo é capaz de prever a morfologia da partícula no instante de sua fragmentação, tomando como base o perfil de concentração de polímero ao longo da partícula. Do ponto de vista morfológico, hipoteticamente, a forma mais favorável de fratura da partícula seria quando a concentração de polímero se mantém uniforme ao longo da partícula, o que garante a fragmentação mais uniforme, com obtenção de um pré-polímero com boas qualidades morfológicas (provavelmente em polimerizações

conduzidas com partículas de catalisador pequenas sob temperatura moderada). Em situações onde a variação radial da concentração de polímero é brusca, sendo máxima na superfície ou no centro, a fragmentação pode levar à formação de partículas poliméricas deformadas. Entretanto, a situação que talvez possa ser considerada mais grave é aquela na qual a fragmentação se inicia num ponto entre a superfície e o centro da partícula, pois neste caso a frente de fragmentação se propagar em ambas as direções; ou seja, para o centro e para a superfície da partícula, podendo causar desintegração da partícula e formar finos no reator. Em função disso, a ruptura da partícula de catalisador, quando os poros estão com reduzido grau de enchimento pelo polímero, parece ser indesejável, sob pena de causar a desintegração a partícula original do catalisador, já que a quantidade de polímero nos poros é insuficiente para a reter os fragmentos do catalisador na matriz polimérica.

Os critérios utilizados para classificar a fragmentação e determinar a morfologia da partícula polimérica no instante de fragmentação parecem ser uma alternativa extremamente viável para construir cartas operacionais, que podem ser utilizadas para o projeto de prepolimerizações industriais, como forma de garantir que polímeros com excelente morfologia sejam obtidos como réplicas morfológicas quase perfeitas do catalisador empregado na polimerização. A possibilidade de determinar quais condições operacionais conduzem à fragmentação uniforme do catalisador favorece a segunda etapa da polimerização, já que o crescimento uniforme e controlado da partícula polimérica já estaria praticamente garantido pela etapa de prepolimerização. A Figura 3.9 ilustra alguns exemplos de cartas operacionais para uma homopolimerização de propeno em fase gasosa. A partir dos critérios de fragmentação é possível correlacionar variáveis como temperatura, concentração de monômero, concentração de sítios catalíticos e diâmetro da partícula do catalisador com a morfologia final da partícula e, assim, permitir a otimização das condições operacionais.

De acordo com MERQUIOR *et al.* ^[50] as cartas operacionais apresentadas na Figura 3.9 podem ser interpretadas em termos de distintas morfologias resultantes: [1] a partícula polimérica é uma réplica morfológica da partícula de catalisador original; [2] a partícula polimérica é deformada em relação à forma original da partícula de catalisador; [3] a partícula de polímero / catalisador é desintegrada em pequenos grãos,

levando à formação de finos no reator; [4] a partícula de polímero / catalisador é fundida, como resultado do superaquecimento no grão.

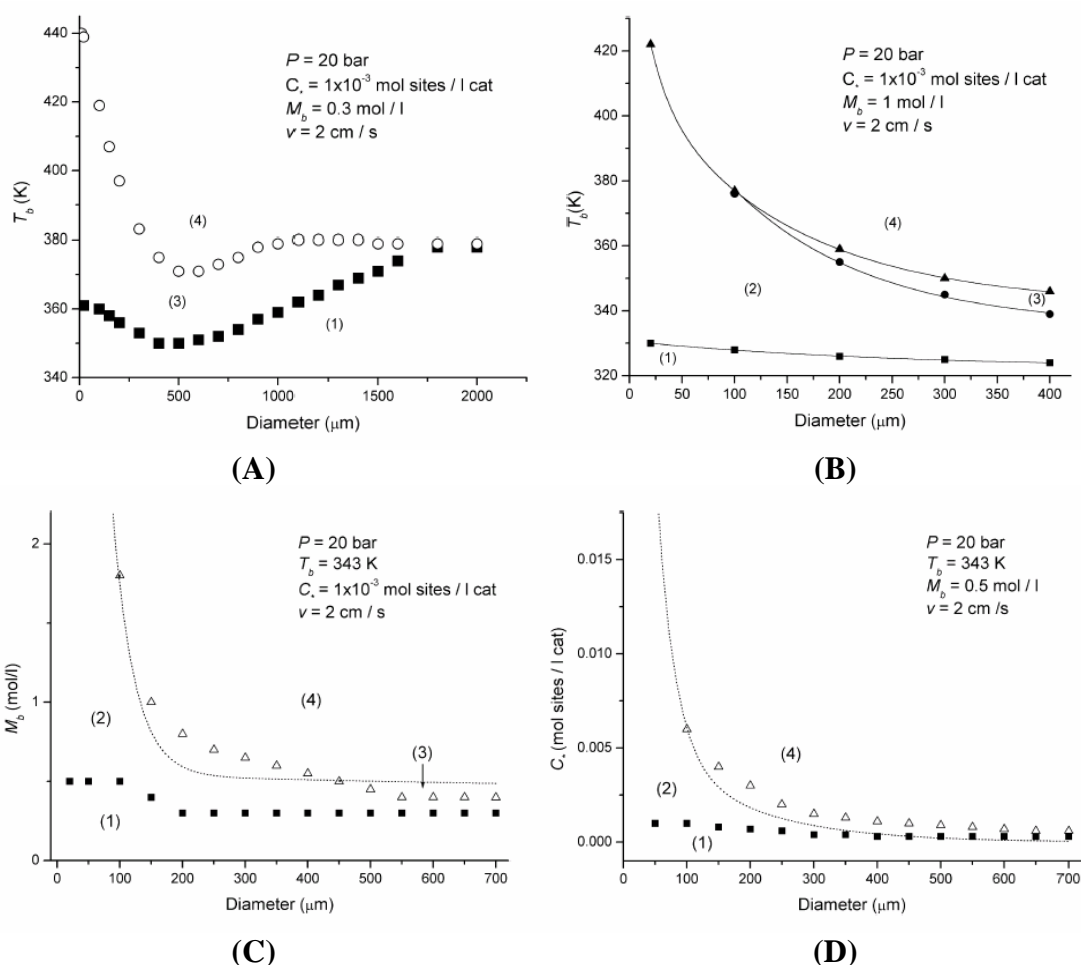


Figura 3.9 – Cartas Operacionais para Polimerização de Propeno em Fase Gasosa. **(A,B)** Temperatura do Meio Reacional; **(C)** Concentração de Monômero no Meio reacional; **(D)** Concentração de Sítios Ativos.^[50]

Em relação ao modelo desenvolvido por MERQUIOR e co-autores, a evolução natural diz respeito à inclusão de equações que descrevam o desenvolvimento morfológico da partícula após a fragmentação do catalisador, com a finalidade de aumentar sua capacidade preditiva de determinar de que forma a porosidade da partícula evolui durante o crescimento da partícula polimérica.

A versão completa deste modelo encontra-se desenvolvido de forma detalhada em MERQUIOR^[80]. Neste trabalho também se encontra documentada uma vasta revisão bibliográfica relacionada aos aspectos mais importantes que cercam o processo

de fragmentação da partícula de catalisador / polímero no estágio inicial da polimerização de olefinas.

3.4. ESTUDO DE CASOS – COMPORTAMENTO DA POLIMERIZAÇÃO DURANTE A FRAGMENTAÇÃO DO CATALISADOR

Nesta seção serão apresentados alguns resultados de simulações conduzidas para descrever o estágio inicial da polimerização de propeno nos processos em lama e em fase gasosa. O processo de polimerização é heterogêneo, tendo partículas de catalisador dispersas homogeneamente e suspensas como microrreatores. O modelo pode ser encarado como um problema clássico de reação química com difusão das moléculas de monômero para dentro dos poros do catalisador, onde são adsorvidas pelos sítios catalíticos ativos. A reação de polimerização com difusão radial pode ser descrita de forma simplificada a partir das equações do balanço de massa e energia adimensionadas, apresentadas para a geometria esférica da seguinte forma.

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) - \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y \quad (3.30)$$

$$Le \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) - \beta \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y \quad (3.31)$$

sujeita às seguintes condições iniciais e de contorno

$$\tau = 0, \quad \forall \xi: \quad y = 0, \quad \theta = T_{p_0}/T_b \quad (3.32)$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad (3.33)$$

$$\xi = 1: \quad \begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial \xi} &= Bi_M (1 - y) \\ \frac{\partial \theta}{\partial \xi} &= Bi_E (1 - \theta) \end{aligned} \quad (3.34)$$

onde y , τ , ξ e θ são a concentração de monômero, o tempo, o raio da partícula e a temperatura adimensional, respectivamente. ϕ , β , Bi_M , Bi_E , Le e γ são o módulo de Thiele, o calor de reação adimensional, o número de Biot de transferência de massa, o número de Biot de transferência de calor, o número de Lewis e a energia de ativação adimensional, respectivamente.

Detalhes sobre o adimensionamento do modelo, do mecanismo cinético e da técnica numérica utilizada podem ser obtidos no Apêndice A. O critério utilizado para identificação do ponto de ruptura da partícula de catalisador / polímero foi o mesmo empregado por MERQUIOR *et al.* [48-50], que consiste no monitoramento da concentração de polímero ao longo da partícula de catalisador. O início da fragmentação na partícula é estabelecido quando a concentração de polímero numa dada posição na partícula é igual à densidade pré-estabelecida do polímero puro.

A Figura 3.10 mostra os resultados das simulações para um processo de polimerização em lama, onde são consideradas no estudo partículas de catalisadores de diâmetros variados. Os perfis radiais de concentração do monômero e do polímero formado, bem como o perfil radial de temperatura, são apresentados. Como mostram as Figuras 3.10A e B, os perfis de concentração de polímero podem ser significativamente diferentes ao longo da partícula de catalisador no momento da fragmentação. Observa-se para estas condições de simulação que os perfis de concentração de polímero podem ser decrescentes, apresentando um máximo de concentração no centro da partícula. Assim, a frente de fragmentação propaga do centro para a superfície. Este tipo de perfil é observado quando a resistência à transferência de massa dentro da partícula não é significativa e a taxa de reação não é elevada. Tais condições correspondem a reações de polimerização realizadas com partículas pequenas e baixa concentração de sítios ativos. Esse comportamento radial de concentração polimérica deve-se principalmente aos efeitos da temperatura. Como pode ser visto, perfis de concentração de polímero com o máximo de concentração localizado entre o centro e a superfície também podem ser obtidos. Neste caso, a frente de fragmentação propaga tanto para o centro quanto para a superfície da partícula. A Figura 3.10C mostra o perfil radial de concentração de monômero. Observa-se que a concentração aumenta com o raio, de forma que a menor concentração de monômero no centro da partícula de catalisador é reflexo da elevada temperatura da partícula (como mostra a Figura 3.10D), principalmente para partícula

de catalisador com diâmetro maior, responsável pelas maiores taxas de consumo de monômero.

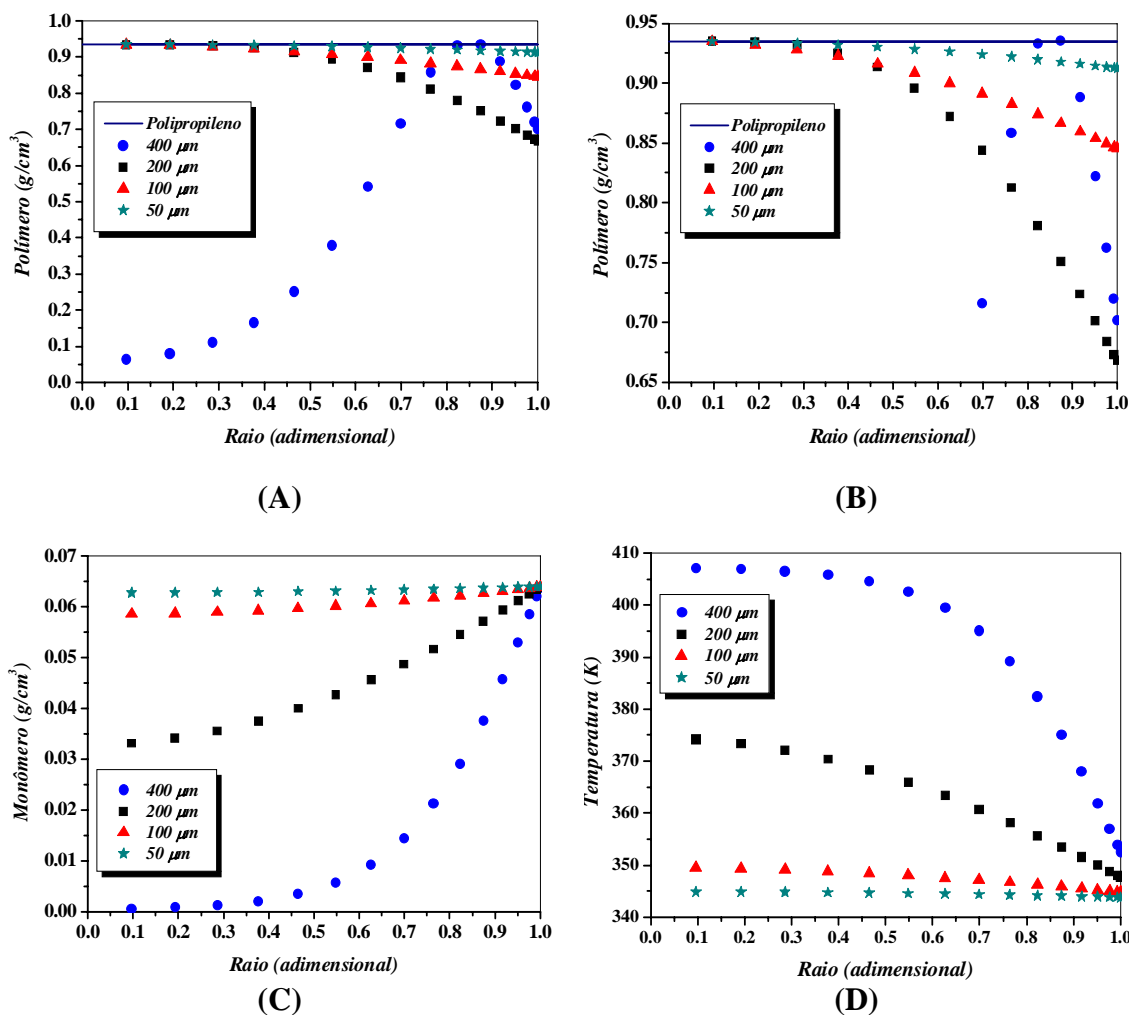


Figura 3.10 – Processo em Lama: (A,B) Polímero; (C) Monômero; (D) Temperatura

A Figura 3.11A mostra os resultados das simulações para um processo de polimerização em fase gasosa. Observa-se que perfis de concentração de polímero quase constantes ao longo do raio podem ser obtidos, apresentando uma variação insignificante ao longo da partícula, como reflexo da baixa resistência à transferência de massa dentro da partícula. Entretanto, perfis de concentração crescentes também ocorrem, com máximo de concentração na superfície da partícula. Este perfil é observado quando a resistência à transferência de massa é significativa e a taxa de reação é elevada, principalmente quando as reações de polimerização são realizadas com partículas relativamente grandes. Nestes casos, a taxa de reação na superfície é elevada, devido à combinação de elevada temperatura na superfície (ver Figura 3.11C) com a concentração de monômero também elevada na superfície (ver Figura 3.11B).

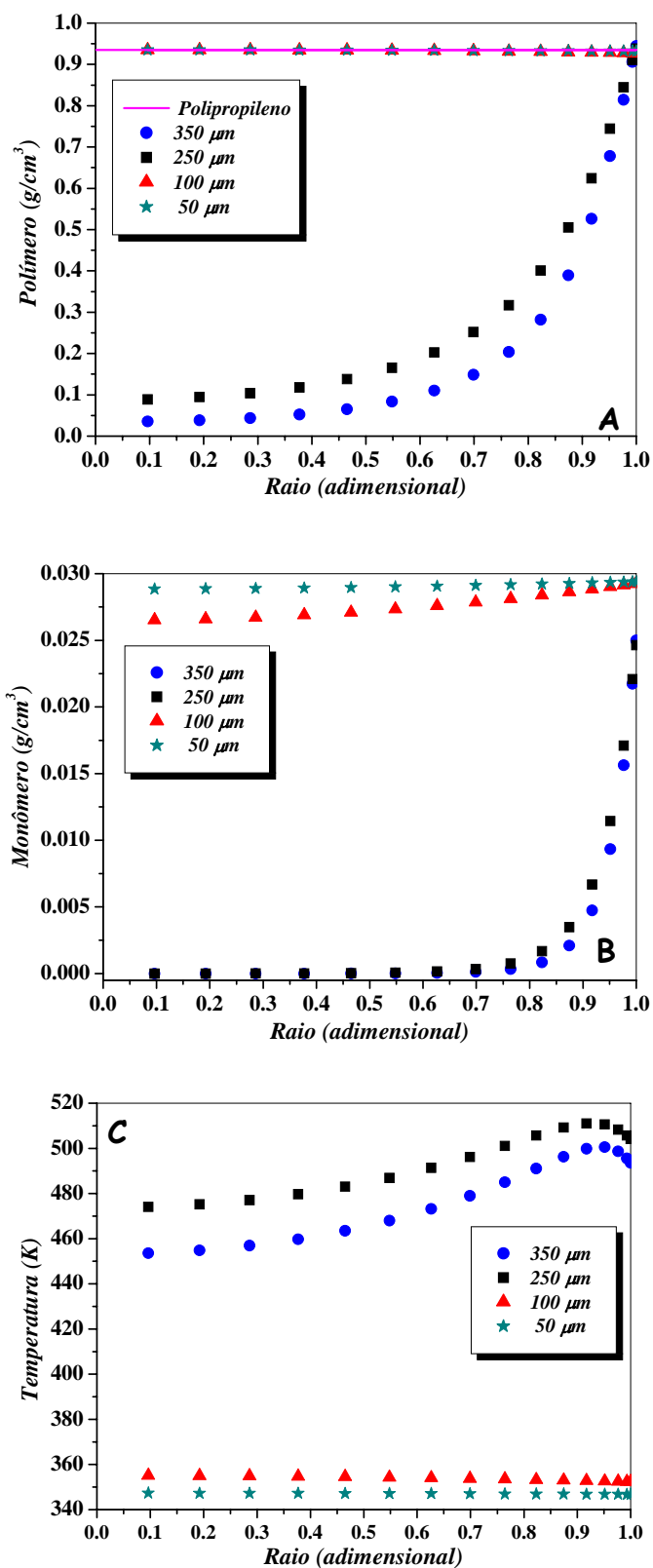


Figura 3.11 – Processo em Fase Gasosa. (A) Polímero; (B) Monômero; (C) Temperatura

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] SCHMEAL, W. R.; STREET, J. R.; 1971, "Polymerization in Expanding Catalyst Particles", *AIChE Journal*, v. 17, n. 5, p. 1188-1197.
- [3] SINGH, D.; MERRILL, R. P.; 1971, "Molecular Weight Distribution of Polyethylene Produced by Ziegler-Natta Catalysts", *Macromolecules*, v. 4, n. 5, p. 559-604.
- [4] NAGEL, E. J.; KIRILLOV, V. A.; RAY, W. H.; 1980, "Prediction of Molecular Weight Distribution for High-Density Polyolefins", *Industrial & Engineering Chemistry. Product Research and Development*, v. 19, n. 3, p. 372-379.
- [5] GALVAN, R.; 1986, *Modeling of Heterogeneous Ziegler-Natta (Co)Polymerization of α -Olefins*, Ph.D Thesis, University of Minnesota.
- [6] GALVAN, R.; TIRRELL, M.; 1986, "Molecular-Weight Distribution Predictions for Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerization Using a 2-Site Model", *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, p. 2385-2393.
- [7] LAURENCE, R. L.; CHIOVETA, M. G.; "Heat and Mass Transfer During Olefin Polymerization from the Gas Phase", In: *Polymer Reaction Engineering: Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties*, G Reichert (Ed.), Munich, Hansers Publishers, 1983.
- [8] FLOYD, S.; CHOI, K. Y.; TAYLOR, T. W.; RAY, W. H.; 1986, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis .III. Polymer Particle Modeling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass-Transfer Effects", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, n. 1, p. 2935-2960.
- [9] FLOYD, S.; CHOI, K. Y.; TAYLOR, T. W.; RAY, W. H.; 1986, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis .IV. Modeling of Heat and Mass-

- Transfer Resistance in the Polymer Particle Boundary-Layer", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, n. 7, p. 2231-2265.
- [10] FLOYD, S.; HUTCHINSON, R. A.; RAY, W. H.; 1986, "Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis .V. Gas-Liquid Mass-Transfer Limitations in Liquid Slurry Reactors", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 32, n. 6, p. 5451-5479.
- [11] FLOYD, S.; HEISKANEN, T.; TAYLOR, T. W.; E., M. G.; RAY, W. H.; 1987, "Polymerization of olefins through heterogeneous Catalysis .VI. Effect of Particle Heat and Mass-Transfer on Polymerization Behavior and Polymer Properties", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 33, n. 4, p. 1021-1065.
- [12] FLOYD, S.; HEISKANEN, T.; RAY, W. H.; 1988, "Solid Catalyzed Olefin Polymerization", *Chemical Engineering Progress*, v. 84, n. 11, p. 56-62.
- [13] DEBLING, J. A.; RAY, W. H.; 1995, "Heat and Mass Transfer Effects in Multistage Polymerization Processes: Impact Polypropylene", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 3466-3480.
- [14] MCKENNA, T. F.; DUPUY, J.; SPITZ, R.; 1995, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts - Differences Between Theory and Experiment in Olefin Polymerization (An Introduction)", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, n. 3, p. 371-384.
- [15] MCKENNA, T. F.; BARBOTIN, F.; SPITZ, R.; 1996, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. II. Experimental Investigation of Intraparticle Mass Transfer Resistance during the Polymerization of Ethylene in Slurry", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, p. 1835-1841.
- [16] MCKENNA, T. F.; DUPUY, J.; SPITZ, R.; 1997, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. III. Modeling of Intraparticle Mass Transfer Resistance", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, n. 315-322.

- [17] MCKENNA, T. F.; COKLJAT, D.; WILD, P.; 1998, "CFD Modeling of Heat Transfer during Gas Phase Olefin Polymerisation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, p. S285-S292.
- [18] MCKENNA, T. F.; COKLJAT, D.; SPITZ, R.; SCHWEICH, D.; 1999a, "Modeling of Heat and Mass Transfer during the Polymerisation of Olefins on Heterogeneous Ziegler Catalysts", *Catalysis Today*, v. 48, p. 101-108.
- [19] MCKENNA, T. F.; SPITZ, R.; COKLJAT, D.; 1999b, "Heat Transfer from Catalysts with Computational Fluid Dynamics", *AIChE Journal*, v. 45, n. 11, p. 2392-2410.
- [20] KOSEK, J.; GROF, Z.; NOVÁK, A.; STEPÁNEK, F.; MAREK, M.; 2001, "Dynamics of Particle Growth and Overheating in Gas-Phase Polymerization Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 3951-3977.
- [21] KITTILSEN, P.; MCKENNA, T. F.; SVENDSEN, H.; JAKOBSEN, H. A.; FREDRIKSEN, S. B.; 2001, "The Interaction between Mass Transfer Effects and Morphology in Heterogeneous Olefin Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 13, p. 4015-4028.
- [22] KITTILSEN, P.; SVENDSEN, H.; MCKENNA, T. F.; 2001, "Modeling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts. IV. Convection Effects in Gas Phase Processes", *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 3997-4005.
- [23] MCKENNA, T.; MATTIOLI, V.; 2001, "Progress in Describing Particle Growth for Polyolefins: A Look at Particle Morphology", *Macromolecular Symposia*, v. 173, p. 149-162.
- [24] DUBÉ, M. A.; SOARES, J. B. P.; PENDILIS, A.; HAMIELEC, A. E.; 1997, "Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A review", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 966-1015.

- [25] FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1987a, "Catalyst Fragmentation during Propylene Polymerization .1. The Effects of Grain-Size and Structure", *Polymer Engineering and Science*, v. 27, n. 19, p. 1436-1447.
- [26] FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1987, "Catalyst Fragmentation during Propylene Polymerization II. Microparticle Diffusion and Reaction Effects", *Polymer Engineering and Science*, v. 27, n. 19, p. 1448-1460.
- [27] FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1991a, "Catalyst Fragmentation during Propylene Polymerization .3. Bulk-Polymerization Process Simulation", *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 12, p. 886-903.
- [28] FERRERO, M. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1991b, "Effects of Catalyst Fragmentation during Propylene Polymerization .4. Comparison between Gas-Phase and Bulk-Polymerization Processes", *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 12, p. 904-911.
- [29] FERRERO, M. A.; KOFFI, E.; SOMMER, R.; CONNER, W. C.; 1992, "Characterization of the Changes in the Initial Morphology for MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Polymerization Catalysts", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 30, p. 2131-2141.
- [30] FERRERO, M. A.; SOMMER, R.; SPANNE, P.; JONES, K. W.; CONNER, W. C.; 1993, "X-Ray Microtomography Studies of Nascent Polyolefin Particles Polymerized over Magnesium Chloride-Supported Catalysts", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 31, p. 2507-2512.
- [31] COSTA, M. A. S.; COUTINHO, F. M. B.; MARIA, L. C. S.; 1994, "The Role of Prepolymerization on Ziegler-Natta Nonsupported Catalyst for Propylene Polymerization", *Polymer Reaction Engineering*, v. 2, n. 3, p. 241-250.
- [32] COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. A.; MARIA, L. C. S.; BRUNO, J. C.; 1994, "Particle Control of Ziegler-Natta Catalysts Based on TiCl₃ for Propylene Polymerization - Effect of Prepolymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 63, n. 6, p. 1029-1034.

- [33] BONINI, F.; FRAAIJE, V.; FINK, G.; 1995, "Propylene Polymerization through Supported Metallocene MAO Catalysts - Kinetic-Analysis and Modeling", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 33, n. 14, p. 2393-2402.
- [34] ESTENOZ, D. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1996a, "A Structural Model for the Catalytic Polymerization of Ethylene Using Chromium Catalyst. Part I: Description and Solution", *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 17, p. 2208-2228.
- [35] ESTENOZ, D. A.; CHIOVETTA, M. G.; 1996b, "A Structural Model for the Catalytic Polymerization of Ethylene Using Chromium Catalyst. Part II: Thermal Effects", *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 17, p. 2229-2240.
- [36] ESTENOZ, D. A.; CHIOVETTA, M. G.; 2001, "Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Process Representation Scheme and Mathematical Model", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 2, p. 285-311.
- [37] SUN, J.; EBERSTEIN, C.; REICHERT, K. H.; 1997, "Particle Growth Modeling of Gas Phase Polymerization of Butadiene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, n. 2, p. 203-212.
- [38] AGARWAL, U. S.; 1998, "Modelling Olefin Polymerization on Heterogeneous Catalyst: Polymer Resistance at the Microparticle Level", *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 23, p. 3941-3949.
- [39] WEICKERT, G.; MEIER, G. B.; PATER, J. T. M.; WESTERTERP, K. R.; 1999, "The Particle as Microreactor: Catalytic Propylene Polymerizations with Supported Metallocenes and Ziegler-Natta Catalysts", *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3291-3296.
- [40] WU, L.; LYNCH, D. T.; WANKE, S. E.; 1999, "Kinetics of Gas-Phase Ethylene Polymerization with Morphology-Controlled $MgCl_2$ -Supported $TiCl_4$ Catalyst", *Macromolecules*, v. 32, n. 24, p. 7990-7998.

- [41] AGARWAL, U. S.; LEMSTRA, P. J.; 2001, "Modeling Viscoelastic Resistance of Deposited Polymer during Olefin Polymerization", *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 4007-4013.
- [42] DEBLING, J. A.; RAY, W. H.; 2001, "Morphological Development of Impact Polypropylene Produced in Gas Phase with a $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ Catalyst", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 13, p. 3085-3106.
- [43] CECCHIN, G.; MARCHETTI, E.; BARUZZI, G.; 2001, "On the Mechanism of Polypropylene Growth over $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ Catalyst System", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 10, p. 1987-1994.
- [44] OLESHKO, V. P.; CROZIER, P. A.; CANTRELL, R. D.; WESTWOOD, A. D.; 2001, "In-situ and ex-situ microscopic study of gas phase propylene polymerization over a high activity $\text{TiCl}_4\text{-MgCl}_2$ heterogeneous Ziegler-Natta catalyst", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 22, n. 1, p. 34-40.
- [45] ZHAO, J.; SUN, J.; ZHOU, Q.; PAN, Z.; 2001a, "Modeling of Particle Growth and Morphology in the Gas Phase Polymerization of butadiene. I. Model and its Solution", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 3, p. 719-729.
- [46] ZHAO, J.; SUN, J.; ZHOU, Q.; PAN, Z.; 2001b, "Modeling of Particle Growth and Morphology in the Gas Phase Polymerization of butadiene. II. Simulation and Discussion", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 3, p. 730-741.
- [47] NAIK, S. D.; RAY, W. H.; 2001, "Particle Morphology for Polyolefins Synthesized with Supported Metallocene Catalysts", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, n. 14, p. 2565-2579.
- [48] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2001a, "Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados Durante a Pré-Polimerização de Olefinas", *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium*, p. 1696-1699.
- [49] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2001b, "Modeling of Olefin Pre-Polymerization", *Proceedings of ENPROMER*, v. 2, p. 919-924.

- [50] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2003, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 133-154.
- [51] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2005, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions, 2. A Two Phase Model", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 6, p. 511-524.
- [52] KITILSEN, P.; SVENDSEN, H. F.; MCKENNA, T. F.; 2003, "Viscoelastic Model for Particle Fragmentation in Olefin Polymerization", *AIChE Journal*, v. 49, n. 6, p. 1495-1507.
- [53] MARTIN, C.; MCKENNA, T. F.; 2002, "Particle Morphology and Transport Phenomena in Olefin Polymerization", *Chemical Engineering Journal*, v. 87, n. 1, p. 89-99.
- [54] ZÖLLNER, K.; REICHERT, K. H.; 2002, "Video Microscopy for the Examination of the Heterogeneous Gas-Phase Polymerization", *Chemical Engineering & Technology*, v. 25, n. 7, p. 707-710.
- [55] KNOKE, S.; FERRARI, D.; TESCHE, B.; FINK, G.; 2003a, "Microkinetic Videomicroscopic Analysis of Olefin Polymerization with a Supported Metallocene Catalyst", *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 42, n. 41, p. 5090-5093.
- [56] KNOKE, S.; KORBER, F.; FINK, G.; TESCHE, B.; 2003b, "Early Stages of Propylene Bulk Phase Polymerization with Supported Metallocene Catalysts", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n. 4, p. 607-617.
- [57] GROF, Z.; KOSEK, J.; MAREK, M.; 2003, "Modeling of Morphogenesis of Polyolefin Particles: Catalyst Fragmentation", *AIChE Journal*, v. 49, n. 4, p. 1002-1013.
- [58] GROF, Z.; KOSEK, J.; MAREK, M.; 2005, "Principles of the Morphogenesis of Polyolefin Particles", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 2389-2404.

- [59] GROF, Z.; KOSEK, J.; MAREK, M.; 2005, "Modeling of Morphogenesis of Growing Polyolefin Particles", *AIChE Journal*, v. 51, n. 7, p. 2048-2067.
- [60] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; LOOS, J.; M., V. S. W. P.; 2001, "High Precision Prepolymerization of Propylene at Extremely Low Reaction Rates-Kinetics and Morphology", *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 4107-4120.
- [61] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2002, "Polymerization of Liquid Propylene with a 4th Generation Ziegler-Natta Catalyst - Influence of Temperature, Hydrogen and Monomer Concentration and Prepolymerization Method on Polymerization Kinetics", *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 16, p. 3461-3477.
- [62] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2003a, "Propene Bulk Polymerization Kinetics: Role of Prepolymerization and Hydrogen", *AIChE Journal*, v. 49, n. 1, p. 180-193.
- [63] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; SWAAIJ, W. P. M. V.; 2003b, "Polymerization of Liquid Propylene with a Fourth-Generation Ziegler-Natta Catalyst: Influence of Temperature, Hydrogen, Monomer Concentration, and Prepolymerization Method on Powder Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 9, p. 1421-1435.
- [64] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2003c, "Optical and Infrared Imaging of Growing Polyolefin Particles", *AIChE Journal*, v. 49, n. 2, p. 450-464.
- [65] MCKENNA, T. F.; BOUZID, D.; MATSUNAMI, S.; SUGANO, T.; 2003, "Evolution of Particle Morphology during Polymerisation of High Impact Polypropylene", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 177-197.
- [66] PIMPLAPURE, M. S.; WEICKERT, G.; 2005, "Catalytic Polymerization of Liquid Propylene: Effect of Low-Yield Hexene Prepolymerization on Kinetics and Morphology", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 26, p. 1294-1298.

- [67] ZHENG, X.; PIMPLAPURE, M. S.; WEICKERT, G.; LOOS, J.; 2006, "Influence of Copolymerization on Fragmentation Behavior Using Ziegler-Natta Catalysts", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 27, n. 1, p. 15-20.
- [68] CHIOVETTA, M. G.; ESTENOZ, D. A.; 2004, "Behavior of Active Sites in a Changing, Supported Metallocene Catalyst Particle: Modeling Monomer Transport and Kinetics", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, p. 1012-1026.
- [69] VEERA, U. P.; 2003, "Mass Transport Models for a Single Particle in Gas-Phase Propylene Polymerisation", *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 1765-1775.
- [70] YERMAKOV, Y. I.; MIKHAICHENKO, V. G.; BESKOV, V. S.; GRABOVSKII, Y. P.; EMIROVA, I. V.; 1970, "*Plast. Massy*", v. 9, p. 7-10.
- [71] KUMAR, A.; GUPTA, R. K.; *Fundamentals of Polymers*, New York, McGraw-Hill, 1998.
- [72] VEERA, U. P.; WEICKERT, G.; AGARWAL, U. S.; 2002, "Modeling Monomer Transport by Convection during Olefin Polymerization", *AIChE Journal*, v. 48, n. 5, p. 1062-1070.
- [73] VELDSINK, J. W.; VANDAMME, R. M. J.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 1995, "The Use of the Dusty-Gas Model for the Description of Mass-Transport with Chemical-Reaction in Porous-Media", *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, v. 57, n. 2, p. 115-125.
- [74] VEERA, U. P.; WEICKERT, G.; 2003, "Single Particle Modelling of Gas Phase Propylene Polymerization: Viscous Modulus and Time Scale Analysis", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 1, p. 33-52.
- [75] WOOD, J.; GLADDEN, L. F.; KEIL, F. J.; 2002, "Modelling Diffusion and Reaction Accompanied by Capillary Condensation Using Three-Dimensional Pore Networks. Part 2. Dusty Gas Model and General Reaction Kinetics", *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 15, p. 3047-3059.

- [76] BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.; *Transport Phenomena*, New York, John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- [77] ALEXIADIS, A.; ANDES, C.; FERRARI, D.; FRANKKORBER; HAUSCHILD, K.; BOCHMANN, M.; FINK, G.; 2004, "Mathematical Modeling of Homopolymerization on Supported Metallocene Catalysts", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 289, p. 457-466.
- [78] HORIO, M.; FURUKAWA, N.; KAMIYA, H.; KANEKO, Y.; 2003, "Measurement of Stress-Deformation Characteristics for a Polypropylene Particle of Fluidized Bed Polymerization for DEM Simulation", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 199-212.
- [79] ŠTEPÁNEK, F.; MAREK, M.; ADLER, P. M.; 1999, "Modeling Capillary Condensation Hysteresis Cycles in Reconstructed Porous Media", *AIChE Journal*, v. 45, n. 9, p. 1901-1912.
- [80] MERQUIOR, D. M.; 2003, *Modelagem da Fragmentação de Catalisadores Heterogêneos em Reações de Pré-Polimerização de Olefinas*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO/1-BUTENO EM PROCESSO EM MASSA USANDO CATALISADOR ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEO

4.1. INTRODUÇÃO

Reações de copolimerização são extensamente utilizadas para modificar as propriedades dos polímeros. Escolhendo-se apropriadamente os comonômeros, as propriedades originais do polímero podem ser melhoradas e modificadas drasticamente, permitindo o aumento da qualidade de materiais distintos que podem ser produzidos. Em processos de polimerização de polipropileno, comonômeros podem ser empregados com a finalidade de modificar várias propriedades importantes, como por exemplo, a cristalinidade, a rigidez, a densidade, o ponto de fusão, a resistência ao impacto e a transparência do polímero.^[1, 2] Na produção de copolímeros baseados em polipropileno, o eteno aparece como comonômero de maior destaque, sendo o mais empregado nas reações de copolimerização. Apesar da enorme aplicabilidade do eteno para estes fins, outros comonômeros, como por exemplo o 1-buteno, também podem ser utilizados com o intuito de obter copolímeros com propriedades melhoradas.

Sabe-se que cadeias poliméricas de copolímeros aleatórios apresentam distribuições de composição química (CCD). Entretanto, a CCD de cadeias de copolímeros dependem de vários fatores, como por exemplo, do sistema catalítico, das condições de polimerização, do processo de polimerização, da reatividade dos monômeros, etc. A incorporação de unidades monoméricas nas cadeias de homopolímeros geralmente conduz a pequenas imperfeições estruturais, que causam a diminuição da densidade e do índice de refração do material polimérico, aumentando sua transparência.^[3] Em adição, a temperatura de fusão e a isotaticidade do polipropileno podem ser reduzidas pela incorporação de unidades comonoméricas na

cadeia. Em particular, nos copolímeros de propeno / 1-buteno (CPP1B), a diminuição da temperatura de fusão é uma consequência da presença de ramificações do tipo etila formadas pela incorporação de unidades de 1-buteno nas cadeias de polipropileno. De acordo com ARNOLD *et al.*^[4], CPP1B obtidos com catalisadores Ziegler-Natta podem apresentar propriedades muito interessantes. Por exemplo, um CPP1B que tenha a mesma temperatura de fusão de um homopolímero de propeno apresenta resistência ao impacto melhorada e menor teor de solúveis, quando comparado a copolímeros de propeno que contêm outras α -olefinas como comonômero.

Copolímeros aleatórios de propeno podem ser utilizados no mercado de embalagem como filme, o que normalmente requer uma etapa de impressão e metalização, com a finalidade de melhorar as características estéticas do produto final. Neste caso, CPP1B podem ser materiais muito interessantes por apresentarem baixa sensibilidade ao processo de tratamento superficial (tipicamente, mudanças químicas indesejáveis podem ocorrer durante o tratamento de copolímeros de propeno / eteno, como por exemplo a formação de ramificações nas cadeias do copolímero, em vez da formação desejável de grupos oxidados na superfície do filme). Em adição, a inclusão de 1-buteno na cadeia polimérica favorece a diminuição das temperaturas de fusão e de selagem[‡] do filme polimérico.^[5]

Existem poucos trabalhos publicados na literatura sobre a síntese de copolímeros a base de propeno e 1-buteno. Entretanto, diferentes tipos de sistemas catalíticos Ziegler-Natta foram usados nas polimerizações. Nos primeiros trabalhos, os catalisadores Ziegler-Natta de segunda geração foram os mais empregados para produzir CPP1B em reações conduzidas em suspensões de heptano, hexano ou tolueno. COOVER *et al.*^[6] mostraram que copolímeros com seqüências de distribuição do tipo bloco foram formadas. Entretanto, análises de RMN não foram realizadas com a finalidade de comprovar este tipo de seqüência. Em reações usando um sistema catalítico similar ($\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, sintetizado *in situ* a 60 °C), LAPUTTE e GUYOT^[7] avaliaram o efeito da temperatura, das concentrações de monômero e de catalisador sobre o comportamento cinético das copolimerizações. De acordo com LAPUTTE e GUYOT^[7] as razões de reatividade dos monômeros podem depender da razão Al/Ti, indicando que sítios catalíticos distintos podem apresentar sensibilidades distintas ao

[‡] A temperatura de selagem se reduz como consequência da redução da temperatura de fusão da resina.

cocatalisador empregado. KISSIN e BEACH^[8] realizaram o estudo cinético com a finalidade de determinar as razões de reatividade do par monomérico propeno/1-buteno em polimerizações usando um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta convencional (δ -TiCl₃·0.33AlCl₃-AlEt₃). As razões de reatividade foram determinadas como sendo $r_1 = 2.50$ e $r_2 = 0.62$ em polimerizações conduzidas a 90 °C.

Os catalisadores usados para polimerização de α -olefinas são quase sempre suportados^[9]. Após o desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta suportados em MgCl₂, uma série de estudos foram realizados com a finalidade de avaliar o efeito de doadores de elétrons sobre a taticidade dos CPP1B produzidos em polimerizações em lama, usando heptano, hexano ou tolueno como fase contínua.^[1, 10] De acordo com SACCHI e co-autores, é possível modificar a microestrutura e as propriedades finais dos copolímeros através da escolha apropriada do doador de elétrons presente no sistema catalítico. Como consequência da utilização de doadores de elétrons, o índice de isotaticidade dos copolímeros pode ser aumentado significativamente. Apesar disso, foi observado que um aumento na concentração de 1-buteno nas cadeias do copolímero geralmente causa a diminuição da isoespecificidade.

Recentemente, XU *et al.*^[11] e ABIRU *et al.*^[12] caracterizaram a microestrutura do copolímero através de TREF (Temperature Rising Elution Fractionation). Segundo XU e co-autores, durante a copolimerização de propeno / 1-buteno, tanto a atividade do sistema catalítico (MgCl₂/TiCl₄/DNBP-AlEt₃/DPDMS) quanto a incorporação de buteno na cadeia polimérica são reduzidas após a incorporação de doadores de elétrons ao sistema catalítico. Por outro lado, a isotaticidade do polímero é aumentada significativamente. Além disso, os doadores de elétrons são capazes de aumentar o peso molecular e causar um ligeiro estreitamento na distribuição de peso molecular do copolímero.

CPP1B foram também sintetizados em massa em copolimerizações conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta suportados em MgCl₂. De acordo com COLLINA *et al.*^[13], é possível obter copolímeros aleatórios contendo diferentes frações de 1-buteno na cadeia polimérica. Contudo, foi observado que, dependendo do doador de elétrons usado, o copolímero pode conter cadeias com diferentes graus de isotaticidade.

Processos de polimerização de olefinas em massa são extensamente utilizados industrialmente por causa das elevadas taxas de reação e pela praticidade que o processo oferece quanto à separação e à purificação do material polimérico final. Com o objetivo de avaliar o efeito do conteúdo de 1-buteno sobre as propriedades do polipropileno, foram realizadas copolimerizações em massa utilizando catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em misturas de propeno / 1-buteno.

4.2. REAGENTES E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

4.2.1. REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS

Será feita também a descrição dos reagentes utilizados nas análises. Os reagentes, com exceção dos gases nitrogênio, propeno e 1-buteno foram utilizados sem qualquer tipo de tratamento prévio.

- Nitrogênio comercial, utilizado para manter a atmosfera do reator inerte durante o procedimento de preparação do reator para polimerização, fornecido pela AGA S/A, Rio de Janeiro, Brasil com 99.0% de pureza;
- Propeno comercial, monômero usado nas reações de homopolimerização e copolimerização, fornecido pela AGA S/A, Rio de Janeiro, Brasil com 99.5% de pureza;
- 1-Buteno comercial, monômero usado nas reações de homopolimerização e copolimerização, fornecido pela AGA S/A, Rio de Janeiro, Brasil com 99.0% de pureza;
- Hidrogênio, fornecido pela AGA S/A, Rio de Janeiro, Brasil com 99.9% de pureza, utilizado nas reações.
- Isododecano grau polimerização foi doado pela Suzano Petroquímica, Bahia, Brasil;
- Trietil alumínio (TEA), fornecido pela Akzo Nobel, São Paulo, Brasil, foi utilizado como co-catalisador;
- O catalisador composto por cristais de $TiCl_4$ (com 3% de Ti em base mássica) suportado em $MgCl_2$ contendo ftalato de di-isobutila (DIPB) como doador interno foi doado em suspensão de óleo mineral;

- Ciclohexil dimetóxi-metil-silano (DMMCHS), utilizado como doador de elétrons externo, fornecido pela Degussa Brasil Ltda, São Paulo, Brasil, com pureza de 99.5%.
- Nitrogênio líquido, utilizado para condensar os gases no reator, fornecido pela Air Liquide Brasil, Rio de Janeiro, Brasil;
- 1,2,4-Tricloro benzeno (TCB) grau HPLC, utilizado para solubilizar as amostras de polímero, fornecido pela TEDIA Brazil, Rio de Janeiro, Brasil, com pureza de 99.9%;
- Benzeno deuterado (benzeno-d₆), usado na preparação de amostras do polímero para análise de RMN, fornecido pela Cambridge Isotope Laboratories, Inc, Andover, California, USA, com pureza mínima de 99.5%.

Os gases nitrogênio, propeno e 1-buteno são armazenados em cilindros. Cada gás passa individualmente por duas colunas de purificação em série, sendo que uma é composta por peneiras moleculares (para retirar a umidade) e a outra contém catalisador de cobre (para retirar impurezas como o oxigênio).

4.2.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Serão apresentados a seguir os procedimentos analíticos e equipamentos utilizados para caracterização de propriedades das resinas obtidas nas polimerizações em massa.

4.2.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear (RMN) é o mais efetivo método usado para observar a estrutura das cadeias poliméricas, tanto em solução como no estado sólido.^[14] O principal objetivo da análise de RMN é caracterizar as substâncias em termos da estrutura molecular. Assim, a determinação de frações de díades, tríades, tétrades (atualmente é possível discriminar décadas), e características como a taticidade, tanto em homopolímeros como em copolímeros, é possível por RMN.^[15] Em algumas situações, os resultados do RMN podem ser fundamentais para a escolha do modelo cinético a ser usado para descrever a composição ou a distribuição da composição do copolímero.

Preparação das Amostras e Análises

A composição do copolímero foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C em um equipamento VARIAN Mercury 300 (Varian Instruments, Palo Alto, California, USA), operando a 74.5 MHz e equipado com sonda de 10 mm. Os espectros de RMN das amostras foram obtidos a 95°C. As amostras foram solubilizadas em TCB e benzeno- d_6 . Os grupos CH_2 e CH foram usados para caracterizar o copolímero de propeno/1-buteno.

4.2.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Importantes mudanças físicas podem ser determinadas através de análises de DSC, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de decomposição (T_D). 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.^[14] Dentre as diversas mudanças físicas, a T_m é uma das mais importantes, pois é capaz de fornecer informações sobre a cristalinidade e estrutura do polímero.

Preparação das Amostras e Análises

A temperatura de fusão foi determinada por DSC em um equipamento DSC7 (Perkin Elmer, Torrance, California, USA) com aquecimento de -30°C até 200°C e taxa de aquecimento 10°C/min.

4.2.2.3. Difração de Raio-X (DRX)

Difração de raio-X é uma ferramenta útil para o estudo da estrutura de polímeros. Os comprimentos de onda de raio-X são comparados à distância interatômica em cristais (0.5-2.5 Å). A informação primária geralmente obtida das análises de difração de raio-X é a estrutura de polímeros semicristalinos. A cristalinidade do polímero pode ser obtida através da medida de intensidade relativa dos picos de difração nas partes cristalina e amorfa. Materiais não-cristalinos ou amorfos produzem padrões contendo uma larga região amorfa parcialmente orientada com formato de arco ou anéis.^[14] A determinação

da cristalinidade através de medidas de DRX normalmente conduz a uma etapa de desconvolução dos difratogramas. Tipicamente, os difratogramas são representados como uma soma de distribuições gaussianas e/ou lorentzianas. Desta forma, a cristalinidade é determinada pela razão entre a soma das intensidades referentes aos picos cristalinos e a soma de todas as intensidades (picos cristalinos e região amorfa).

Preparação das Amostras e Análises

A cristalinidade foi determinada em um difratômetro de pó Rigaku *dmax 2200* (Rigaku/MSK, The Woodlands, Texas, USA) com radiação $\text{CuK}\alpha$ com monocromador de grafita no feixe secundário. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular $2 \leq 2\theta \leq 50$ com passos de 0.05° , utilizando-se tempo de contagem de 1s.

4.2.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) ou filtração de gel, é extensamente utilizada para determinação dos pesos moleculares médios e das distribuições de peso molecular dos polímeros. A técnica de GPC nada mais é do que uma técnica de separação de componentes individuais de uma amostra complexa. A solução polimérica passa através de um gel poroso, onde as moléculas das amostras são separadas de acordo com seus tamanhos efetivos na solução, chamados de volumes hidrodinâmicos. O tempo de eluição é menor para moléculas maiores, já que moléculas menores tendem a passar por um número maior de poros, o que aumenta seu tempo de residência na coluna.

Preparação das Amostras e Análises

Os pesos moleculares médios em número e massa e a distribuição de peso molecular (MDW) foram determinados por cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo Waters, Alliance GPCV 2000, equipado com colunas Waters Styragel HT2 e HT6E, com um detector refratométrico e um viscosimétrico. A curva de calibração foi construída usando amostras de poliestireno com peso molecular conhecido e polidispersão menor que 1.05. Para análises das resinas utilizou-se TCB

como fase móvel, contendo BHT 10^{-2} M, para evitar a degradação oxidativa das resinas. Todas as análises foram conduzidas a 150 °C.

4.3. UNIDADE EXPERIMENTAL

O sistema experimental, em escala de bancada, foi utilizado com a finalidade de obter dados experimentais de reações de homopolimerização e copolimerização de propeno / 1-buteno. As reações em batelada foram conduzidas no sistema experimental apresentado na Figura 4.1, composto basicamente das unidades descritas a seguir.

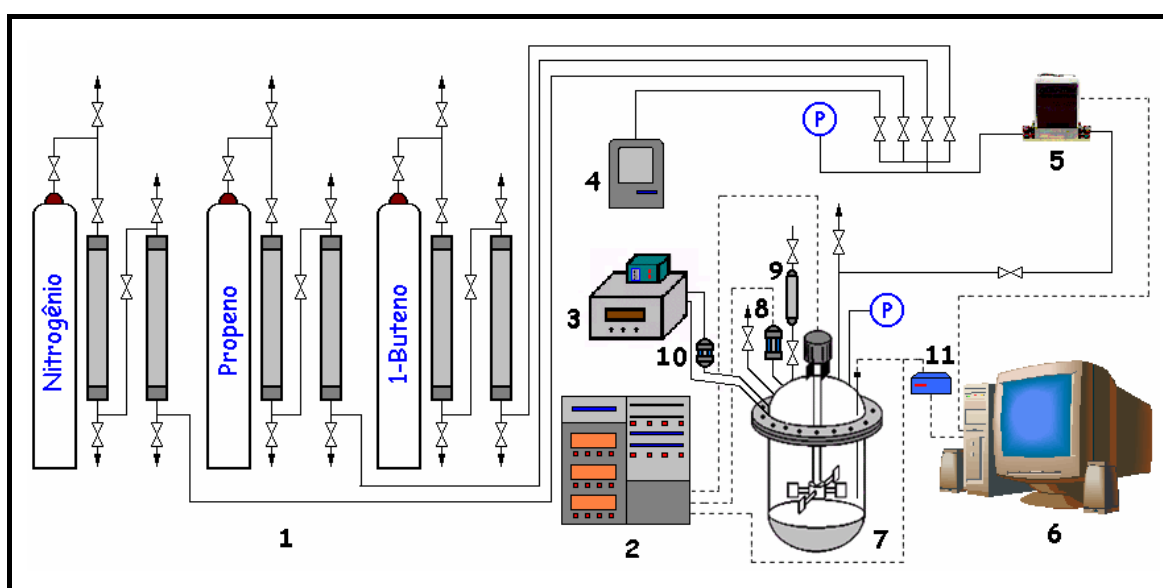


Figura 4.1 – Esquema da Unidade Experimental Usada nas Reações

1. Sistema de armazenamento e purificação de gases;
2. Módulo PARR 4842 (Parr Instruments, Moline, Illinois, USA) utilizado para o monitoramento e controle de temperatura, pressão e agitação do reator durante as reações de polimerização;
3. Banho de resfriamento LAUDA E100 (Lauda, Lauda-Königshofen, Germany) com bomba de recirculação e controlador de temperatura, utilizado para manter a temperatura do meio reacional no valor desejado;
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 5860 *i* (Brooks Instruments, Hatfield, Pennsylvania, USA), utilizado para contabilizar a massa de gás alimentado ao reator;
6. Microcomputador para aquisição de sinais de temperatura do meio reacional e da 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, Moline, Illinois, USA), equipado com serpentina interna para refrigeração e controle de temperatura;
8. Transdutor ASHCROFT K2 (Dresser Instruments, Milford, Connecticut, USA), utilizado para medir a pressão dentro do reator;
9. Bomba de injeção de catalisador, confeccionada em aço 316 com capacidade volumétrica de 30 ml;
10. Válvula solenóide ASCO 8262 (ASCO, Florham Park, New Jersey, USA), utilizada na malha de controle de temperatura, permitindo a passagem de água de refrigeração pela serpentina interna do reator;
11. Módulo de condicionamento de sinais do termopar, modelo ADAM 3011 (Advantech, Cincinnati, Ohio, USA).

4.3.1. OUTROS ACESSÓRIOS

Os seguintes acessórios fazem parte do sistema experimental:

- Balança GEHAKA, modelo BG-400 (GEHAKA, São Paulo, Brasil) com precisão de três casas decimais, usada para pesar amostras;
- Balança analítica AINSWORTH (Denver Instruments, Denver, Colorado, USA) com precisão de quatro casas decimais, utilizada para pesar reagentes;
- Placas de agitação e aquecimento FISATON 753A (Fisatom Equipamentos Científicos, São Paulo, Brasil), utilizada para homogeneização de reagentes;

- 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., Newburyport, 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.

4.3.2. SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

A temperatura do meio reacional e a alimentação de gases são acompanhadas em linha através de um microcomputador equipado com sistema de aquisição de dados AD/DA (analógico-digital/digital-analógico). Para isso, utiliza-se uma placa de aquisição PCI-1710 (Advantech Brasil, São Paulo, SP) com precisão de 12 bits, contendo 16 canais de entrada analógica (-5/+5Vcc ou 0/5Vcc ou 0/10Vcc ou 4-20mA) e dois canais de saída analógica (0-10 Vcc). O Software *ADPol 2.0* ^[16] é utilizado para aquisição de dados e como uma interface amigável para o usuário. O programa foi desenvolvido em Visual Fortran[®] especialmente para aquisição de dados das unidades de polimerização de olefinas (ver Apêndice B). A Figura 4.2 mostra a tela principal de aquisição de dados.

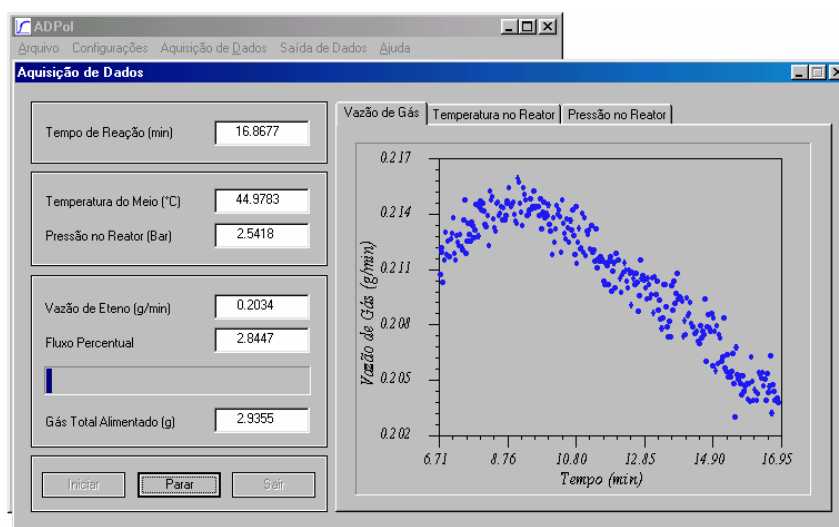


Figura 4.2 – Software de Aquisição de Dados

4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de homopolimerização e copolimerização em massa foram conduzidas a 60°C no reator PARR 4562. O aquecimento do meio reacional foi feito através de uma manta de aquecimento externa, acoplada ao reator. Durante as polimerizações, o sistema reacional foi continuamente agitado a 500 rpm através de um agitador equipado com um impelidor do tipo turbina. A linha de alimentação de gases foi equipada com um medidor de fluxo mássico Brooks 5860 *i*. A temperatura do meio reacional e a vazão de alimentação dos gases foram monitoradas em linha com um microcomputador equipado com uma placa de aquisição PCI-1710. Para aquisição de dados foi utilizado o software *ADPol 2.0*^[16], desenvolvido em Visual Fortran[®].

A Tabela 4.1 mostra as condições experimentais utilizadas nas reações de polimerizações. Nas reações de copolimerização com o propeno, o conteúdo de 1-buteno variou de 0 a 100 %. Os conteúdos do cocatalisador e do catalisador foram especificados de forma que fosse mantida a razão 20 mg de *TEA* / 100 g de monômero e 4 mg de *CAT* / 100 g de monômero.

Tabela 4.1 – Condições Utilizadas nas Polimerizações

C_4^- (% peso)	T_R (°C)	<i>TEA</i> (mg)	<i>CAT</i> (mg)	t_{Pol} (min)	A_M (rpm)
0-100	60	20-40	4-8	30	500

Na Tabela 4.1 C_4^- é o monômero 1-buteno, T_R é a temperatura, *CAT* é o catalisador $TiCl_4/MgCl_2$, T_{Pol} é o tempo de polimerização e A_M é agitação do meio reacional.

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.5.1. COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA

A composição e a microestrutura do copolímero foram determinadas por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C. O copolímero de propeno / 1-buteno foi caracterizado através dos grupos CH₃, CH₂ e CH. A Figura 4.3A exibe o espectro característico do

polipropileno puro. A Figura 4.3B mostra o espectro do homopolímero de 1-buteno. Por sua vez, a Figura 4.4 ilustra um espectro característico do poli(propeno / 1-buteno).

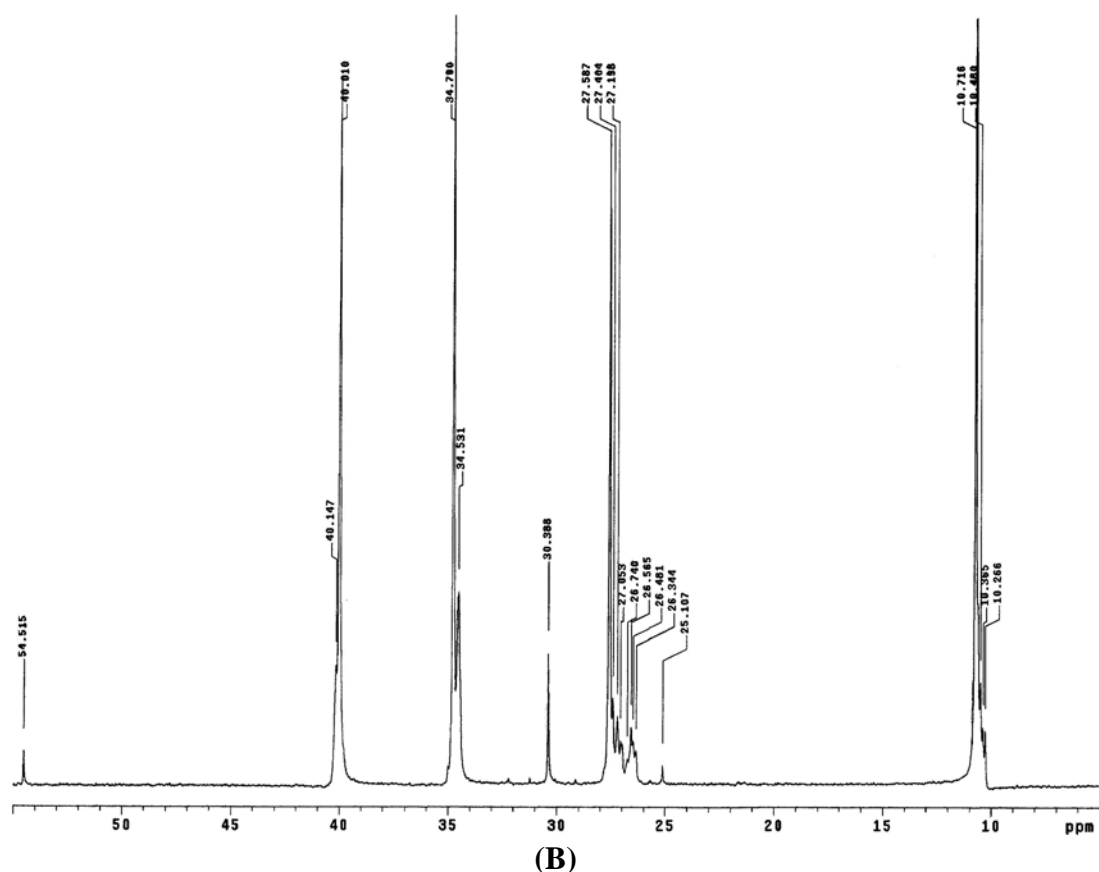
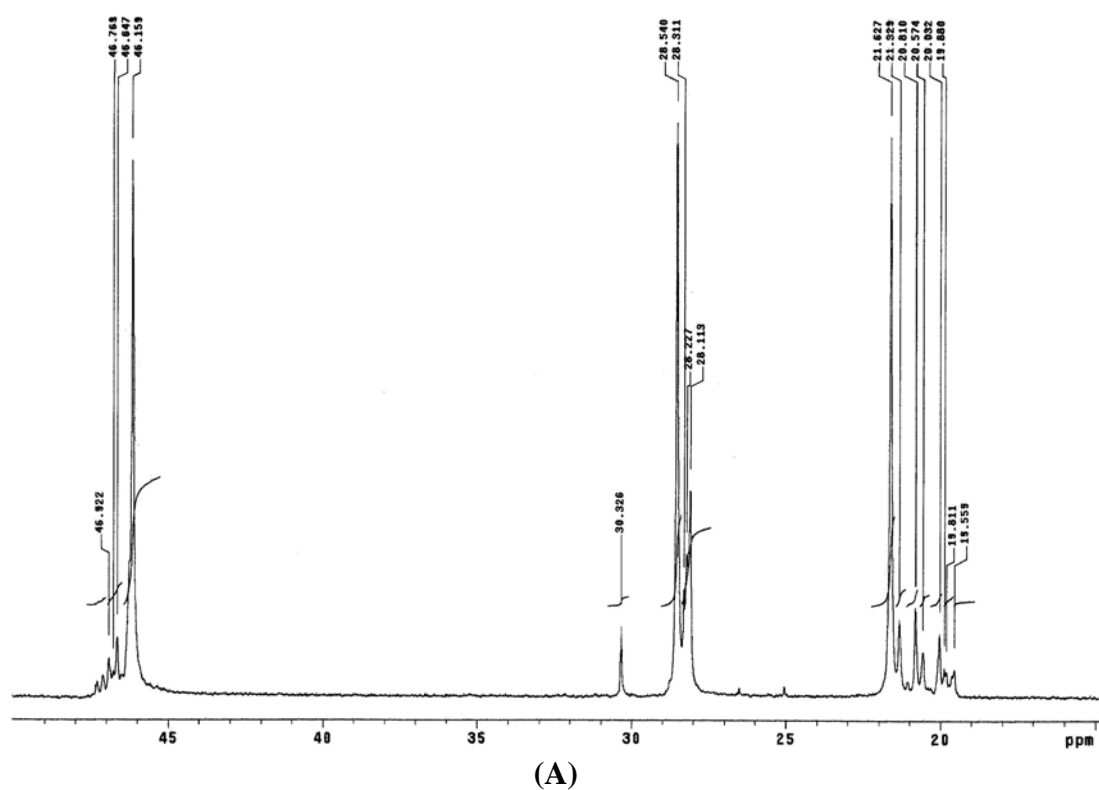


Figura 4.3 – Espectro de RMN de ^{13}C . (A) Polipropileno; (B) Poli(1-buteno)

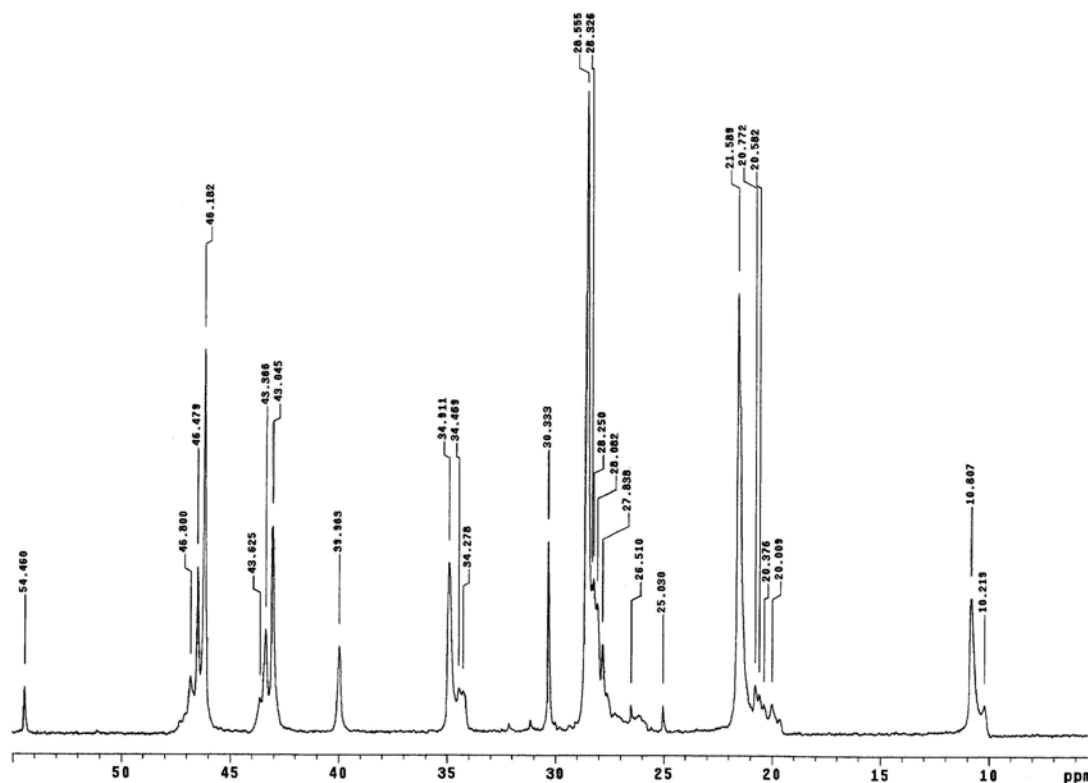
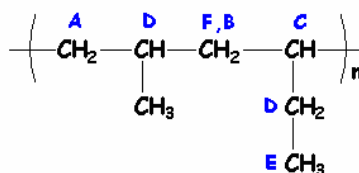


Figura 4.4 – Espectro de RMN de ^{13}C do Copolímero de Propeno / 1-Buteno

A caracterização do copolímero foi realizada tomando como base os sinais referentes aos grupos CH_2 e CH . Vale salientar que os sinais da metila não foram levados em consideração, devido ao longo tempo de relaxação. A Tabela 4.2 mostra a faixa de detecção esperada para cada sinal, baseado nos espectros de RMN. De acordo com a Tabela 4.2, para o polipropileno o pico referente ao CH_2 pode ser encontrado em uma faixa de detecção de 46-47 ppm, enquanto o pico referente ao CH encontra-se em 28 ppm. Para o poli(1-buteno) são obtidos picos em torno de 40 ppm para o CH_2 e de 35 ppm para o CH .

Tabela 4.2 – Caracterização do Poli(propeno / 1-buteno)



Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
A	CH_2	46.2 – 47.1
B	CH_2^α	43.1 – 43.6
F	CH_2	40.0
C	CH	35.0
D	$\text{CH} + \text{CH}_2$	28.6, 28.1
E	CH	10.2 – 10.8

A composição de 1-buteno ($\mathfrak{S}_{C_4}^-$) no copolímero foi determinada com base nas distribuições de díades, de acordo com as seguintes equações:^[17]

$$B = [BB] + 0.5[BP] \quad (4.01)$$

$$P = [PP] + 0.5[BP] \quad (4.02)$$

$$\mathfrak{S}_{C_4}^- = \frac{B}{B+P} = \frac{[BB] + 0.5[BP]}{[BB] + [PP] + [BP]} \quad (4.03)$$

A Tabela 4.3 mostra o grau de incorporação de 1-buteno ($\mathfrak{S}_{C_4}^-$) em condições experimentais distintas em relação à concentração de 1-buteno ($X_{C_4}^-$) alimentada ao reator. Observa-se que a incorporação do comonômero na cadeia polimérica ocorre de forma significativa em todas as condições operacionais e com alta produtividade. Apesar disso, observa-se que a atividade catalítica é influenciada de forma significativa pela concentração de 1-buteno na alimentação do reator. Como consequência da menor reatividade do 1-buteno, a atividade da polimerização diminui à medida que a concentração de 1-buteno é aumentada na alimentação da batelada, como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Incorporação de 1-Buteno a Cadeia Polimérica

<i>Experimento</i>	$X_{C_4}^-$ (% peso)	<i>Atividade</i> (Kg _{POI} /g _{CAT} /h)	$\mathfrak{S}_{C_4}^-$ (% peso)
R01	0	15.0	0.00
R02	5	15.7	4.24
R03	10	14.0	4.59
R04	10	15.0	6.25
R05	50	5.0	33.73
R06	90	9.0	82.68
R07	95	8.5	89.82
R08	100	6.0	100.00

A microestrutura do copolímero foi determinada a partir dos sinais da metila do propeno. A Figura 4.5 ilustra o espectro de RMN de ^{13}C referente à metila do propeno, obtido para o copolímero com incorporação de 4.6 % de 1-buteno (Experimento R03), com seqüência de pêntades centradas em tríades BPB, BPP e PPP^[18, 19], onde P e B correspondem ao propeno e ao 1-buteno, respectivamente.

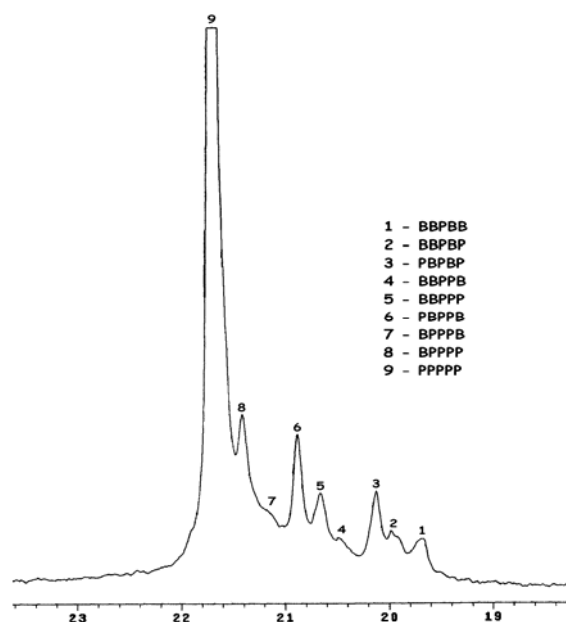


Figura 4.5 – Sequência de Pêntades no Poli(propeno / 1-buteno)

A Tabela 4.4 ilustra o assinalamento das pêntades referente ao propeno, cujos resultados correspondem a duas copolimerizações com incorporação de 4.6 e 33.7 % de 1-buteno (Experimentos R03-R05). Observa-se que, apesar de existir predominância de pêntades relativas ao propeno (centradas nas tríades BPB, BPP e PPP)^[18, 19], a incorporação de 1-buteno na cadeia ocorre de forma significativa, praticamente em todas as seqüências e de forma aleatória (dada a elevada concentração das seqüências BPB e BPP).

Tabela 4.4 – Sequência em Pêntades do Copolímero

CH3 (ppm)	Seqüência	Pêntades (% mol)		
		R03	R04	R05
21.60	PPPPP	58.12	67.63	37.38
21.40	BPPPP	8.49	6.80	38.62
21.20	BPPPB	5.12	3.33	2.81
20.88	PBPPB	8.67	5.76	5.69
20.65	BBPPP	5.31	4.47	4.11
20.45	BBPPB	3.06	1.91	3.95
20.12	PBPBP	4.96	4.22	5.78
19.98	BBPBP	3.02	3.12	
19.67	BBPBB	3.24	2.76	1.66

A distribuição da taticidade do copolímero foi observada através dos valores de tríades isotáticas (*mm*), heterotáticas (*mr*) e sindiotáticas (*rr*) e pêntades centradas nas tríades determinadas a partir do grupo CH referente ao 1-buteno, encontrado na faixa de

detecção de 10.2-10.8 ppm. A Figura 4.6 mostra a distribuição de tríades no copolímero obtido dos experimentos R03-R05. Observa-se que o 1-buteno incorporado no copolímero apresenta configuração predominantemente isotática (*mm*).

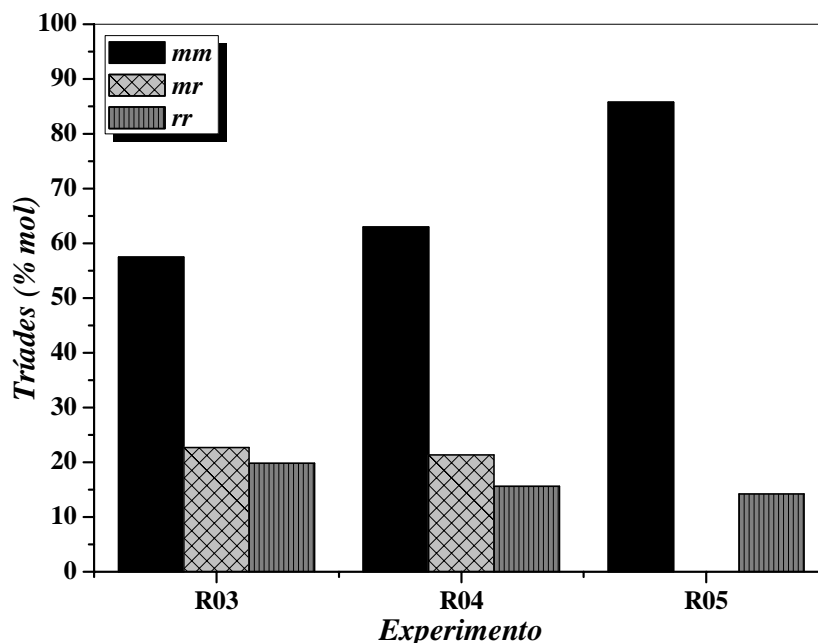


Figura 4.6 – Distribuição de Tríades no Poli(propeno / 1-buteno)

O comprimento médio das seqüências do propeno (\bar{n}_p) e do 1-buteno (\bar{n}_B) determinado com base nas distribuições de díades pode ser dado como:^[17]

$$\bar{n}_B = \frac{[BB] + 0.5[BP]}{0.5[BP]} \quad (4.04)$$

$$\bar{n}_p = \frac{[PP] + 0.5[BP]}{0.5[BP]} \quad (4.05)$$

A seqüência de díades também pode ser usada para o cálculo do produto das razões de reatividade, geralmente expresso pela seguinte equação:^[20]

$$r_1 \cdot r_2 = 4 \frac{[PP][BB]}{[BP]^2} \quad (4.06)$$

As razões de reatividade do propeno (r_1) e do 1-buteno (r_2) podem ser então expressas como:^[20]

$$r_1 = 2 \frac{[PP]\Psi}{[BP]} \text{ e } r_2 = 2 \frac{[BB]}{[BP]\Psi} \quad (4.07)$$

onde Ψ é a razão entre as concentrações molares de 1-buteno e propeno na corrente de alimentação.

A Tabela 4.5 ilustra o comprimento médio das seqüências do propeno (\bar{n}_p) e do 1-buteno (\bar{n}_b), o produto $r_1 \cdot r_2$ e as razões de reatividade dos monômeros, determinados através das distribuições de seqüências de díades. Observa-se que o comprimento médio das seqüências dos monômeros reflete o efeito da concentração desses monômeros no meio reacional. Por exemplo, \bar{n}_p assume valores elevados quando a fração de propeno no copolímero é elevada e \bar{n}_b é relativamente superior a \bar{n}_p quando a concentração de 1-buteno no copolímero é elevada. Entretanto, nos casos onde o copolímero é composto essencialmente por 1-buteno, o tamanho médio das seqüências de 1-buteno é em média quatro vezes inferior a \bar{n}_p (ver experimentos R04 e R06). Isto ocorre provavelmente porque a baixa reatividade do 1-buteno contribui para a sua menor incorporação e, conseqüentemente, para a formação de curtas seqüências de 1-buteno quando comparadas as seqüências de propeno.

Tabela 4.5 – Comprimento Médio das Seqüências e Razões de Reatividade

<i>Experimento</i>	$\mathfrak{S}_{C_4}^-$ (% peso)	\bar{n}_B	\bar{n}_P	$r_1 \cdot r_2$	r_1	r_2
R02	4.24	1.01	30.12	0.28	1.15	0.24
R03	4.59	1.01	27.74	0.25	1.06	0.23
R04	6.25	1.02	20.01	0.38	1.58	0.24
R05	33.73	1.53	4.00	1.58	2.25	0.70
R06	82.68	5.12	1.43	1.78	2.91	0.61
R07	89.82	8.29	1.25	1.85	3.62	0.51

De acordo com a Tabela 4.5 o produto $r_1 \cdot r_2$ aumenta com a concentração de 1-buteno na cadeia polimérica. Vale salientar que os valores obtidos para $r_1 \cdot r_2$ são um forte indicativo de que as copolimerizações em batelada com este sistema catalítico não podem ser classificadas por nenhum dos três tipos clássicos de copolimerização: ideal, $r_1 \cdot r_2 = 1$; alternada, $r_1 \cdot r_2 = 0$; ou bloco, $r_1 > 1$ e $r_2 > 1$. Contudo, os valores das razões de reatividade dos monômeros determinadas em uma ampla faixa de composição do

copolímero (0-100 % em peso de 1-buteno) mostram que r_1 é sistematicamente superior a r_2 , onde r_1 assume valores superiores a unidade enquanto r_2 mantém-se inferior a 1 em toda a faixa de composição do copolímero. Os valores das razões de reatividade dos monômeros apresentados na Tabela 4.5 indicam que os monômeros não assumem uma distribuição verdadeiramente aleatória na cadeia polimérica, constituindo um polímero pseudo-randômico enriquecido de propeno.

4.5.2. CRISTALINIDADE DO MATERIAL POLIMÉRICO

A cristalinidade da resina polimérica foi determinada através de análises de difração de raio-X e de calorimetria diferencial de varredura. A Figura 4.7 mostra os difratogramas característicos dos polímeros obtidos nos experimentos.

A análise dos difratogramas da Figura 4.7 revela que, mesmo quando o teor de 1-buteno na cadeia polimérica é elevado (por exemplo, a amostra com 34 % de incorporação em base mássica, experimento R05), o copolímero mantém uma estrutura cristalina similar à do polipropileno. De fato, isto parece comprovar de forma independente os resultados obtidos em relação à microestrutura do polímero, os quais atestavam a predominância de pântades relativas ao propeno (ver Tabela 4.4).

A Tabela 4.6 mostra valores de cristalinidade dos copolímeros obtidos por DRX e DSC. Os valores de cristalinidade obtidos para o homopolímero de propeno e para os copolímeros podem ser considerados relativamente baixos, quando comparados aos valores tabelados para polímeros sintetizados com catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$, que apresentam cristalinidade na faixa de 50-70 %.^[21] Contudo, a cristalinidade obtida para o homopolímero de 1-buteno encontra-se dentro da faixa de valores tabelados (48-55 %).^[22]

Os baixos valores de cristalinidade (ver Tabela 4.6) obtidos podem ser atribuídos à ausência de um doador de elétrons externo durante as polimerizações. Em polimerizações de olefinas, um doador de elétrons tem um papel importante, pois exerce forte efeito sobre o centro ativo do catalisador Ziegler-Natta, alterando comportamento cinético e estereoquímico da reação. Atuam fundamentalmente no envenenamento seletivo dos sítios atáticos (responsáveis pela produção de polímero amorfo). Além

disso, podem transformar os sítios átaticos remanescentes em centros altamente iso-específicos, responsáveis pelo aumento da isotaticidade e cristalinidade do polímero formado.^[23, 24] Apesar disso, a produção de homopolímeros com baixa cristalinidade é interessante para aplicações onde é requerida alta transparência e fusão rápida da resina.

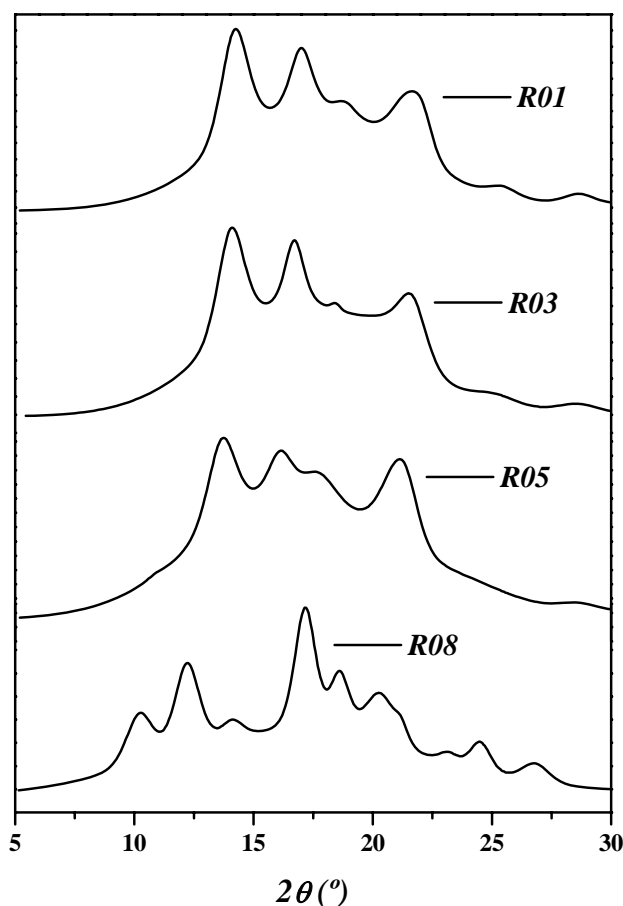


Figura 4.7 – Difratograma das Amostras de Polímeros

A Tabela 4.6 também mostra que a temperatura de fusão dos copolímeros é influenciada significativamente pela incorporação de 1-buteno na cadeia polimérica. Observa-se que uma pequena incorporação de 1-buteno (Experimento R04) favorece a diminuição significativa da T_m (em torno de 17 °C, quando comparada à T_m do polipropileno). Esta diminuição significativa da T_m revela uma potencial aplicação desta resina, por exemplo, em aplicações que requerem um filme com reduzida temperatura de selagem. Outro aspecto importante, já discutido anteriormente, diz respeito à expressiva diminuição da T_m do copolímero (Experimento R05), cujo valor chega a ser 10 °C inferior a do poli(1-buteno) puro.

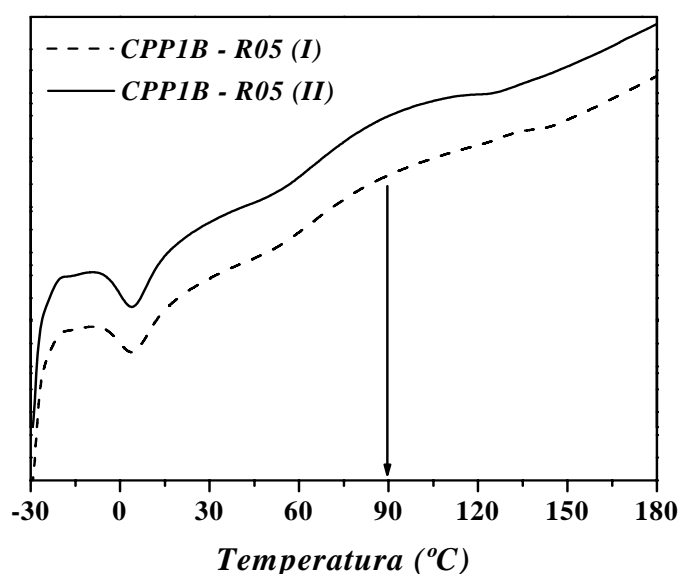
Tabela 4.6 – Influência do Teor de 1-Buteno sobre a Cristalinidade

Experimento	$X_{C_4}^-$ (% peso)	$\mathfrak{S}_{C_4}^-$ (% peso)	T_m (°C)	Cristalinidade (%)	
				DSC [†]	XRD
R01	0	0.00	157.9	41.67	49.10
R04	10	6.25	140.5	23.21	36.17
R05	50	33.73	90.7	12.13	33.69
R08	100	100.00	100.2	—	48.06

[†] Baseado no calor de fusão do polipropileno 100% cristalino: $\Delta H_f^* = 165 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [25]

Sabe-se que a introdução de um comonômero numa cadeia polimérica cria descontinuidades capazes de reduzir a cristalinidade e o ponto de fusão do material em relação aos valores originais do homopolímero. Pequenas imperfeições na estrutura da cadeia polimérica resultam numa baixa densidade e menor índice de refração, o que confere maior transparência ao polímero. [3]

A Figura 4.8 mostra réplicas de DSC de uma mesma amostra do copolímero com incorporação de 34% de 1-buteno (ver Tabela 4.6). O mais interessante é notar que a T_m é relativamente mais baixa que a obtida para o poli(1-buteno) puro. Neste caso, as imperfeições estruturais na cadeia parecem contribuir de forma significativa para a redução da cristalinidade do material polimérico. Isto pode ser interessante para um grande número de diferentes aplicações que requeiram fusão rápida do material polimérico.

**Figura 4.8** – Efeito do Teor de 1-buteno sobre a Cristalinidade do Copolímero

A Figura 4.9 mostra as curvas características dos polímeros. Observam-se picos bem distintos referentes à temperatura de fusão do polipropileno, do poli(1-buteno) e do poli(propeno / 1-buteno). A curva do poli(1-buteno) apresenta ainda como característica uma transição de fase referente à cristalização do polímero, cuja temperatura de cristalização (T_c) fica em torno de 20 °C. Entretanto, não é incomum obter valores de T_c na faixa de 4–20 °C de acordo com a composição do copolímero. Observa-se também, nas curvas do polipropileno e do copolímero, a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de -10 °C. Em relação ao polipropileno é possível encontrar valores na literatura na faixa -15–10 °C.^[26]

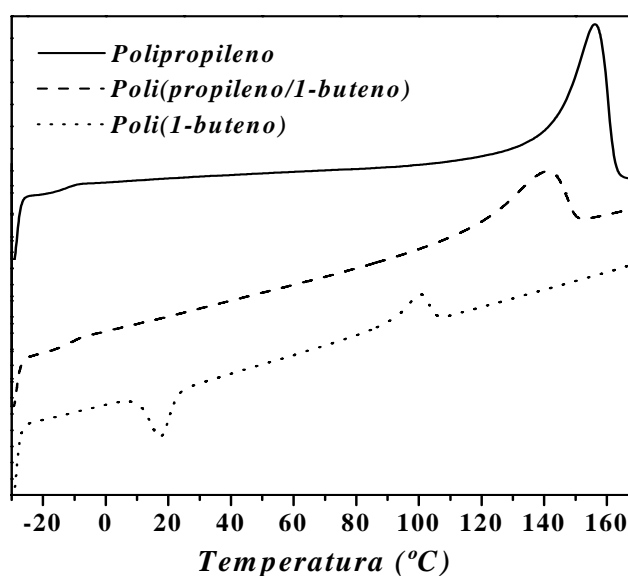


Figura 4.9 – Efeito da Composição Sobre a Temperatura de Fusão

Com o intuito de avaliar como um doador de elétrons pode influenciar a cristalinidade do material polimérico, novos experimentos foram realizados. As condições experimentais encontra-se na Tabela 4.7. Nos experimentos, a razão catalisador / DMMCHS ($\mathcal{R}_{\text{CAT/ED}}$), em base mássica, foi variada dentro da faixa de 1.6-2.3. Observa-se que a temperatura de fusão e a cristalinidade do material polimérico, determinadas por DSC, foram aumentadas de forma significativa como consequência do efeito do doador de elétrons. A Tabela 4.7 mostra que taxas de reação elevadas podem ser obtidas para baixas concentrações de DMMCHS.

Tabela 4.7 – Influência do Doador de Elétrons sobre a Cristalinidade

Experimento	T _R (°C)	R _{CAT/DE} (p/p)	H ₂ (% mol)	φ (Kg _{POL} /g _{CAT} /h)	X _{C₄} ⁼ (% mol)	T _m (°C)	Cristalinidade (%) [†]	I ₂ (g/10 min)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PI
R09	80	1.89	0.38	10.58	0.00	163.03	53.48	NA	47929	320463	6.69
R10	70	2.25	0.38	22.78	0.00	162.48	49.66	0.56	73781	538293	7.30
R11	70	1.61	0.40	32.81	10.20	139.61	31.39	13.98	55459	237871	4.29

[†]Cristalinidade determinada por DSC baseada no calor de fusão do polipropileno 100% cristalino: $\Delta H_f^* = 165 J \cdot g^{-1}$ [25]

A Tabela 4.7 mostra que as elevadas taxas de reação foram obtidas, provavelmente devido ao efeito do hidrogênio durante as polimerizações. A habilidade do hidrogênio de atuar como agente de transferência de cadeia pode ser claramente notada, pois o peso molecular médio é afetado de forma significativa pelo hidrogênio presente no meio reacional, como ilustrado na Tabela 4.7. No caso particular do experimento R09, observa-se que o efeito combinado da temperatura de reação e do hidrogênio conduz a uma redução significativa dos pesos moleculares médios. Como pode ser observado, os pesos moleculares médios e os índices de polidispersão são significativamente menores, quando comparados aos obtidos para o homopolímero de propeno.

Medidas do índice de fluidez são geralmente aceitas como indicador adicional do peso molecular médio e das distribuições de peso molecular de resinas poliméricas. A Tabela 4.7 também ilustra valores do índice de fluidez (I_2) obtidos de acordo com a norma ASTM D1238 (190 °C, 2.16 Kg). Observa-se que o índice de fluidez do copolímero (Amostra R11) é aproximadamente 25 vezes maior que o I_2 obtido para o homopolímero (Amostra R11), confirmando de forma independente os resultados de GPC. Além disso, é muito importante observar que os valores do I_2 estão dentro da faixa de interesse comercial.

4.5.3. DESCONVOLUÇÃO DE DISTRIBUIÇÕES DE PESO MOLECULAR

As distribuições de pesos moleculares (MWDs) foram determinadas a partir de análises de cromatografia de permeação em gel (GPC). As MWDs das amostras R09-R11 foram desconvoluídas com o auxílio de técnicas de desconvolução. É muito importante enfatizar que o sistema catalítico empregado nas polimerizações é muito sensível ao hidrogênio presente no meio reacional. Análises de GPC foram realizadas para os experimentos R01-R08; entretanto, não foi possível computar os pesos moleculares médios das amostras em função da baixa solubilidade do polímero no solvente (TCB) usado como fase móvel. Além disso, uma considerável fração de polímero foi freqüentemente detectada fora da faixa de peso moleculares dos padrões usados para calibração do GPC. Ambos os fatores são fortes indicativos de que as resinas preparadas na ausência de hidrogênio possuem pesos moleculares médios muito elevados.

Desconvolução de distribuições de peso molecular (MWDs) são extensivamente empregadas com a finalidade de obter informações sobre a cinética de polimerização e interpretação das características do sistema catalítico empregado na reação de polimerização. As MWDs são geralmente descritas como uma soma de distribuições de Schulz-Flory (fração mássica de polímero de tamanho de cadeia i produzido por cada sítio j).^[27]

$$W_i = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j w_{i,j} \quad (4.08)$$

onde NS é o número de sítios ativos, α_j é a fração mássica de polímero produzido por cada sítio catalítico j e $w_{i,j}$ é a distribuição de Schulz-Flory em massa, representada como:^[28]

$$w_{i,j} = i(1 - q_j)^2 q_j^{i-1} \quad (4.09)$$

A probabilidade de propagação (q) é representada como:

$$q = \frac{K_p M}{K_p M + \sum_k K_T X_k} \quad (4.10)$$

onde M e X são as concentrações de monômero e de agentes de transferência de cadeia, K_p e K_T são as constantes cinéticas de propagação e de agentes de transferência de cadeia.

A distribuição de Schulz-Flory escrita com base em curvas de separação do GPC, assume a seguinte forma:

$$w_{i,j} = \ln(10) i^2 (1 - q_j)^2 q_j^{i-1} \quad (4.11)$$

O conjunto de equações composto por $2NS - 1$ variáveis desconhecidas (as dimensões de q e α são NS e $NS - 1$, respectivamente) foi resolvido numericamente, com o auxílio do algoritmo de busca direta COMPLEX.^[29] A rotina numérica DBCPOL

obtida da biblioteca numérica IMSL™ [30] foi usada na implementação do código computacional.

Valores da probabilidade de propagação são normalmente próximos de 1. [27, 31] Por esta razão, a estimação de q é geralmente difícil. Assim, em muitos casos é mais conveniente estimar o peso molecular médio em massa (M_w) das frações individuais de polímero, podendo ser relacionadas a q como: [28]

$$M_w = M_0 \left(\frac{1+q}{1-q} \right) \quad (4.12)$$

onde M_0 é o peso molecular de cada unidade monomérica.

A Figura 4.10 ilustra as MWDs obtidas de análises de GPC, desconvoluídas em distribuições de Schulz-Flory. Observa-se que cinco distribuições de Schulz-Flory são necessárias para descrever os dados de GPC das amostras de homopolímero (experimentos R09 e R10). No caso particular do experimento R11, apenas quatro sítios são requeridos para descrição da MWD do polímero. A Tabela 4.8 apresenta os valores dos parâmetros estimados para o modelo. Os valores dos pesos moleculares médios preditos pela desconvolução baseada em distribuições de Schulz-Flory estão bem próximos do valores determinados através de análises de GPC.

Tabela 4.8 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory

Experimento	M_w (g/mol)		Erro (%)	Sítio	α	q	M_w (g/mol)
	GPC	Schulz-Flory					
R09	320463	321358	0.28	I	0.078	0.9999	1698739
				II	0.094	0.9895	19879
				III	0.197	0.9996	540941
				IV	0.285	0.9990	198863
				V	0.346	0.9970	68631
R10	538293	576180	7.04	I	0.118	0.9999	2575497
				II	0.125	0.9944	36933
				III	0.226	0.9997	763490
				IV	0.265	0.9977	90972
				V	0.266	0.9992	266914
R11	237871	226193	4.91	I	0.113	0.9998	876910
				II	0.144	0.9941	35344
				III	0.322	0.9992	264155
				IV	0.421	0.9976	87779

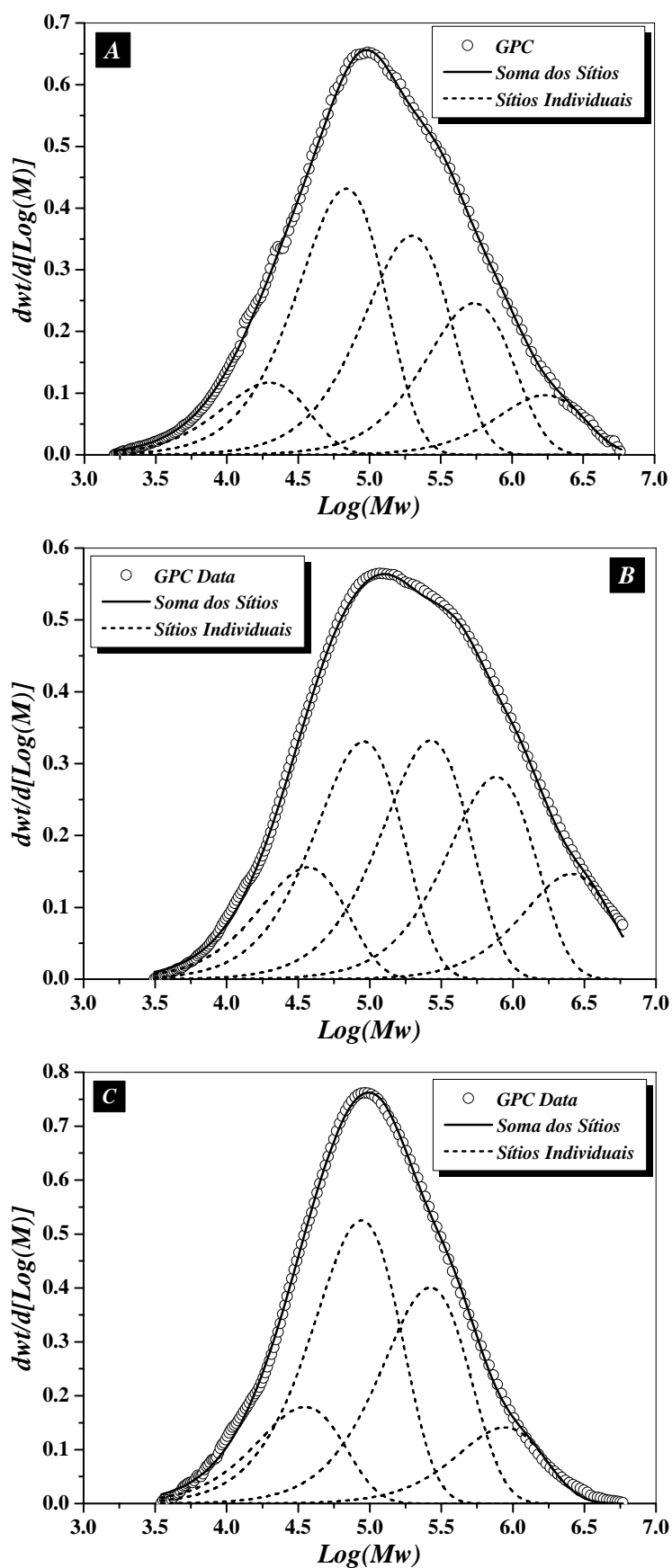


Figura 4.10 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory.
(A) R09; (B) R10; (C) R11

De acordo com a Figura 4.10 e a Tabela 4.8, é provável que os diferentes sítios ativos respondam de forma distinta às condições de reação (por exemplo, a temperatura de reação e a concentração de 1-buteno). Por esta razão, as formas das MWDs são significativamente diferentes. Como consequência, os MWs e as frações de polímero (α_s) preditas pelas distribuições individuais de Schulz-Flory podem ser muito diferentes, como mostra a Tabela 4.8.

4.5.4. MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

As superfícies das partículas poliméricas foram examinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens de partículas inicialmente cobertas por uma fina camada de ouro ou platina foram registradas com um microscópio Hitachi S800 (Hitachi, Tokyo, Japan), operando com um feixe de elétrons de 15 keV.

A Figura 4.11 mostra a morfologia das partículas de polímero (amostras R09-R11). Observa-se que as partículas crescem uniformemente, conduzindo à formação de um material polimérico com boas características morfológicas, provavelmente devido a uma apropriada remoção de calor pelo monômero líquido presente no meio reacional. Entretanto, vale salientar que à medida que o copolímero é enriquecido em 1-buteno (por exemplo, $\mathfrak{S}_{C_4}^=$ na faixa de 20%) torna-se difícil obter partículas poliméricas esféricas devido à formação de material elastomérico e aglomeração.

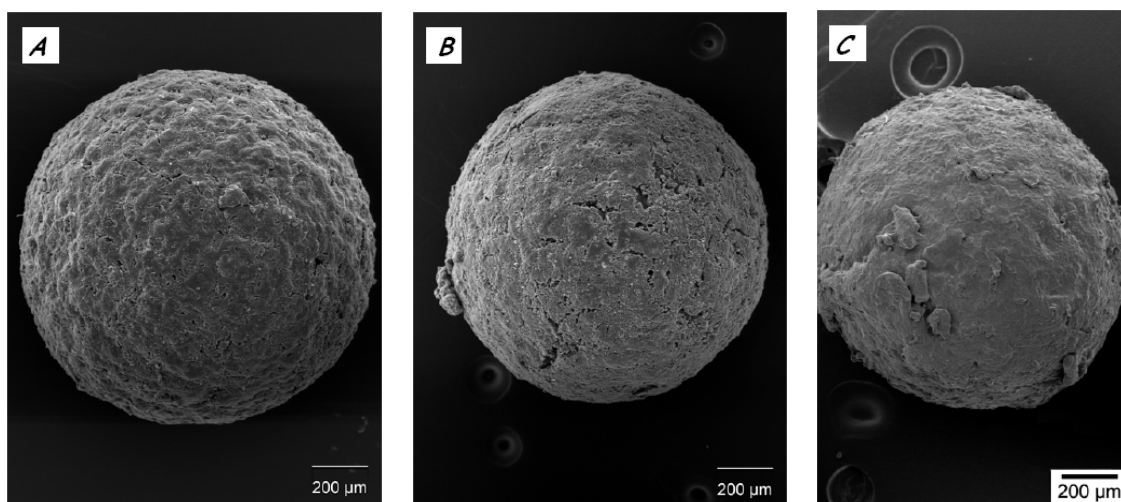


Figura 4.11 – Morfologia das Partículas Poliméricas. (A) R09; (B) R10; (C) R11

4.6. CONCLUSÕES

O estudo experimental foi realizado com o objetivo principal de avaliar a viabilidade da produção do copolímero de propeno / 1-buteno através de polimerizações em massa conduzidas com catalisador heterogêneo de alta atividade.

As análises realizadas do material polimérico revelam que a produção de copolímeros de propeno / 1-buteno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa é viável. A produção de copolímeros de propeno/1-buteno é nova no que concerne à síntese destes copolímeros em condições de reação similares às empregadas nos processos industriais, pois apresenta velocidades de reação compatíveis com as obtidas no ambiente industrial.

Observa-se ainda que é possível incorporar o 1-buteno de forma significativa na cadeia polimérica, resultando na diminuição da temperatura de fusão do polímero, quando comparada ao homopolímero polipropileno. Adicionalmente, a inclusão de 1-buteno 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.

Medidas de GPC e índice de fluidez mostram que o peso molecular médio e o índice de polidispersão do copolímero podem diminuir de forma significativa quando comparados com os valores obtidos para resinas de polipropileno. Entretanto, os pesos moleculares médios podem ser efetivamente controlados através da manipulação da concentração de hidrogênio no meio reacional, como é conveniente no ambiente industrial.

A desconvolução de distribuições de pesos moleculares em distribuições de Schulz-Flory revelam que o catalisador apresenta distintos sítios ativos para a polimerização. Além disso, os sítios ativos presentes no sistema catalítico respondem distintamente à temperatura de reação e à concentração de 1-buteno no meio reacional.

Análises de DSC indicam que a ausência de um doador de elétrons pode causar a diminuição da cristalinidade do homopolímero de polipropileno e dos copolímeros de

propeno / 1-buteno obtidos com diferentes frações de 1-buteno, podendo ser útil para certas aplicações que requeiram rápido fusão da resina. Um doador de elétrons externo pode ser usado para regular a cristalinidade e o grau de isotaticidade da resina.

4.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SACCHI, M. C.; SHAN, C. J.; FORLINI, F.; TRITTO, I.; LOCATELLI, P.; 1993, "Effect of Internal and External Lewis-Bases on Propene/1-Butene Copolymerization with MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, v. 14, n. 4, p. 231-238.
- [2] KITILSEN, P.; MCKENNA, T. F.; 2001, "Study of the Kinetics, Mass Transfer, and Particle Morphology in the Production of High-Impact Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 5, p. 1047-1060.
- [3] DEL DUCA, D.; MOORE JR, E. P.; "End-Use Properties", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Edward P. Moore Jr. (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 237-254, 1996.
- [4] ARNOLD, M.; HENSCHKE, O.; KNORR, J.; 1996, "Copolymerization of Propene and Higher α -Olefins with the Metallocene Catalyst Et[Ind]₂HfCl₂/Methylaluminoxane", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 197, p. 563.
- [5] MAREGA, C.; MARIGO, A.; SAINI, R.; FERRARI, P.; 2001, "The Influence of Thermal Treatment and Processing on the Structure and Morphology of Poly(propylene-ran-1-butene) Copolymers", *Polymer International*, v. 50, n. 4, p. 442-448.
- [6] COOVER, H. W., MCCONNELL, R. L., JOYNER, F. B., SLONAKER, D. F., COMBS, R. L.; 1966, "Costereosymmetric Alpha-Olefin Copolymers", *Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry*, v. 4, n. 10PA, p. 2563-2582.

- [7] LAPUTTE, R.; GUYOT, A.; 1969, "Sur les Systèmes Catalytiques $TiCl_4-AlR_3$. II. Etude Cinétique de la Copolymérisation Propylène-Butène-1", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 129, p. 234-249.
- [8] KISSIN, Y. V.; BEACH, D. L.; 1983, "A Kinetic Method of Reactivity Ratio Measurement in Olefin Co-Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 21, n. 4, p. 1065-1074.
- [9] KRENTSEL, B. A.; KISSIN, Y. V.; KLEINER, V. I.; STOTSKAYA, L. L.; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, New York, Hanser Publishers, 1997.
- [10] SACCHI, M. C.; FAN, Z. Q.; FORLINI, F.; TRITTO, I.; LOCATELLI, P.; 1994, "Use of Different Alkoxysilanes as External Donors in $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts to Obtain Propene / 1-Butene Copolymers with Different Microstructure", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 195, n. 8, p. 2805-2816.
- [11] XU, J.; FENG, L.; YANG, S.; YANG, Y.; KONG, X.; 1997, "Influence of Electron Donors on the Tacticity and the Composition Distribution of Propylene-Butene Copolymers Produced by Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Macromolecules*, v. 30, n. 25, p. 7655-7660.
- [12] ABIRU, T.; MIZUNO, A.; WEIGAND, F.; 1998, "Microstructural Characterization of Propylene-Butene-1 Copolymer Using Temperature Rising Elution Fractionation", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, n. 9, p. 1493-1501.
- [13] COLLINA, G.; NORISTI, L.; STEWART, C. A.; 1995, "Propene-co-Butene Random Copolymers Synthesized with Superactive Ziegler-Natta Catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 99, n. 3, p. 161-165.
- [14] SANDLER, S. R.; KARO, W.; BONESTEEL, J. A.; PEARCE, E. M.; *Polymer Synthesis and Characterization. A Laboratory Manual*, New York, Academic Press, 1998.

- [15] DOTSON, N. A.; GALVÁN, R.; LAURENCE, R. L.; TIRREL, M.;
Polymerization Process Modeling, New York, VCH Publishers, 1996.
- [16] SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO, J. C.; 2003, ADPol versão 2.0, *Software para Aquisição de Dados de Reações de Polimerização*, Manual do Usuário, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- [17] RANDALL, J. C.; 1978, "A ^{13}C NMR Determination of the Comonomer Sequence Distributions in Propylene-Butene-1 Copolymers", *Macromolecules*, v. 11, n. 3, p. 592 - 597.
- [18] AOKI, A.; HAYASHI, T.; ASAKURA, T.; 1992, "Carbon-13 NMR Chemical-Shift Assignments of Comonomer Sequences in a 1-Butene Propylene Copolymer", *Macromolecules*, v. 25, n. 1, p. 155-160.
- [19] AOKI, A.; 1990, " ^{13}C N.M.R Chemical Shift Calculation of 1-Butene-Propylene Copolymer: Consideration of the Side-Chain Conformation", *Polymer Communications*, v. 31, p. 130-132.
- [20] UOZUMI, T.; SOGA, K.; 1992, "Copolymerization of Olefins with Kaminsky-Sinn-Type Catalysts", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 193, n. 4, p. 823-831.
- [21] HOWE, D. V.; "Polypropylene, Isotactic", In: *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, p. 780-786, 1999.
- [22] PANSE, D. R.; PHILLIPS, P. J.; "Poly(butene-1)", In: *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, p. 341-347, 1999.
- [23] LIM, S. Y.; CHOUNG, S. J.; 1998, "Effects of External Electron Donor on Catalyst Active Sites in Propylene Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, n. 10, p. 1779-1787.
- [24] SAMSON, J. J. C.; BOSMAN, P. J.; WEICKERT, G.; WESTERTERP, K. R.; 1999, "Liquid-Phase Polymerization of Propylene with a Highly Active Ziegler-Natta Catalyst. Influence of Hydrogen, Cocatalyst, and Electron Donor on the Reaction Kinetics", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 37, n. 2, p. 219-232.

- [25] WUNDERLICH, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Melting*, New York, Academic Press, v. 3, 1980.
- [26] MELO, P. A.; NELE, M.; CROSSETTI, G. L.; SILVA, F. M.; DIAS, M. L.; PINTO, J. C.; 2003, "Copolimerização de Propeno e 1-Buteno Usando Catalisador Ziegler-Natta de Alta Atividade", *Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, CD, p. 577-578.
- [27] NELE, M.; PINTO, J. C.; 2002, "Molecular-Weight Multimodality of Multiple Flory Distributions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, p. 293-307.
- [28] FLORY, P. J.; 1936, "Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers", *Journal of the American Chemical Society*, v. 58, n. 10, p. 1877-1885.
- [29] BOX, M. J.; 1965, "A New Method of Constrained Optimization and a Comparison with Others Methods", *Computer Journal*, v. 8, p. 42-52.
- [30] *IMSL STAT/Library User's Manual, Version 2.0; IMSL: Houston, 1991.*
- [31] 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.

SÍNTESE DE COPOLÍMEROS DE PROPENO/1-BUTENO EM FASE GASOSA USANDO CATALISADOR ZIEGLER- NATTA HETEROGÊNEO

5.1. INTRODUÇÃO

Reações de copolimerização são extensamente utilizadas para modificar as propriedades dos polímeros. Escolhendo-se apropriadamente os comonômeros, as propriedades originais do polímero podem ser melhoradas e modificadas drasticamente, permitindo a ampliação da qualidade de materiais distintos que podem ser produzidos. Em processos de polimerização de polipropileno, comonômeros podem ser empregados com a finalidade de modificar várias propriedades importantes, como por exemplo, a cristalinidade, a rigidez, a densidade, o ponto de fusão, a resistência ao impacto e a transparência do polímero.^[1, 2] Uma atenção especial tem sido dada para filmes de polipropileno [não-orientado (NOPP) e biorientado (BOPP)], que são obtidos da combinação de polipropileno altamente isotático e de copolímeros aleatórios. O eteno é o comonômero normalmente empregado nas reações de copolimerização. Apesar do eteno ser utilizado com sucesso para estes fins, outros comonômeros, como por exemplo o 1-buteno, também podem ser utilizados com o intuito de obter copolímeros com propriedades melhoradas.

Sabe-se que a temperatura de fusão e a cristalinidade de polímeros baseados em polipropileno isotático podem ser reduzidas com a incorporação de outras unidades monoméricas. Em particular, nos copolímeros de propeno / 1-buteno (CPP1B) a diminuição da temperatura de fusão é uma consequência da existência de ramificações do tipo etila formadas pela incorporação de unidades de 1-buteno nas cadeias de polipropileno. De acordo com ARNOLD *et al.*^[3], CPP1B obtidos com catalisadores Ziegler-Natta podem apresentar propriedades muito interessantes. Por exemplo, um

CPP1B que tenham a mesma temperatura de fusão de um homopolímero de propeno apresenta resistência ao impacto melhorada e menor taxa de solúveis, quando comparado a copolímeros de propeno que contêm outras α -olefinas como comonômero.

Resinas de polipropileno destinadas à aplicações de filme de BOPP apresentam distribuição de peso molecular (MDW) relativamente largas, com índice de polidispersão normalmente na faixa de 3-10. As principais características de filmes BOPP são a excelente processabilidade durante as etapas de orientação e a capacidade de produzir filmes com boas propriedades e uniformidade, como consequência da baixa cristalinidade e da MDW larga.^[4] Outras aplicações, como por exemplo moldagem por extrusão ou temperatura, também requerem distribuições microestruturais largas ou multimodais, que podem ser obtidas em resinas baseadas em polipropileno produzidas com catalisadores Ziegler-Natta.^[5]

Vários processos são empregados para polimerização de olefinas. Dentre eles, uma atenção especial tem sido dada aos processos em lama, em massa e em fase gasosa. Características inerentes a cada processo utilizado para produção de resinas de polipropileno determinam a qualidade do *grade* e, como consequência, a aplicabilidade do polímero produzido.

Processos em fase gasosa são caracterizados pelo uso de monômeros gasosos e pela ausência de uma fase líquida [em quantidade significativa, pois em reatores industriais é comum a introdução no meio reacional de líquidos voláteis (solventes ou monômeros), com a finalidade de melhorar a troca térmica no reator] no meio reacional. Quando conduzida em reatores em escala de bancada, a operação de polimerização em fase gasosa freqüentemente requer a introdução de um material inerte (leitos de reação, com boa capacidade de troca térmica) com a finalidade de evitar a formação de aglomerados de partículas de catalisador/polímero e para assegurar uma remoção apropriada do calor de reação das partículas de catalisador/polímero durante a reação. Teflon, rulon, cloreto de sódio e esferas de vidro podem ser empregadas para a realização de polimerizações em fase gasosa. CEJPEK *et al.* ^[6] avaliaram a influência de diferentes leitos de reação sobre a cinética de polimerização de propeno e copolimerizações de propeno e eteno. Foi demonstrado que a atividade catalítica pode ser fortemente influenciada pelo tipo e quantidade do leito de reação usado para remoção do calor de reação.

Polimerizações em fase gasosa constituem processos muito competitivos, principalmente porque restrições devido a efeitos viscosos e de solubilidade no diluente podem ser eliminadas. Além disso, processos em fase gasosa são mais flexíveis que outros processos convencionais, permitindo a utilização de diferentes tipos de catalisadores suportados. A ausência de tratamento para eliminação de solvente também reduz custos de operação da planta de forma significativa.^[7] Por estas razões, processos de polimerização em fase gasosa conduzidos com sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta de alta atividade podem ser usados para produzir resinas de polipropileno com diferentes propriedades e copolímeros com composições variadas.^[8-10]

Copolímeros aleatórios de polipropileno podem ser usados na indústria como filme para empacotamento. Normalmente é necessário que a resina passe por uma etapa de impressão e metalização, com a finalidade de melhorar as características estéticas do produto final. Neste caso, CPP1B podem ser materiais muito interessantes por apresentarem baixa sensibilidade ao processo de tratamento superficial (mudanças químicas indesejáveis podem ocorrer durante o tratamento de copolímeros de propeno / eteno, como por exemplo a formação de ramificações nas cadeias do copolímero, em vez da formação desejável de grupos oxidados na superfície do filme). Além disso, a inclusão de 1-buteno na cadeia polimérica favorece a diminuição das temperaturas de fusão e de selagem do filme polimérico.^[11]

Comparado a homopolimerizações de propeno e eteno e a copolimerizações de eteno/ α -olefina, existem poucos estudos na literatura sobre a síntese de copolímeros de propeno / 1-buteno. Dentre os trabalhos publicados, a maioria investigou polimerizações conduzidas em suspensões de heptano, hexano ou tolueno.^[1, 12-16] Além disso, pouquíssimos estudos foram voltados para polimerizações em massa^[17, 18] e em fase gasosa.^[19] Estes estudos mostram que, dependendo das características do sistema catalítico Ziegler-Natta (por exemplo, tipo do doador de elétrons externo ou interno, suporte catalítico, isoespecificidade do sítio catalítico, etc.), copolímeros aleatórios ou em bloco podem ser obtidos das polimerizações. Por outro lado, foi mostrado que o 1-buteno pode ser incorporado de maneira satisfatória nas cadeias do copolímero.

Com o objetivo de avaliar a influência do 1-buteno sobre as propriedades do copolímero de propeno/1-buteno, foram realizadas copolimerizações em fase gasosa, em semibatelada, utilizando catalisador Ziegler-Natta heterogêneo suportado em MgCl₂.

5.2. REAGENTES E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

5.2.1. REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS

Abaixo é apresentada uma lista dos reagentes utilizados. Os reagentes, com exceção do heptano e do cloreto de sódio foram utilizados como recebidos, sem qualquer tipo de tratamento prévio.

- Propeno com pureza mínima de 99.5%, 1-buteno com 99.0% de pureza e hidrogênio com pureza mínima de 99.9%, comprados de Air Liquide (França) foram usados como reagentes durante as polimerizações.
- Heptano, fornecido por Prolabo (França), foi utilizado na preparação das soluções de cocatalisador e do sistema catalítico após pré-tratamento em peneiras moleculares 3A.
- Trietil alumínio (TEA), fornecido pela Witco (Alemanha), foi utilizado como co-catalisador;
- Ciclohexil dimetoxi-metil-silano (DMMCHS), utilizado como doador de elétrons externo, fornecido pela Degussa Brasil Ltda, São Paulo, Brasil.
- Catalisador comercial composto por cristais de $TiCl_4$ (com 2.6% de Ti em base mássica) suportado em $MgCl_2$.
- Argônio com 99.5% de pureza, utilizado para manter a atmosfera do reator inerte durante o procedimento de preparação do reator para polimerização, foi fornecido pela Air Liquide (França);
- Cloreto de sódio (Acros Organics France) com pureza de 99.5% foi usado como leito de reação. NaCl foi seco à vacuo a 400 °C e mantido em atmosfera de argônio a temperatura ambiente.
- 2,6-Di-terc-butil-4-metil fenol (BHT), fornecido pela Acros Organics, Estados Unidos, com pureza mínima de 99%, foi usado como antioxidante durante as análises de GPC.

5.2.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Serão apresentados a seguir os procedimentos analíticos e equipamentos utilizados para caracterização de propriedades das resinas obtidas nas polimerizações em fase gasosa.

Amostras de polímeros foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ressonância magnética nuclear (RMN).

Os pesos moleculares médios em número e massa e a distribuição de peso molecular (MDW) foram determinados por cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo Waters, Alliance GPCV 2000, equipado com colunas Waters Styragel HT2 e HT6E, com um detector refratométrico e um viscosimétrico. A curva de calibração foi construída usando amostras de poliestireno com peso molecular conhecido e polidispersão menor que 1.05. Para análises das resinas, utilizou-se TCB como fase móvel, contendo BHT, para evitar a degradação oxidativa das resinas. Todas as análises foram conduzidas a 150 °C. Os pesos moleculares médios foram calculados por procedimento padrão baseados na curva de calibração universal do poliestireno.

A superfície das partículas poliméricas foi examinada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens de partículas inicialmente cobertas por uma fina camada de ouro ou platina foram registradas com um microscópio Hitachi S800 (Hitachi, Tokyo, Japan), operando com um feixe de elétrons de 15 keV.

A composição do copolímero foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C em um equipamento Bruker DRX 400 (Bruker Instruments, Wissembourg, França), operando a 100.6 MHz e equipado com sondas de 5 mm. Os espectros de RMN das amostras foram obtidos a 90°C, com ângulo de pulso de 70° e atraso entre dois pulsos de 4.44 s. As amostras foram solubilizadas em tetracloroetileno e benzeno- d_6 (2/1 v/v).

A temperatura de fusão foi determinada por DSC em um equipamento Pyris 1 (Perkin Elmer, Torrance, California, Estados Unidos) com taxa de aquecimento de 5°C/min. A cristalinidade foi determinada através da seguinte relação.

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\Delta H_{DSC}}{\Delta H_f^*} 100 \quad (5.01)$$

onde ΔH_f^* é o calor de fusão do polipropileno 100% cristalino ($165 \text{ J/g}^{[20]}$) e ΔH_{DSC} é o calor de fusão do copolímero determinado pelas análises de DSC.

Uma equação de estado (SRK-2 EOS)^[21] foi usada para calcular a pressão parcial requerida para cada monômero durante a preparação da mistura gasosa usada nas polymerizações. A composição do gás na alimentação do reator e no meio reacional foi determinada por cromatografia gasosa. Um cromatógrafo a gás padrão (MINICHROM-11, Industrie Laboratoire Service, France) foi usado nas análises, equipado com detector por condutividade térmica com colunas de 10 % Carbowax 20M TPA sobre WAW 80/100 e Porapak Q 80/100. A Figura 5.1 mostra a curva de calibração construída. As análises foram repetidas cinco vezes em cada condição experimental para garantir a reprodutibilidade do valor medido. O cromatógrafo foi operado com as seguintes condições: o injetor, as colunas e o detector foram mantidos a temperatura constante de $130 \text{ }^\circ\text{C}$; a vazão volumétrica de hidrogênio foi mantida constante em 35 mL/min ; a pressão na coluna foi mantida constante em 1.9 bar .

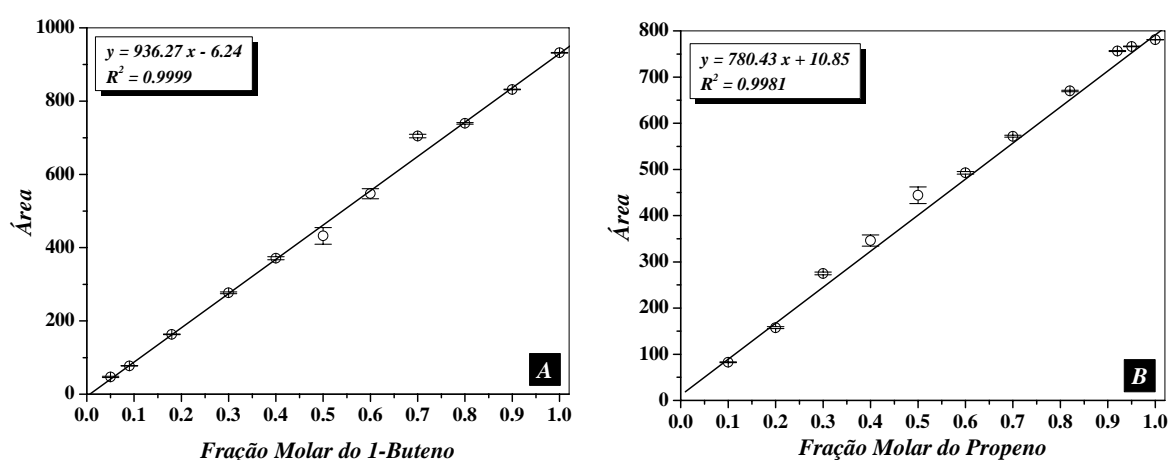


Figura 5.1 – Curva de Calibração da Mistura Gasosa: (A) 1-Buteno; (B) Propeno

A Figura 5.2 ilustra a composição da mistura obtida através de medidas de cromatografia gasosa para dois valores de fração de 1-buteno ($X_{C_4}^-$) na mistura gasosa. ExpA corresponde à composição molar de 8.5% de 1-buteno, enquanto o ExpB corresponde à fração molar de 18% de 1-buteno. Como pode ser observado, a composição da mistura gasosa não é afetada de maneira significativa pela mudança de pressão no reservatório de gás. É muito importante enfatizar que, neste caso, copolimerizações de propeno/1-buteno podem ser conduzidas em semibatelada, com a

garantia de que não ocorrerão desvios de composição da mistura gasosa alimentada ao reator durante a reação.

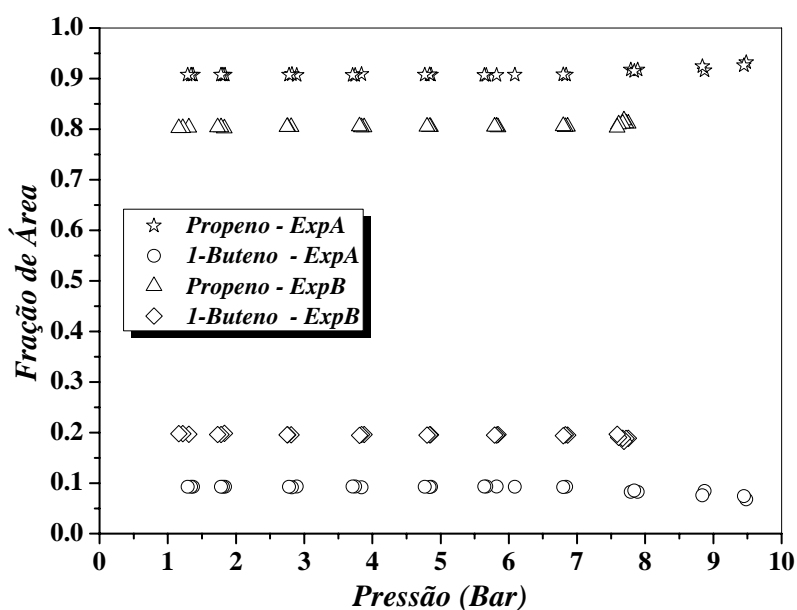


Figura 5.2 – Composição da Mistura Gasosa Obtida por Cromatografia Gasosa

5.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Reações em fase gasosa foram realizadas em semibatelada em reator com 2.5 L de capacidade. O sistema foi mantido em condições isotérmicas e agitação constante de 270 rpm. As condições básicas de polimerização utilizadas nos testes são apresentadas na Tabela 5.1.

As polimerizações foram conduzidas com 20 mg de catalisador Ziegler-Natta comercial suportado em $MgCl_2$ (contendo 2.6% de Ti) e 10 mg de doador de elétrons externo (DMMCHS). A concentração de 1-buteno foi variada de 0-15% em base molar. A razão molar TEA/DCPDMS foi mantida igual a 40. O reator (confeccionado em aço 316, encamisado em forma esférica, denominado de *turbosphère*) utilizado nos experimentos foi equipado com válvulas de injeção de catalisador e alimentações de monômeros. A Figura 5.3 mostra a unidade experimental usada nas polimerizações em fase gasosa.



Figura 5.3 – Unidade Experimental Usada nas Reações (Turbo Sphère)

5.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diferentes condições experimentais foram analisadas com a finalidade de estudar a copolimerização de propeno/1-buteno em fase gasosa usando catalisador Ziegler-Natta de quarta geração, como mostra a Tabela 5.1.

5.4.1. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

A Figura 5.4 mostra os perfis de atividade obtidos nas reações de polimerização. Observa-se que o 1-buteno causa um efeito de ativação na copolimerização, quando estes perfis são comparados àqueles obtidos em homopolimerizações de propeno. Os dados experimentais mostram claramente que a reatividade dos monômeros nas copolimerizações é surpreendentemente aumentada (ver Figura 5.4E), quando comparada a dados disponíveis na literatura, correspondentes à polimerizações de propeno/1-buteno realizadas com catalisadores Ziegler-Natta em outros processos de polimerização. Particularmente, à medida que a concentração de 1-buteno aumenta, as taxas de copolimerização também são aumentadas de forma significativa, como mostra a Figura 5.4E. De acordo com ARNOLD *et al.* ^[3], o 1-buteno apresenta alta reatividade durante a copolimerização em função de ambos os monômeros apresentarem estrutura e tamanho relativamente similares. Como consequência, a incorporação de propeno é ligeiramente favorecida.

Tabela 5.1 – Copolimerizações de Propeno/1-Buteno em Fase Gasosa

<i>Experimento</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (Bar)</i>	$X_{C_4}^-$ (% Mol)	H_2 (% Mol)	$\Phi_{C_4}^-$ (% Mol)	<i>Atividade</i> ($g_{Po}/g_{CAT}/h$)	<i>T_m (°C)</i>	<i>Cristalinidade</i> (%)	<i>M_w</i> (g/mol)	<i>M_n</i> (g/mol)	<i>IP</i>
RGf01	40	2	0	5.42	0.00	485	165.0	65.5	160618	27563	5.83
RGf02	40	4	0	2.96	0.00	1065	164.3	59.0	219037	39266	5.58
RGf03	40	4	0	2.72	0.00	1010	164.6	60.4	219314	36001	6.09
RGf04	60	4	0	2.91	0.00	1165	163.2	60.8	140195	23608	5.94
RGf05	40-60	4	0	2.96	0.00	1380	162.2	60.0	156119	25674	6.08
RGf06	60	6	0	2.10	0.00	2216	163.3	61.6	159129	27108	5.87
RGf07	40	2	5	5.90	6.10	571	150.9	43.1	145912	27789	5.25
RGf08	60	2	5	5.78	6.38	409	148.8	46.6	83220	12959	6.42
RGf09	40	4	5	2.97	6.26	1440	148.0	38.1	195878	38453	5.09
RGf10	60	4	5	2.92	6.87	1332	148.1	43.5	127759	20967	6.09
RGf11	40	2	10	5.91	10.51	619	141.3	35.9	133595	24115	5.54
RGf12	60	2	10	6.29	11.28	456	142.9	39.8	79945	12646	6.32
RGf13	40	4	10	2.99	11.42	1827 ‡	139.3	25.2	192994	36025	5.36
RGf14	60	4	10	3.19	12.16	1297 (1813) *	139.9	38.9	105923	20496	5.17
RGf15	40	2	15	6.38	16.12	705	133.3	23.5	134908	25592	5.27
RGf16	60	2	15	6.78	16.77	509	137.5	25.1	70894	13192	5.37
RGf17	40	4	15	3.00	16.43	2511 †	134.7	18.2	187406	31713	5.91
RGf18	60	4	15	3.20	15.39	2440 †	136.7	26.9	96508	18240	5.29
RGf19	80	2	10	6.65	11.29	95	142.8	28.5	38062	5931	6.42
RGf20	80	6	10	2.26	12.43	261	142.0	36.5	78489	13597	5.77

‡* Tempo de Reação: 25 minutos

† Tempo de Reação: 16 minutos

† Tempo de Reação: 18 minutos

Análises cromatográficas da mistura gasosa ($\Phi_{C_4}^{\bar{}}$) no meio reacional e no final das copolimerizações mostram que apenas um pequeno desvio de composição ocorre durante as reações, como mostra a Tabela 5.1. Ainda não está claro como o aumento da concentração de 1-buteno conduz a um acréscimo da taxa de polimerização. Nos experimentos a pressão no reator foi mantida a mesma para concentrações iguais de 1-buteno; assim, um aumento de atividade não pode ser considerado como reflexo do aumento da concentração dos monômeros no meio reacional. Além disso, a composição do copolímero foi relativamente similar à composição da fase gasosa no meio reacional em todos os casos, de forma que isso não parece indicar efeitos significativos de diferentes razões de reatividade dos monômeros.

5.4.2. CRISTALINIDADE DO POLÍMERO

A Figura 5.5 ilustra a influência da concentração de 1-buteno sobre a temperatura de fusão e a cristalinidade de CPP1B. Como pode ser observado, a temperatura de fusão do copolímero é significativamente afetada pela incorporação de 1-buteno. Observa-se que pequenas quantidades de 1-buteno podem causar uma redução significativa da temperatura de fusão do copolímero, quando comparado à temperatura de fusão do homopolímero de propeno. De acordo com a Tabela 5.1, a temperatura de fusão obtida para o homopolímero de propeno é bastante similar aos valores reportados para resinas sintetizadas com catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$, normalmente entre 50 e 70 %, quando determinados por DSC.^[22]

A Figura 5.6 mostra curvas típicas de DSC das amostras de polímero. Observa-se que são obtidos picos distintos referentes à temperatura de fusão das amostras com diferentes frações de 1-buteno. Isto pode ser um indicativo de diferentes estruturas de copolímeros produzidas por múltiplos sítios do catalisador Ziegler-Natta. Sabe-se que a introdução de um comonômero na cadeia polimérica cria descontinuidades que reduzem a cristalinidade e a temperatura de fusão do material polimérico. Pequenas imperfeições na estrutura da cadeia são responsáveis pela redução da densidade e do índice de refração, o que também causa o melhoramento da transparência do material polimérico final.

A Tabela 5.1 e a Figura 5.6 mostram que a cristalinidade de polímeros baseados em polipropileno é drasticamente influenciada pela incorporação de 1-buteno, mais provavelmente devido às imperfeições estruturais na cadeia polimérica. Dependendo da fração de 1-buteno, pode ser observada uma diminuição na temperatura de fusão de até 30 °C.

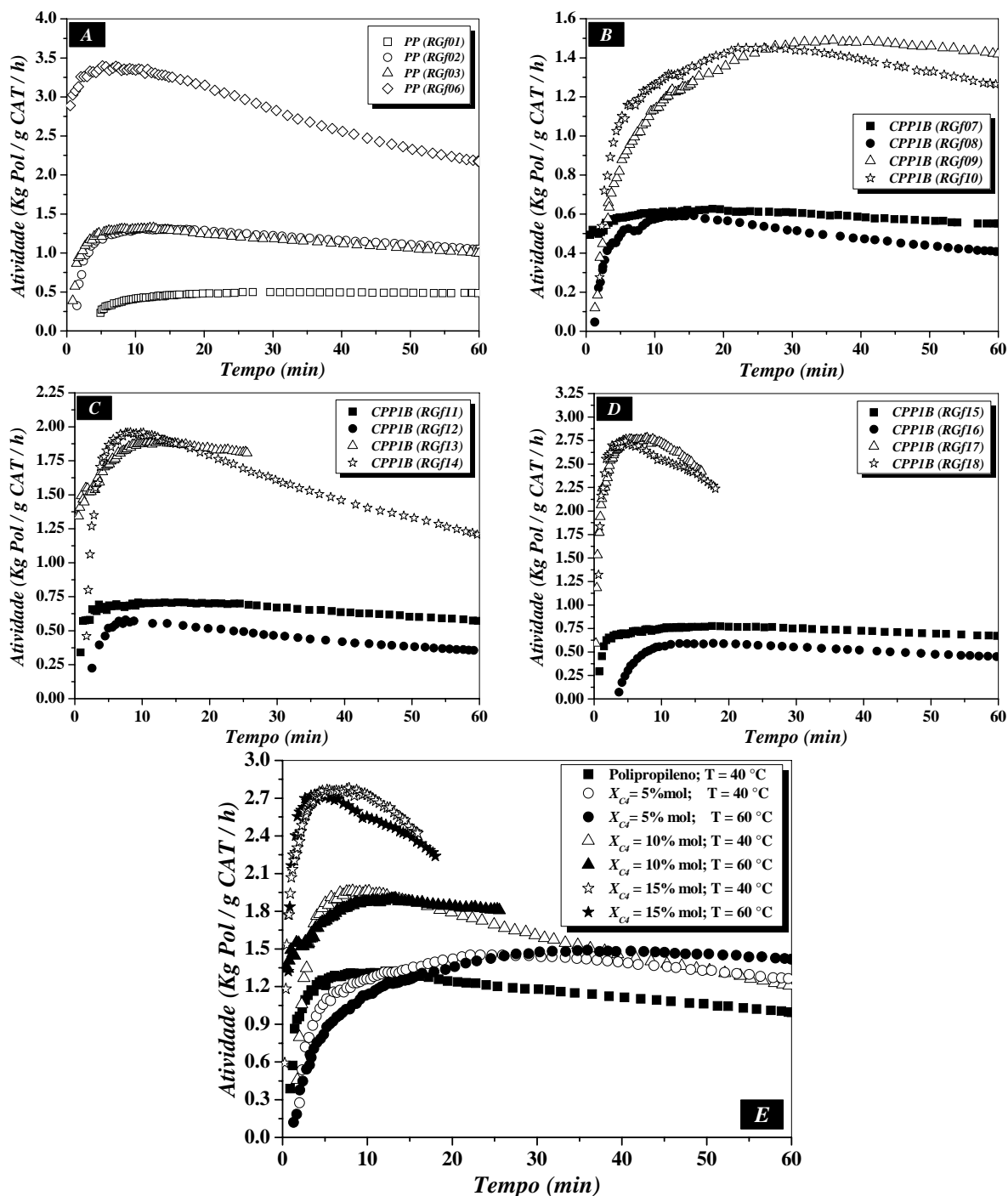


Figura 5.4 – Efeito do 1-Buteno sobre a Atividade da Polimerização

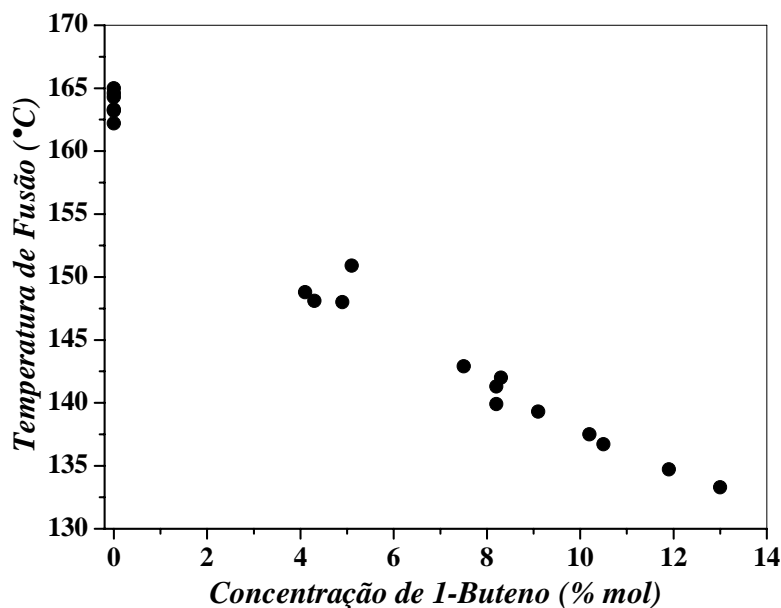


Figura 5.5 – Efeito do 1-Buteno sobre a Temperatura de Fusão do Copolímero

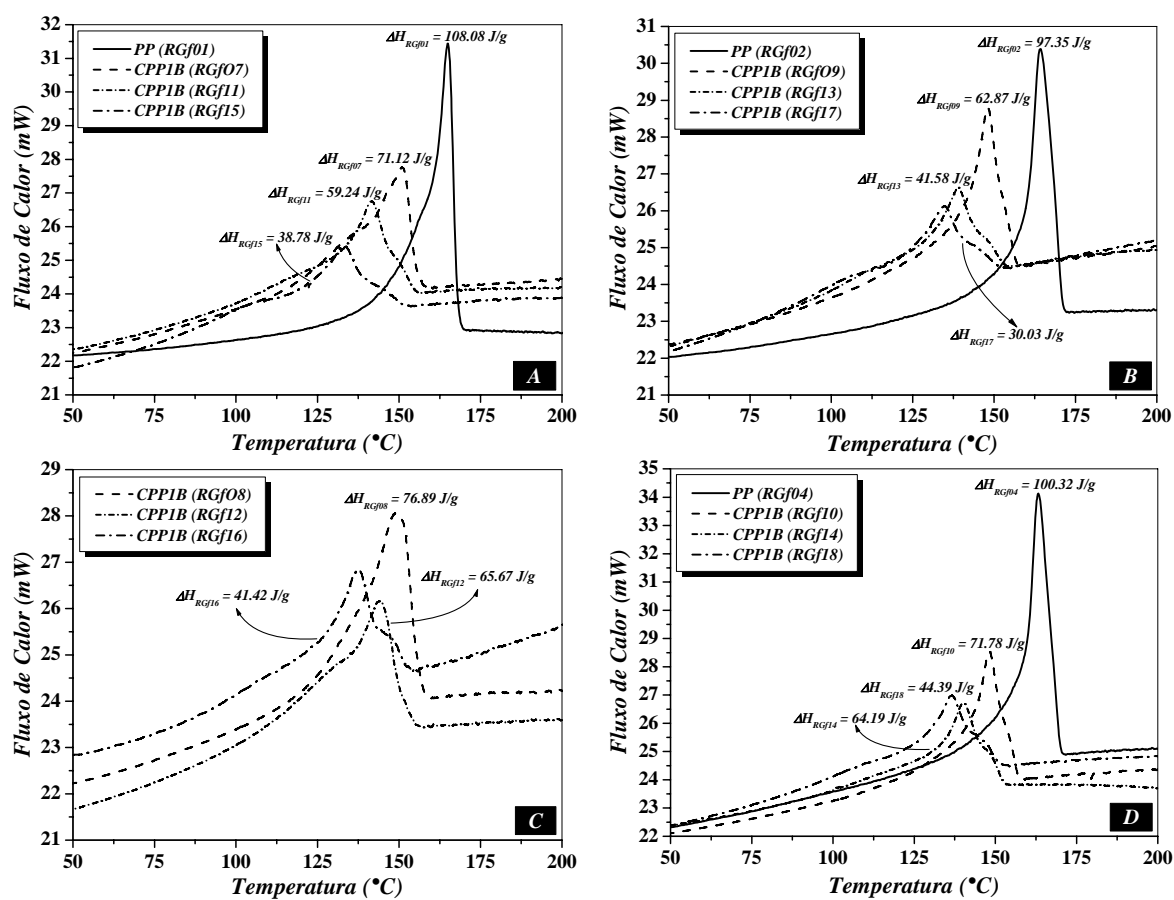


Figura 5.6 – Curvas Típicas de DSC das Amostras dos Polímeros. (A) T = 40 °C e P = 2 Bar; (B) T = 40 °C e P = 4 Bar; (C) T = 60 °C e P = 2 Bar; (D) T = 60 °C e P = 4 Bar.

5.4.3. MORFOLOGIA DO POLÍMERO

A Figura 5.7 ilustra a morfologia da superfície das partículas de polímero final. Observa-se que partículas de polímero com boa morfologia podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais. Sabe-se que em polimerizações em fase gasosa a partida da reação tem um papel importante no processo. O sucesso da polimerização depende de diferentes fatores, como da capacidade do leito de reação remover calor das partículas de catalisador / polímero em polimerizações que apresentem taxas de reação elevadas e do processo de fragmentação do catalisador nos estágios iniciais da polimerização. Neste estudo, partículas com boa característica morfológica puderam ser obtidas com o uso de NaCl (tipicamente, 100 g de NaCl foram usadas nas reações), utilizado como leito de reação, e o pré-contato da lama de catalisador com uma corrente de propeno (a temperatura ambiente) instantes antes da introdução do sistema catalítico no reator. A lama de catalisador foi injetada com auxílio de sobre-pressão de propeno à temperatura ambiente. Sabe-se que catalisadores Ziegler-Natta convencionais suportados em $MgCl_2$ são ativos mesmo em temperaturas moderadas. Entretanto, parece razoável admitir que as partículas de catalisador fragmentam uniformemente nestas condições. Além disso, é interessante observar que o heptano usado na preparação da lama de catalisador também ajuda a remover o calor de reação no início da polimerização, devido à evaporação do solvente. A Figura 5.7 também mostra que é possível obter partículas com boa morfologia em reações em fase gasosa sem a utilização de um estágio de pré-polimerização.

5.4.4. PESO MOLECULAR E DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR DO POLÍMERO

A Figura 5.8 mostra as distribuições de peso molecular (MWDs) das amostras de polímeros. Observa-se que a concentração de 1-buteno parece não afetar significativamente a forma da MWD para um dado conjunto de condições de reação (temperatura, pressão e concentração de hidrogênio). Apesar das reações de copolimerização conduzirem a MWDs bimodais, em função das distintas reatividades dos monômeros e especificidade dos sítios ativos, é importante enfatizar (exceto para a Figura 5.8C) que MDWs obtidas nos experimentos não apresentam comportamento bimodal acentuado.

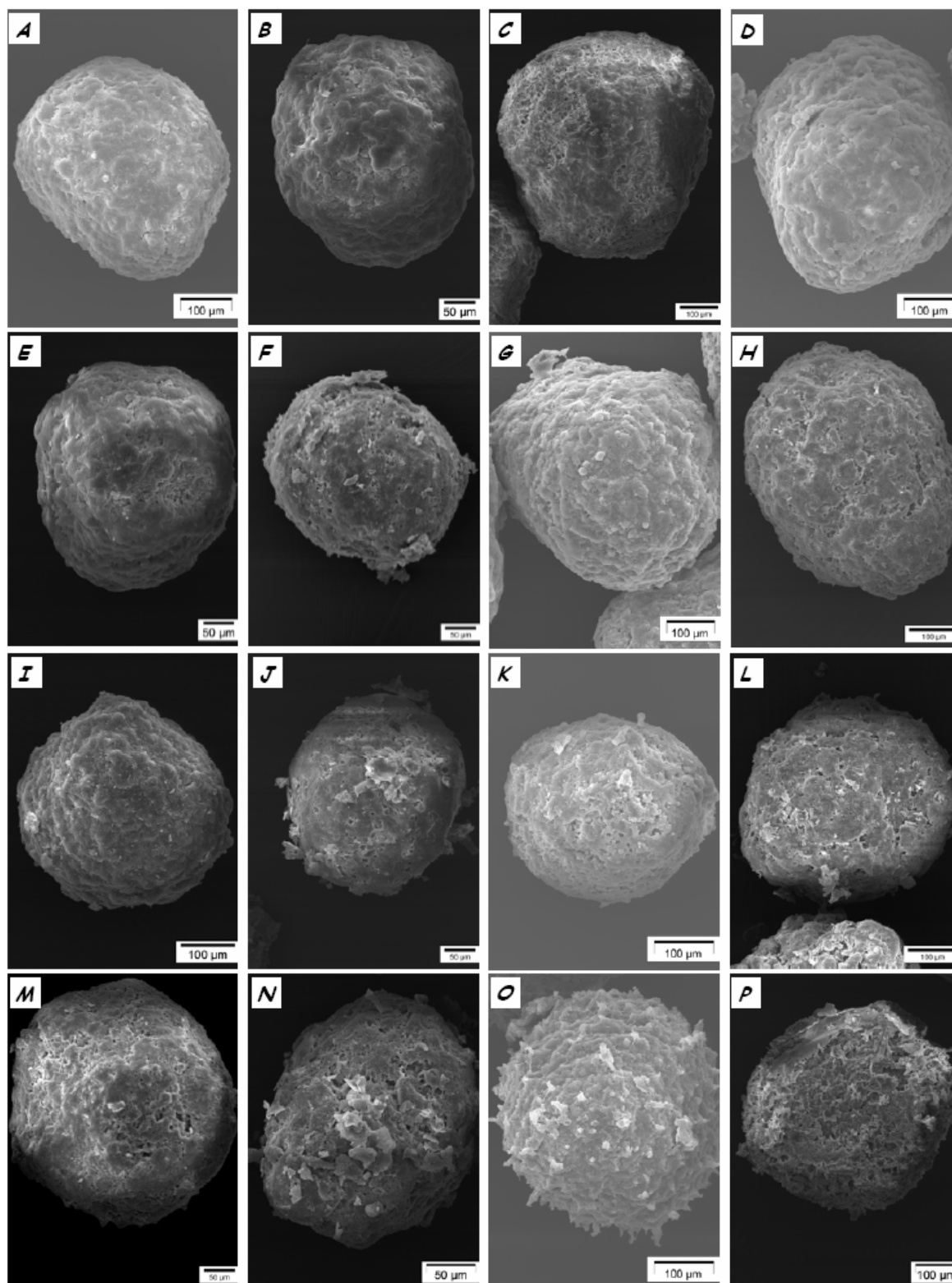


Figura 5.7 – Morfologia das Partículas de Polímero. (A – D) RGf01, RGf02 e RGf04, RGf05; (E – H) RGf07 a RGf10; (I – L) RGf11 a RGf14; (M – P) RGf15 a RGf18

De acordo com FORTUNY *et al.*^[23, 24], variações suaves e contínuas das condições de operação no decorrer de uma batelada tornam o desenvolvimento de comportamento multimodal menos provável. De fato, como mostrado previamente, não

foram observados desvios significativos de composição do meio reacional, o que favorece a formação de polímeros com distribuições unimodais. No caso particular da Figura 5.8C, MWDs bimodais ocorrem provavelmente devido à existência de distintos sítios catalíticos no catalisador Ziegler-Natta e às diferentes sensibilidades que esses sítios apresentam a variações de temperatura e de agentes de transferência de cadeia.

Sabe-se que os pesos moleculares médios normalmente diminuem com o acréscimo da temperatura de reação. De acordo com SOARES e PENLIDIS ^[5], isto pode ser atribuído à energias de ativação elevadas das reações de transferência de cadeia, quando comparadas às energias de ativação de propagação de cadeia. Esta suposição é confirmada nestes experimentos, como mostra a Tabela 5.1. Como pode ser visto, para um mesmo conjunto de condições de reação (pressão, e concentrações de hidrogênio e 1-buteno) um aumento de temperatura conduz a uma redução sistemática nos pesos moleculares médios. A habilidade do hidrogênio de agir como agente de transferência de cadeia também é notada. Observa-se que o peso molecular médio é também afetado pela concentração de hidrogênio no meio reacional, como ilustrado na Tabela 5.1. Observa-se também que os pesos moleculares médios dos copolímeros diminuem, à medida que a concentração de 1-buteno no meio aumenta. FERRARI e FINK ^[25] observaram influência similar do 1-buteno sobre o peso molecular médio em copolimerizações de eteno/1-buteno em fase gasosa.

A Figura 5.9 mostra os índices de polidispersão das amostras de polímero. É interessante notar que, ao contrário do caso dos homopolímeros obtidos de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos convencionais, os índices de polidispersão não são afetados pelas condições de reação. As condições de reação parecem exercer um efeito combinado sobre os mecanismos de propagação e desativação dos diferentes sítios ativos. O valor médio dos índices de polidispersão foi determinado como sendo $\overline{PI} = 5.73 \pm 0.43$ e ilustra a qualidade da resina polimérica final. Isto pode ser uma indicação de que os diferentes sítios catalíticos que polimerizam o propeno e o 1-buteno respondem de maneira similar às modificações das condições de reação, como por exemplo, às mudanças de concentrações de 1-buteno e de hidrogênio e de temperatura da reação de polimerização.

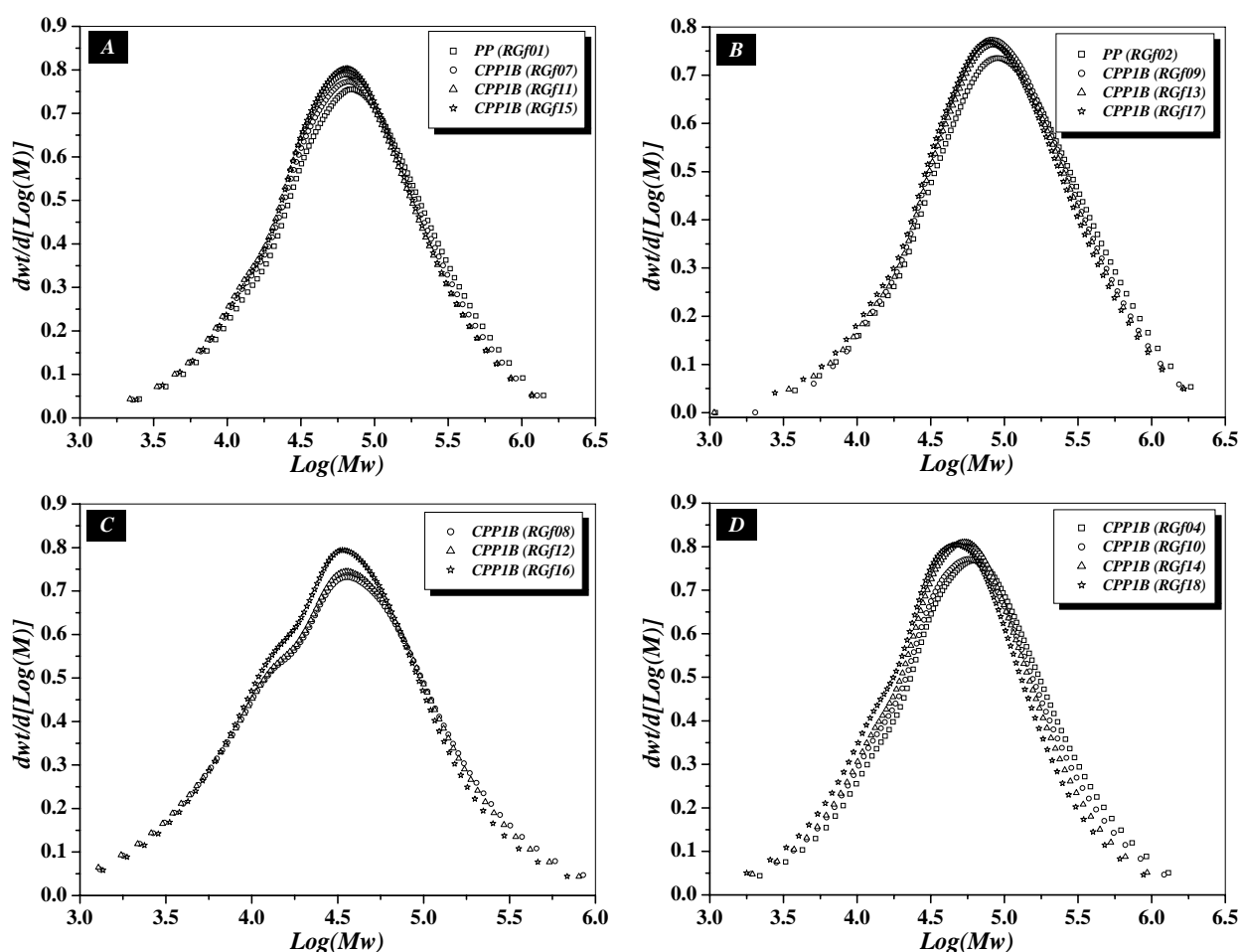


Figura 5.8 – Distribuições de Peso Molecular em Reações em Fase Gasosa. (A) $T = 40^\circ\text{C}$ e $P = 2\text{ Bar}$; (B) $T = 40^\circ\text{C}$ e $P = 4\text{ Bar}$; (C) $T = 60^\circ\text{C}$ e $P = 2\text{ Bar}$; (D) $T = 60^\circ\text{C}$ e $P = 4\text{ Bar}$

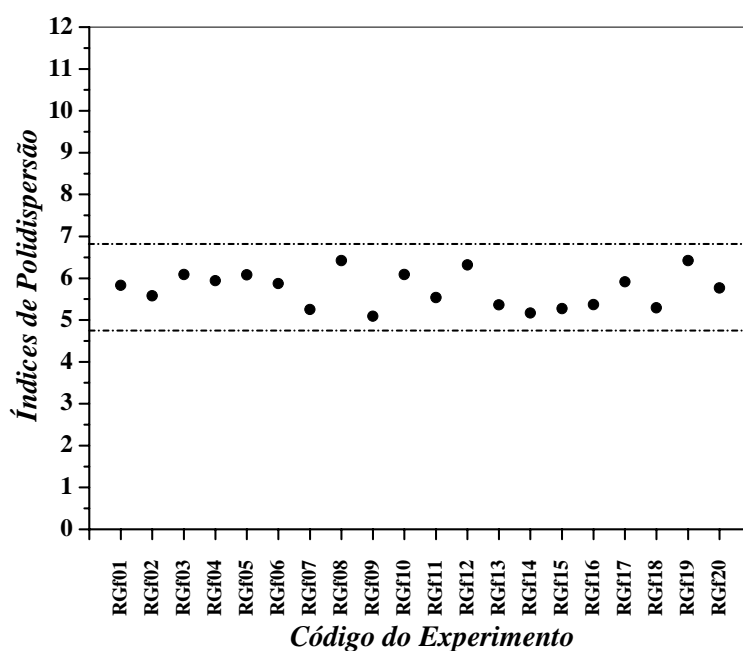


Figura 5.9 – Índices de Poldispersão em Copolimerizações em Fase Gasosa

5.4.4.1. Desconvolução de Distribuições de Peso Molecular

As MWDs são descritas como uma soma de distribuições de Schulz-Flory (fração mássica de polímero de tamanho de cadeia i produzido por cada sítio j), representada como.^[26]

$$W_i = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j \ln(10) i^2 (1 - q_j)^2 q_j^{i-1} \quad (5.02)$$

A probabilidade de propagação q é escrita como:

$$q = \frac{K_p M}{K_p M + \sum_k K_{T_k} X_k} \quad (5.03)$$

onde M e X são as concentrações de monômero e de agentes de transferência de cadeia, K_p e K_T são as constantes cinéticas de propagação e de agentes de transferência de cadeia.

A Figura 5.10 ilustra as MWDs obtidas de análises de GPC, desconvoluídas em distribuições de Schulz-Flory. Observa-se que cinco distribuições de Schulz-Flory são necessárias para descrever os dados de GPC das amostras das resinas em toda faixa experimental estudada. A Tabela 5.2 apresenta os valores dos parâmetros estimados para o modelo, mostrando um comparativo entre o peso molecular médio em massa determinado por GPC e através da técnica de desconvolução. Os valores dos pesos moleculares médios preditos pela desconvolução baseada em distribuições de Schulz-Flory estão de acordo com os valores determinados através de análises de GPC, apresentando erro relativamente pequeno. Além disso, é importante destacar que a distribuição da fração mássica de polímero produzida por cada sítio se mantém bastante similar, dentro da faixa de condições experimentais. Isso é um indicativo de que os diferentes sítios catalíticos que polimerizam o propeno e o 1-buteno respondem de maneira similar às modificações das condições de reação, como por exemplo, às mudanças de concentrações de 1-buteno e de hidrogênio e de temperatura da reação de polimerização.

Tabela 5.2 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory

Experimento	<i>M_w</i> (g/mol)		Erro (%)	Sítio	α	q	<i>M_w</i> (g/mol)
	GPC	Schulz-Flory					
RG01	160618	155057	3.46	1	0.063	0.9762	8767
				2	0.070	0.9997	764270
				3	0.212	0.9992	258957
				4	0.284	0.9947	39107
				5	0.371	0.9978	94341
RG02	219037	210843	3.74	1	0.044	0.9791	9953
				2	0.085	0.9998	918974
				3	0.242	0.9994	321487
				4	0.260	0.9955	46325
				5	0.369	0.9982	115035
RG03	219314	212333	3.18	1	0.045	0.977	9062
				2	0.086	0.9998	929214
				3	0.245	0.9994	320838
				4	0.253	0.9954	44936
				5	0.372	0.9982	113006
RG04	140195	136287	2.79	1	0.064	0.9997	738117
				2	0.071	0.9748	8270
				3	0.195	0.9991	236496
				4	0.300	0.9942	35740
				5	0.370	0.9976	85463
RG05	156119	151779	2.78	1	0.065	0.9750	8338
				2	0.073	0.9997	752692
				3	0.209	0.9992	250493
				4	0.286	0.9944	37362
				5	0.368	0.9977	90359
RG06	159129	153970	3.24	1	0.059	0.9749	8311
				2	0.071	0.9997	758335
				3	0.215	0.9992	251833
				4	0.279	0.9946	38855
				5	0.376	0.9977	92163
RG07	145096	140443	3.21	1	0.064	0.9997	717097
				2	0.066	0.9751	8352
				3	0.206	0.9991	242396
				4	0.289	0.9944	37208
				5	0.375	0.9977	88830
RG08	83220	75229	9.60	1	0.029	0.9185	2557
				2	0.094	0.9994	352203
				3	0.173	0.9768	8962
				4	0.284	0.9978	93782
				5	0.420	0.9937	33008

Tabela 5.2 – Continuação

Experimento	<i>M_w</i> (g/mol)		Erro (%)	Sítio	α	q	<i>M_w</i> (g/mol)
	GPC	Schulz-Flory					
RG09	195878	188267	3.89	1	0.043	0.9793	10083
				2	0.076	0.9998	852017
				3	0.228	0.9993	302273
				4	0.282	0.9955	45817
				5	0.371	0.9981	111162
RG10	127759	121756	4.70	1	0.057	0.9997	708903
				2	0.083	0.9737	7927
				3	0.185	0.9991	220693
				4	0.307	0.9939	33894
				5	0.368	0.9974	80045
RG11	133595	130602	2.24	1	0.063	0.9997	675417
				2	0.068	0.975	8330
				3	0.198	0.9991	226200
				4	0.297	0.9943	36698
				5	0.374	0.9975	85020
RG12	79945	70622	11.66	1	0.032	0.9182	2547
				2	0.088	0.9994	332865
				3	0.170	0.9766	8914
				4	0.286	0.9977	90533
				5	0.424	0.9936	32644
RG13	192994	184907	4.19	1	0.045	0.9770	9059
				2	0.074	0.9998	853358
				3	0.231	0.9993	295624
				4	0.271	0.9953	44766
				5	0.379	0.9981	107996
RG14	105923	103986	1.83	1	0.051	0.9996	594479
				2	0.081	0.9737	7923
				3	0.174	0.9989	196760
				4	0.324	0.9938	33639
				5	0.370	0.9972	75379
RG15	134908	130649	3.16	1	0.057	0.9997	699282
				2	0.063	0.9755	8511
				3	0.192	0.9991	234987
				4	0.312	0.9946	38299
				5	0.375	0.9976	88498
RG16	70894	64032	9.68	1	0.020	0.9078	2259
				2	0.078	0.9993	309576
				3	0.164	0.9765	8865
				4	0.279	0.9976	85404
				5	0.459	0.9934	31718

Tabela 5.2 – Continuação

Experimento	M_w (g/mol)		Erro (%)	Sítio	α	q	M_w (g/mol)
	GPC	Schulz-Flory					
RG17	186865	179088	4.16	1	0.050	0.976	8689
				2	0.069	0.9998	891484.2
				3	0.224	0.9993	292103
				4	0.275	0.9951	42900
				5	0.382	0.998	104484
RG18	96508	93731	2.88	1	0.044	0.9997	596460
				2	0.097	0.9732	7783
				3	0.159	0.9989	189143
				4	0.337	0.9934	31651
				5	0.363	0.9971	71603
RG19	38062	32783	13.87	1	0.053	0.999	201381
				2	0.152	0.9198	2598
				3	0.174	0.9969	67072
				4	0.322	0.9732	7772
				5	0.299	0.9917	25222
RG20	78489	75437	3.89	1	0.052	0.9995	459821
				2	0.126	0.9688	6674
				3	0.180	0.9985	139542
				4	0.269	0.9909	22896
				5	0.373	0.9960	52035

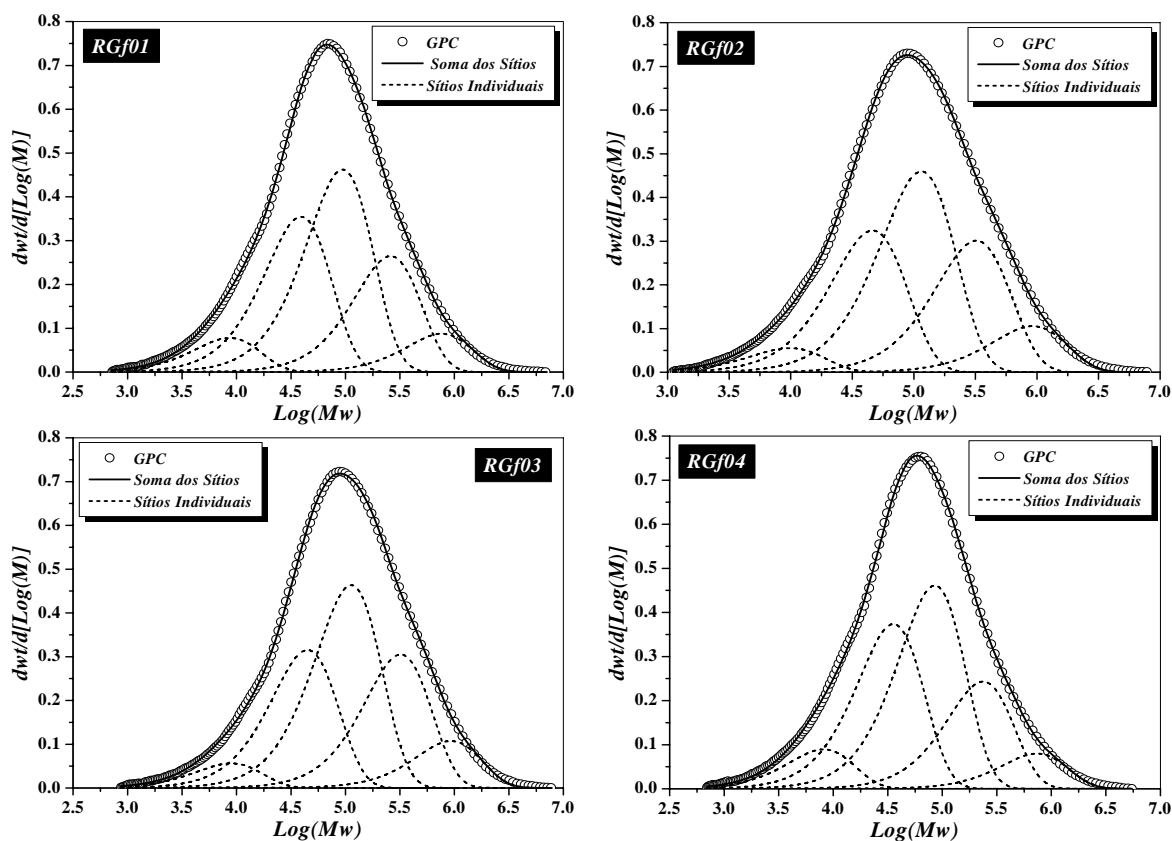


Figura 5.10 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory

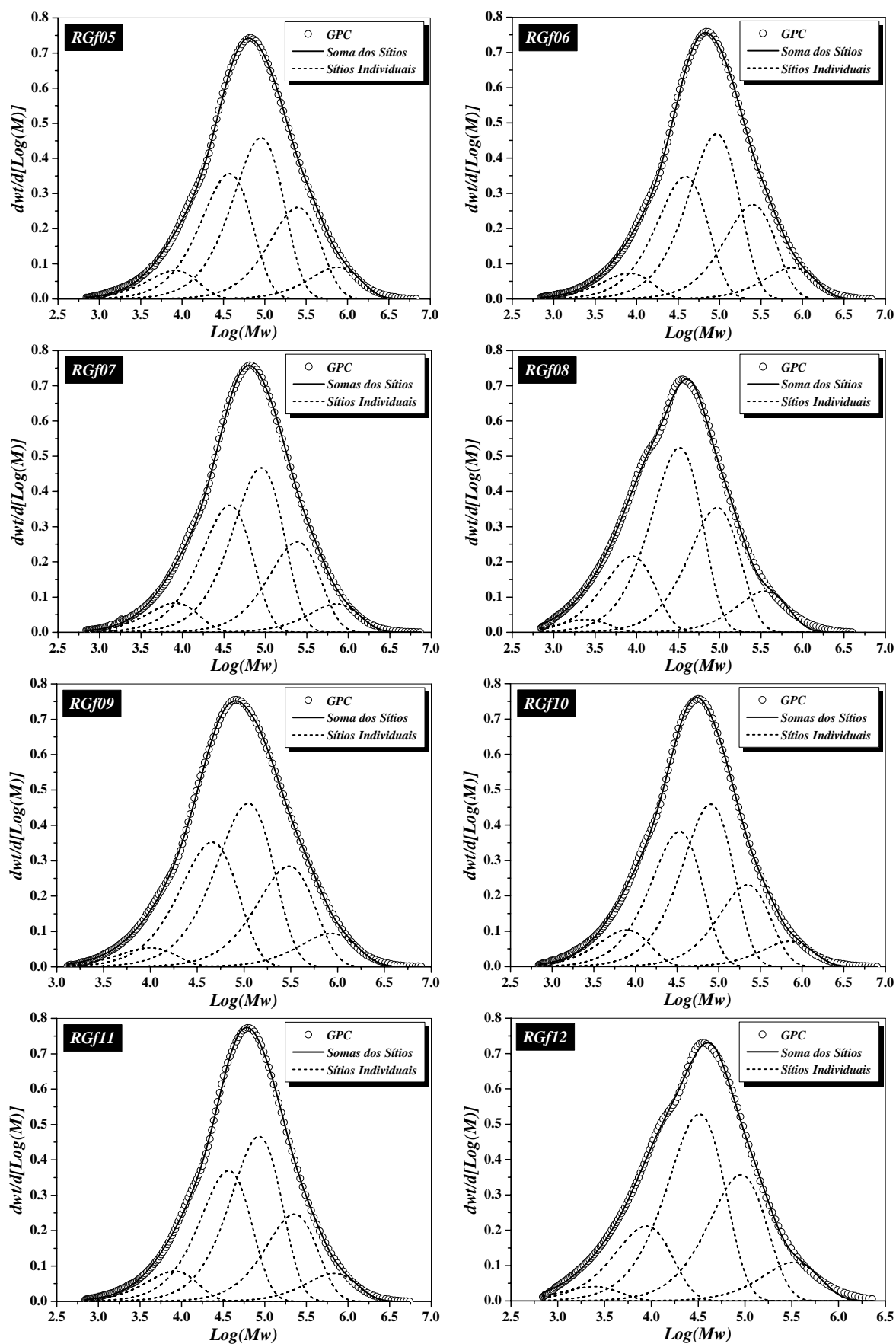


Figura 5.10 – Continuação

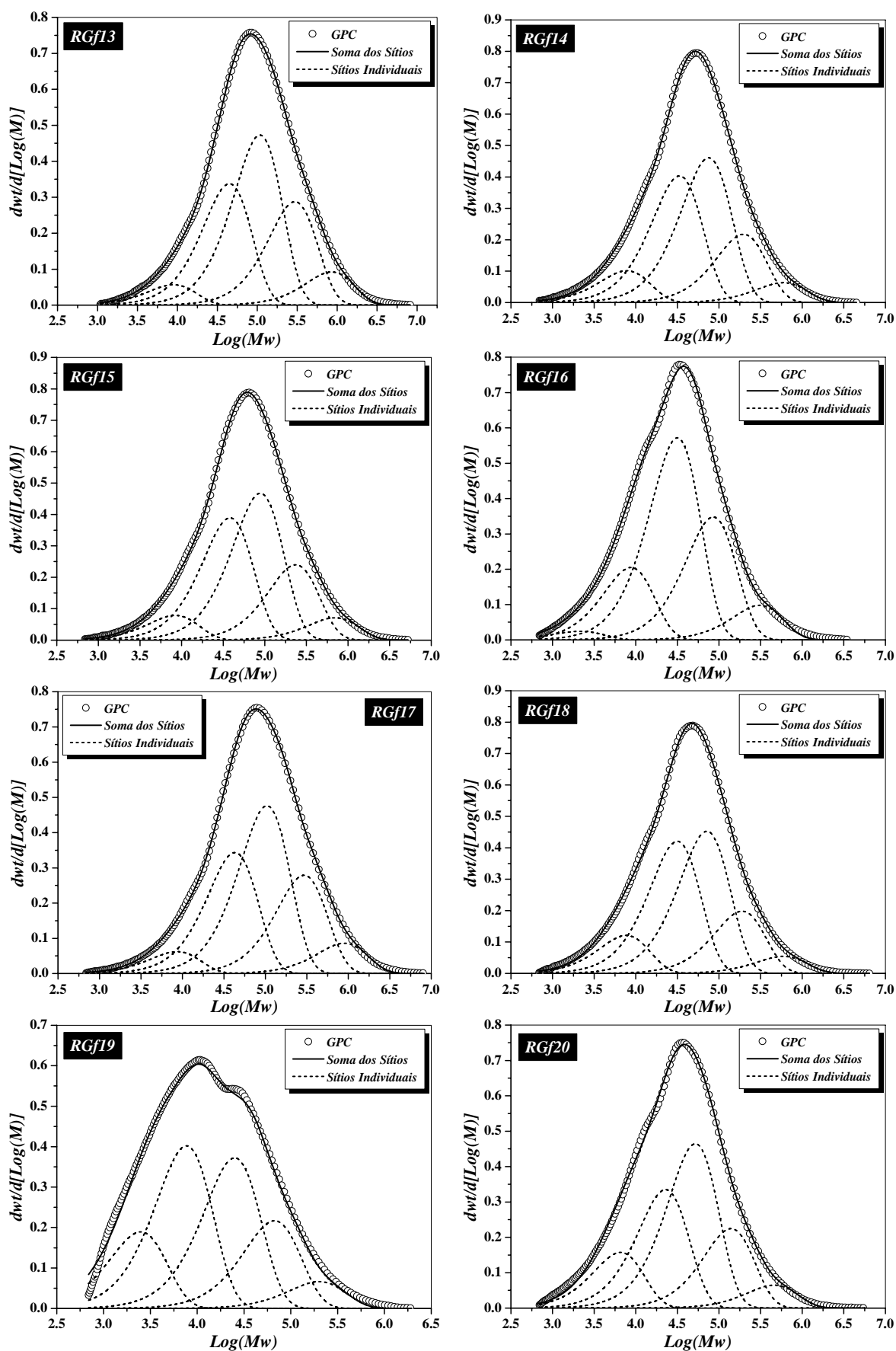


Figura 5.10 – Continuação

5.4.5. COMPOSIÇÃO E MICROESTRUTURA DO POLÍMERO

A composição e a microestrutura do copolímero foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C . A Figura 5.11 mostra o espectro de RMN característico do copolímero de propeno/1-buteno, usado para caracterização da microestrutura e cálculo da composição do copolímero.^[27]

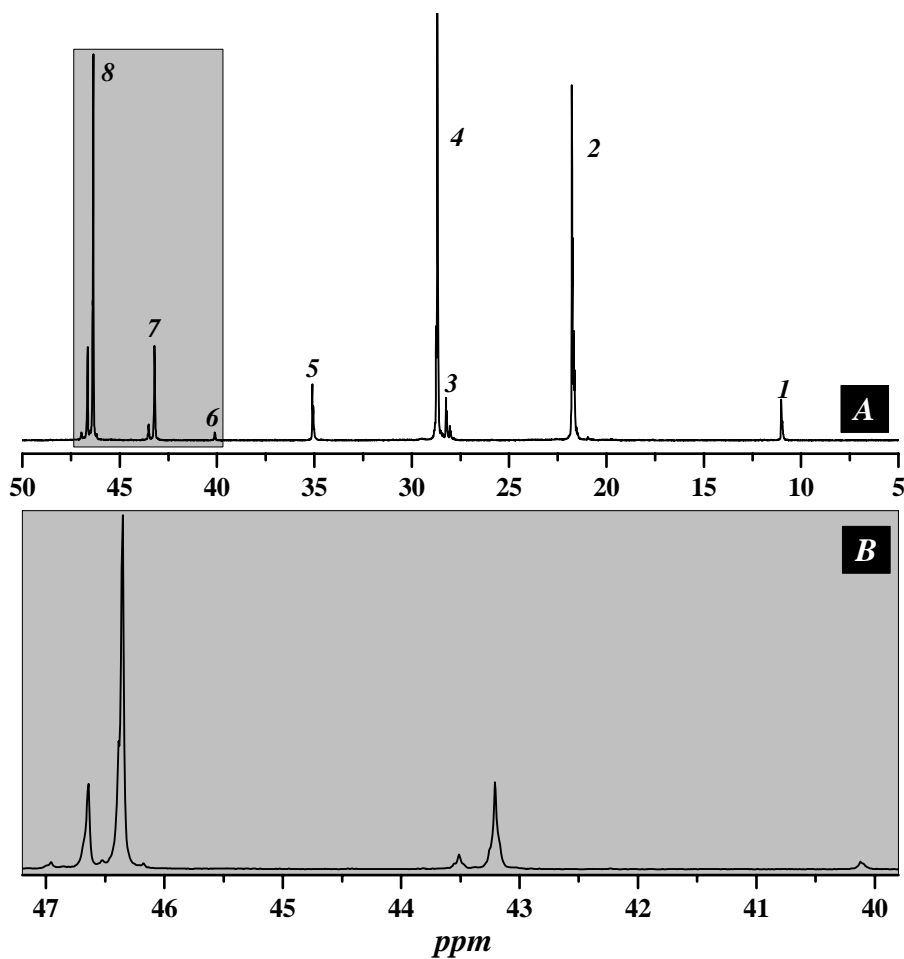


Figura 5.11 – Espectro de RMN de ^{13}C do Copolímero de Propeno / 1-Buteno

A composição do copolímero foi obtida através de análises quantitativas dos picos característicos do grupo CH_2 baseado nas díades PP, BP e BB, encontrados na faixa de detecção de 46.00-46.95 ppm, 43.02-43.51 ppm e 40.11 ppm, respectivamente. A Figura 5.11B e a Tabela 5.3 mostram os picos referentes às díades, onde P denota as unidades de propeno e B denota as unidades de 1-buteno.

Tabela 5.3 – Picos Característicos de RMN para CPP1B

Sinal	Tipo de Carbono	Faixa de Detecção (ppm)
8	CH_2	46.00 – 46.95
7	CH_2^{BP}	43.02 – 43.51
6	CH_2^{BB}	40.11
5	CH	35.05 – 35.10
4+3	$CH + CH_2$	28.00 – 28.90
2	CH_3	20.96 – 21.93
1	CH_3	10.96 – 11.18

A composição de 1-buteno no copolímero ($\mathfrak{F}_{C_4}^-$) foi determinada com base nas seguintes equações:^[27]

$$B = [BB] + 0.5[BP] \quad (5.2)$$

$$P = [PP] + 0.5[BP] \quad (5.3)$$

$$\mathfrak{F}_{C_4}^- = \frac{B}{B+P} = \frac{[BB] + 0.5[BP]}{[BB] + [PP] + [BP]} \quad (5.4)$$

A Tabela 5.4 mostra como a incorporação de 1-buteno ($\mathfrak{F}_{C_4}^-$) depende da concentração de 1-buteno na corrente de alimentação ($X_{C_4}^-$). Observa-se que o 1-buteno é significativamente incorporado nas cadeias do copolímero em toda a faixa de composições de alimentação empregada.

O comprimento médio das seqüências do propeno (\bar{n}_p) e do 1-buteno (\bar{n}_b) pode ser determinado a partir das distribuições de díades e usado para caracterizar a microestrutura molecular dos CPP1B através das seguintes relações:^[27]

$$\bar{n}_b = \frac{[BB] + 0.5[BP]}{0.5[BP]} \quad (5.5)$$

$$\bar{n}_p = \frac{[PP] + 0.5[BP]}{0.5[BP]} \quad (5.6)$$

A seqüência de díades também pode ser usada para o cálculo do produto das razões de reatividade, geralmente expresso pela seguinte equação:^[28]

$$r_1 \cdot r_2 = 4 \frac{[PP][BB]}{[BP]^2} \quad (5.7)$$

A Tabela 5.4 também ilustra o comprimento médio das seqüências do propeno (\bar{n}_p) e do 1-buteno (\bar{n}_b) bem como o produto $r_1 \cdot r_2$, determinados através das distribuições de seqüências de díades. Análises baseadas no produto $r_1 \cdot r_2$ levam à interpretação de que CPP1B apresenta distribuições de seqüência tipicamente aleatória, apresentando o produto das razões de reatividade próximo de 1. Entretanto, é importante enfatizar que valores de \bar{n}_b permanecem quase constantes e próximos de 1.0, independentemente da concentração de 1-buteno no copolímero, uma vez que concentrações de 1-buteno são relativamente pequenas. Contudo, \bar{n}_p assume valores aproximadamente proporcionais à fração de propeno no meio reacional. Aparentemente, CPP1B apresentam seqüências de distribuição do tipo bloco, provavelmente devido à formação de longas seqüência de propeno, em função das concentrações elevadas de propeno na mistura gasosa que alimenta o reator; entretanto, \bar{n}_p tende a diminuir com o aumento da concentração de 1-buteno no copolímero, como mostra a Tabela 5.4. Em adição, a baixa reatividade do 1-buteno contribui para a sua menor incorporação e, conseqüentemente, para a formação de curtas seqüências de 1-buteno.

As razões de reatividade do propeno (r_1) e do 1-buteno (r_2), determinadas através de caracterização por RMN, podem ser representadas como:^[28]

$$r_1 = 2 \frac{[PP]\Psi}{[BP]} \text{ e } r_2 = 2 \frac{[BB]}{[BP]\Psi} \quad (5.8)$$

onde Ψ é a razão entre as concentrações molares de 1-buteno e propeno na corrente de alimentação.

Tabela 5.4 – Composição do Copolímero e Comprimento Médio das Sequências de Monômero

<i>Experimento</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (Bar)</i>	$X_{C_4}^{\bar{}}$ (% mol)	H_2 (% mol)	$\mathfrak{S}_{C_4}^{\bar{}}$ (% mol)	\bar{n}_B	\bar{n}_P	$r_1 \cdot r_2$	r_1	r_2
RGf07	40	2	5	5.90	5.1	1.1	19.6	1.10	0.98	1.12
RGf08	60	2	5	5.78	4.1	1.0	23.2	—	—	—
RGf09	40	4	5	2.97	4.9	1.1	20.5	0.99	1.02	0.97
RGf10	60	4	5	2.92	4.3	1.1	23.5	1.34	1.18	1.13
RGf11	40	2	10	5.91	8.2	1.1	12.4	1.19	1.27	0.94
RGf12	60	2	10	6.29	7.5	1.1	13.8	1.50	1.42	1.06
RGf13	40	4	10	2.99	9.1	1.1	11.1	1.08	1.12	0.97
RGf14	60	4	10	3.19	8.2	1.1	12.3	1.11	1.26	0.88
RGf15	40	2	15	6.38	13.0	1.2	7.9	1.24	1.21	1.02
RGf16	60	2	15	6.78	10.2	1.1	10.0	1.32	1.59	0.83
RGf17	40	4	15	3.00	11.9	1.2	8.6	1.26	1.34	0.94
RGf18	60	4	15	3.20	10.5	1.2	9.8	1.32	1.55	0.85
RGf20	80	6	10	2.26	8.3	1.1	12.2	1.21	1.25	0.97

A Tabela 5.4 também mostra as razões de reatividade dos monômeros. Observa-se que os dois monômeros apresentam similar reatividade, de forma que a composição do copolímero é relativamente próxima da composição dos monômeros na corrente de alimentação do reator. Conseqüentemente, são formados copolímeros com configuração estatisticamente aleatória.

5.5. CONCLUSÕES

Resultados obtidos da caracterização de resinas do copolímero mostram que é possível desenvolver uma família de copolímeros de propeno/1-buteno em polimerizações conduzidas em fase gasosa, visando utilização como filme para empacotamento e embalagens. Foi mostrado que o 1-buteno pode ser incorporado de forma significativa na cadeia polimérica com taxas de reação elevadas, resultando em materiais com reduzida temperatura de fusão do polímero. Além disso, a microestrutura das cadeias poliméricas pode ser controlada pelo ajuste da pressão de propeno.

Observou-se que o 1-buteno apresenta um efeito de ativação com significativo aumento na produtividade da reação, particularmente quando a copolimerização é conduzida com concentração molar de 1-buteno em torno de 15%. Em adição, partículas poliméricas apresentando boa morfologia podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada.

Resinas poliméricas com comportamento unimodal de distribuição de peso molecular e com índices de polidispersão em torno de 6 podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada. Os pesos moleculares médios do copolímero diminuem com o aumento da concentração de 1-buteno, mas podem ser manipulados com variações das concentrações de hidrogênio.

CPP1B apresentam tipicamente configuração aleatória, com valores de $r_1 \cdot r_2$ próximos de 1.0. Valores de \bar{n}_b permanecem quase constantes e próximos da unidade, independentemente da concentração de 1-buteno na cadeia polimérica, enquanto \bar{n}_p é aproximadamente proporcional à concentração de propeno no copolímero.

5.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SACCHI, M. C.; SHAN, C. J.; FORLINI, F.; TRITTO, I.; LOCATELLI, P.; 1993, "Effect of Internal and External Lewis-Bases on Propene/1-Butene Copolymerization with $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, v. 14, n. 4, p. 231-238.
- [2] KITTELSEN, P.; MCKENNA, T. F.; 2001, "Study of the Kinetics, Mass Transfer, and Particle Morphology in the Production of High-Impact Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, n. 5, p. 1047-1060.
- [3] ARNOLD, M.; HENSCHKE, O.; KNORR, J.; 1996, "Copolymerization of Propene and Higher α -Olefins with the Metallocene Catalyst $Et[Ind]_2HfCl_2$ /Methylaluminoxane", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 197, p. 563.
- [4] MEHTA, A. K.; CHEN, M. C.; LIN, C. Y.; "Film Applications for Metallocene-Based Propylene Polymers", In: *Metallocene-Based Polyolefins*, John Scheirs, W. Kaminsky (Ed.), New York, John Wiley & Sons, v. 2, p. 463-488, 2000.
- [5] SOARES, J. B. P.; PENLIDIS, A.; "Measurement, Mathematical Modelling and Control of Distribution of Molecular Weight, Chemical Composition and Long-Chain Branching of Polyolefins Made with Metallocene Catalysts", In: *Metallocene-Based Polyolefins*, J Scheirs, W Kaminsk (Ed.), New York, John Wiley & Sons, v. 2, p. 237-267, 2000.
- [6] CEJPEK, I.; KRATOCHVILA, J.; MEJZLIK, J.; TERANO, M.; "Modeling of Commercial Gas Phase Polymerization in Bench-Scale Reactor: Propylene Homo- and Copolymerization with Ethylene", In: *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization*, Tsuneji Sano, Toshiya Uozumi, Hisayuki Nakatani, Minoru Terano (Ed.), Tokyo, Technology and Education Publishers, p. 272-279, 2000.
- [7] XIE, T.; MCAULEY, K. B.; HSU, J. C. C.; BACON, D. W.; 1995, "Modeling Molecular Weight Development of Gas-Phase α -Olefin Copolymerization", *AIChE J.*, v. 41, n. 5, p. 1251.

- [8] DOTSON, N. A.; GALVÁN, R.; LAURENCE, R. L.; TIRREL, M.; *Polymerization Process Modeling*, New York, VCH Publishers, 1996.
- [9] LIEBERMAN, R. B.; LENOIR, R. T.; "Manufacturing", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Edward P. Moore (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 287-302, 1996.
- [10] KHARE, N. P.; LUCAS, B.; SEAVEY, K. C.; LIU, Y. A.; SIROHI, A.; RAMANATHAN, S.; LINGARD, S.; SONG, Y.; CHEN, C.-C.; 2004, "Steady-State and Dynamic Modeling of Gas-Phase Polypropylene Processes Using Stirred-Bed Reactors", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 884-900.
- [11] MAREGA, C.; MARIGO, A.; SAINI, R.; FERRARI, P.; 2001, "The Influence of Thermal Treatment and Processing on the Structure and Morphology of Poly(propylene-ran-1-butene) Copolymers", *Polymer International*, v. 50, n. 4, p. 442-448.
- [12] KISSIN, Y. V.; BEACH, D. L.; 1983, "A Kinetic Method of Reactivity Ratio Measurement in Olefin Co-Polymerization with Ziegler-Natta Catalysts", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 21, n. 4, p. 1065-1074.
- [13] LOCATELLI, P.; SACCHI, M. C.; TRITTO, I.; ZANNONI, G.; 1988, "Propene 1-Butene Copolymerization with a Heterogeneous Ziegler-Natta Catalyst - Inhomogeneity of Isotactic Active-Sites", *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, v. 9, n. 8, p. 575-580.
- [14] KAKUGO, M.; MIYATAKE, T.; MIZUNUMA, K.; KAWAI, Y.; 1988, "Characteristics of Ethylene-Propylene and Propylene-1-Butene Copolymerization over $TiCl_3 \cdot 1/3AlCl_3 - Al(C_2H_5)_2Cl$ ", *Macromolecules*, v. 21, n. 8, p. 2309-2313.
- [15] XU, J.; FENG, L.; YANG, S.; YANG, Y.; KONG, X.; 1997, "Influence of Electron Donors on the Tacticity and the Composition Distribution of Propylene-Butene

- Copolymers Produced by Supported Ziegler-Natta Catalysts", *Macromolecules*, v. 30, n. 25, p. 7655-7660.
- [16] ABIRU, T.; MIZUNO, A.; WEIGAND, F.; 1998, "Microstructural Characterization of Propylene-Butene-1 Copolymer Using Temperature Rising Elution Fractionation", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 68, n. 9, p. 1493-1501.
- [17] COLLINA, G.; NORISTI, L.; STEWART, C. A.; 1995, "Propene-co-Butene Random Copolymers Synthesized with Superactive Ziegler-Natta Catalyst", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 99, n. 3, p. 161-165.
- [18] SILVA, F. M.; SANTOS, R. T. P.; NELE, M.; CROSSETTI, G. L.; MELO, P. A.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2004, "Bulk Copolymerization of Propylene/1-Butene Using a High-Activity Ziegler-Natta Catalyst", *Dechema Monographs*, v. 138, p. 267-273.
- [19] OLIVA, L.; SERIO, M. D.; PEDUTO, N.; SANTACESARIA, E.; 1994, "Chain Propagation Rate Constants for Gas-Phase Polymerization of Propene and 1-Butene with Ziegler-Natta Catalysts", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 195, n. 1, p. 211-216.
- [20] WUNDERLICH, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Melting*, New York, Academic Press, v. 3, 1980.
- [21] WANG, L. S.; GMEHLING, J.; 1999, "Improvement of SRK equation of state for vapor-liquid equilibria of petroleum fluids", *AIChE Journal*, v. 45, n. 5, p. 1125.
- [22] HOWE, D. V.; "Polypropylene, Isotactic", In: *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, p. 780-786, 1999.
- [23] FORTUNY, M.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C.; 2004, "Deconvolution of Molecular Weight Distributions Using Dynamic Flory-Schulz Distributions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 13, p. 355-364.

- [24] FORTUNY, M.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C.; 2004, "Distribuição de Peso Molecular em Poliolefinas: Contribuição ao Estudo da Bimodalidade e da Desconvolução", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 3, p. 194-200.
- [25] FERRARI, D.; FINK, G.; 2005, "Video Microscopy for the Investigation of Gas Phase Copolymerization", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 11, p. 1125-1136.
- [26] NELE, M.; PINTO, J. C.; 2002, "Molecular-Weight Multimodality of Multiple Flory Distributions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, p. 293-307.
- [27] RANDALL, J. C.; 1978, "A ^{13}C NMR Determination of the Comonomer Sequence Distributions in Propylene-Butene-1 Copolymers", *Macromolecules*, v. 11, n. 3, p. 592 - 597.
- [28] UOZUMI, T.; SOGA, K.; 1992, "Copolymerization of olefins with Kaminsky-Sinn-type catalysts", *Die Makromolekulare Chemie*, v. 193, n. 4, p. 823-831.

SÍNTESE DE LIGAS DE POLIPROPILENO / 1-BUTENO VIA POLIMERIZAÇÃO SEQUENCIAL

6.1. INTRODUÇÃO

Os processos que usam propeno líquido como meio reacional são freqüentemente divididos em duas categorias: uma que engloba os reatores de mistura contínua e outra que reúne os reatores tubulares com reciclo. Em ambos os casos a utilização de monômero líquido maximiza a taxa de polimerização, devido à elevada concentração de propeno no meio reacional. Estes processos são comumente utilizados para produzir homopolímeros e copolímeros aleatórios, contendo eteno na faixa de 0-10 % ou buteno na faixa de 0-15 %. Processos em fase líquida são inviáveis para produção de copolímeros heterofásicos ou de alto impacto, devido à solubilidade da fase borracha no monômero líquido. Em função disso, a maioria dos copolímeros de alto impacto e/ou heterofásicos é produzida através de processos híbridos, freqüentemente consistindo de homopolimerização em fase líquida ou lama e subsequente copolimerização em fase gasosa.^[1]

As propriedades de materiais a base de polipropilenos também podem ser modificadas através da formação de ligas com outros polímeros, permitindo ampliação ainda maior da larga faixa de aplicações específicas. Por exemplo, é possível obter copolímeros de propeno / eteno que apresentem estruturas amorfas e propriedades borrachosas, que podem ser vulcanizados com peróxidos. Estes materiais são excelentes por apresentarem resistência ao envelhecimento pelo calor, além de mostrarem boa resistência à baixa temperatura.^[2]

Ligas poliméricas a base de polipropileno são produzidas industrialmente em larga escala, podendo ser classificado em duas categorias.^[3] Copolímeros heterofásicos podem ser obtidos através da incorporação de um comonômero (geralmente o eteno) ao sistema reacional. Fazendo-se a operação de forma sequencial, é possível produzir um

material cuja fase elastomérica (usualmente um copolímero de eteno / propeno) encontra-se dispersa uniformemente dentro de uma matriz de polipropileno. Estes materiais apresentam excelente resistência ao impacto e flexibilidade, sendo largamente utilizado na produção de peças automobilísticas, móveis e aplicações industriais. A utilização de catalisadores suportados de alta atividade permite a formação de partículas poliméricas com alto grau de porosidade, cujos poros podem ser utilizados para incorporação de outros monômeros, resultando na formação de ligas poliméricas a base de polipropileno, denominadas genericamente de copolímeros de alto impacto. É possível obter ligas com teor de borracha superior a 70%, que são comercialmente chamados de *High Alloy Copolymers*. Estes materiais são comumente utilizados na fabricação de fraldas (atuando como filmes de sustentação), de sacos industriais, de filmes e de sacos e tubos médicos.

Os principais progressos obtidos na produção de ligas de polipropileno são geralmente atribuídos aos avanços tecnológicos que ocorreram na síntese de catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$, que permitiram o controle morfológico do polímero em virtude de melhorias nas características morfológicas do catalisador.^[4, 5] O desenvolvimento de catalisadores suportados com morfologia controlada proporcionou um avanço significativo no desempenho dos sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta, de forma que as propriedades das ligas poliméricas dependem fundamentalmente da morfologia das partículas de catalisador.^[6] De acordo com FU *et al.*^[7] ligas de polipropileno/poli(eteno-co-propeno) [PP/EPR] sintetizadas com catalisadores Ziegler-Natta de última geração (porosos, com alta atividade e forma esférica) exibem melhores propriedades mecânicas que ligas obtidas com catalisadores convencionais. A dispersão mais eficiente do material elastomérico nos poros das partículas de polipropileno, formadas no primeiro estágio da polimerização, é a principal razão para obtenção de material polimérico apresentando melhores propriedades mecânicas.^[8] Além disso, a forma regular da partícula polimérica final diminui a formação de finos, prevenindo a incrustação na parede do reator e os riscos de explosão e entupimentos durante o processamento, eliminando efeitos de fluidização indesejáveis.

Existe um número reduzido de trabalhos publicados na literatura sobre a síntese de ligas de polipropileno produzidas via polimerização sequencial.^[7-18] Além disso,

estes trabalhos tratam essencialmente de estudos sobre a síntese de ligas de polipropileno com fase elastomérica a base de resinas de polietileno ou polipropileno/poli(eteno-co-propeno). Tiveram como finalidade principal elucidar como a fase elastomérica (produzida no segundo estágio da polimerização) é distribuída dentro da matriz polimérica formada por polipropileno e como a fração de borracha incorporada na matriz polimérica influencia as propriedades mecânicas do material final. Apenas nos estudos desenvolvidos por CECCHIN *et al.* [19] foi avaliada a utilização de 1-buteno como comonômero. Entretanto, os autores utilizaram 1-buteno apenas para avaliar o mecanismo de crescimento da partícula polimérica durante polimerizações sequenciais, verificando a hipótese de que nem todos os sítios catalíticos são ativos para a copolimerização.

Com o objetivo de avaliar a viabilidade da síntese de ligas de polipropileno contendo poli(1-buteno) como fase elastomérica e verificar a influência do 1-buteno sobre as propriedades de ligas de propeno/1-buteno, foram realizadas polimerizações sequenciais, utilizando catalisador Ziegler-Natta de alta atividade suportado em $MgCl_2$.

6.2. REAGENTES E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

6.2.1. REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS

Com exceção do heptano, todos os reagentes utilizados nas polimerizações foram os mesmos descritos anteriormente no Capítulo IV (ver Seção 4.2.1).

- Heptano, fornecido pela VETEC Química Fina (Rio de Janeiro, Brasil), utilizado na preparação das soluções de cocatalisador e do sistema catalítico após pré-tratamento em peneiras moleculares 3A.

6.2.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

A composição do copolímero foi determinada por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C em um equipamento Bruker DRX 400 (Bruker Instruments, Wissembourg, França), operando a 100.6 MHz e equipado com sondas de 5 mm. Os

espectros de RMN das amostras foram obtidos a 90°C. As amostras foram solubilizadas em tetracloroetileno e benzeno-d₆ (2/1 v/v).

Os pesos moleculares médios e a distribuição de peso molecular (MWD) foram determinados via GPC em um cromatógrafo Waters, Alliance GPCV 2000, equipado com colunas Waters Styragel HT2 e HT6E, com detectores refratométrico e viscosimétrico. As análises foram realizadas em TCB a 150 °C, contendo BHT como antioxidante.

A temperatura de fusão foi determinada por DSC em um equipamento Pyris 1 (Perkin Elmer, Torrance, California, Estados Unidos) com taxa de aquecimento 5°C/min.

A morfologia das partículas de catalisador/polímero foi examinada via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens de partículas inicialmente cobertas por platina foram obtidas com um microscópio Hitachi S800 (Hitachi, Tokyo, Japan), operando com um feixe de elétrons de 15 keV.

6.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações foram conduzidas em um reator PARR 4531 confeccionado em aço 316 com capacidade de 1 L com controlador de temperatura 4842 (Parr Instruments, Moline, Illinois, USA), equipado com serpentina interna para refrigeração e controle de temperatura. O aquecimento do meio reacional foi feito através de uma manta de aquecimento externa, acoplada ao reator. Durante as polimerizações o sistema reacional foi continuamente agitado a 500 rpm. Nos experimentos, a razão catalisador / DMMCHS ($\mathcal{R}_{CAT/ED}$), em base mássica, foi variada dentro da faixa de 1.8-2.3. O aparato experimental utilizado nos experimentos é idêntico ao apresentado no Capítulo 4 (ver Seções 4.3 e 4.4). As reações foram conduzidas em duas etapas. Numa primeira etapa, homopolimerizações de propeno em fase líquida foram conduzidas em batelada. Ao final da primeira etapa de reação, todo o propeno não-reagido foi purgado do reator, mantido sob vácuo. Em seguida, uma segunda etapa era iniciada através da alimentação de 1-buteno gasoso em modo semibatelada. A pressão de polimerização nesta etapa foi mantida constante em 2 Bar.

6.4. RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÕES

Reações em diferentes condições experimentais foram realizadas com o objetivo de avaliar a viabilidade da síntese de ligas de polipropileno contendo poli(1-buteno) como fase elastomérica. Além disso, foi verificada a influência do 1-buteno sobre as propriedades de ligas de propeno/1-buteno. A Tabela 6.1 mostra as condições experimentais utilizadas nos experimentos.

Tabela 6.1 – Polimerização Sequencial de Propeno e 1-Buteno[†]

<i>Experimento</i>	<i>Temperatura (°C)</i>		<i>R_{CAT/DE} (p/p)</i>	<i>H₂ (% mol)</i>
	<i>Etapa I</i>	<i>Etapa II</i>		
RL2	70	70	2.25	0.38
RL3	70	60	1.84	0.38
RL4	70	60	1.75	0.38
RL5	70	70	1.80	0.34
RL6	70	70	1.83	0.00
RL7	70	60	1.84	0.00

Tempo de reação em cada etapa da reação: 15 minutos

Massa de propeno nas bateladas: 200 gramas

6.4.1. COMPOSIÇÃO E CRISTALINIDADE DO POLÍMERO

A composição do copolímero foi determinada por RMN de ¹³C. A Figura 6.1 mostra o espectro de RMN característico obtido para as ligas de propeno/1-buteno. Análises quantitativas dos picos característicos do grupo CH₂, baseado nas díades PP, BP e BB, revelaram as faixas de detecção de 46.00-46.95 ppm (PP), 43.02-43.51 ppm (BP) e 40.11 ppm (BB). Mais detalhes sobre a caracterização por RMN podem ser obtidos no Capítulo 5 (ver Seção 5.4.5). O teor de 1-buteno ($\bar{\mathfrak{S}}_{C_4}$) na liga polimérica foi determinado com base nas seguintes equações:^[20]

$$B = [BB] + 0.5[BP] \quad (6.01)$$

$$P = [PP] + 0.5[BP] \quad (6.02)$$

$$\bar{\mathfrak{S}}_{C_4} = \frac{B}{B+P} = \frac{[BB] + 0.5[BP]}{[BB] + [PP] + [BP]} \quad (6.03)$$

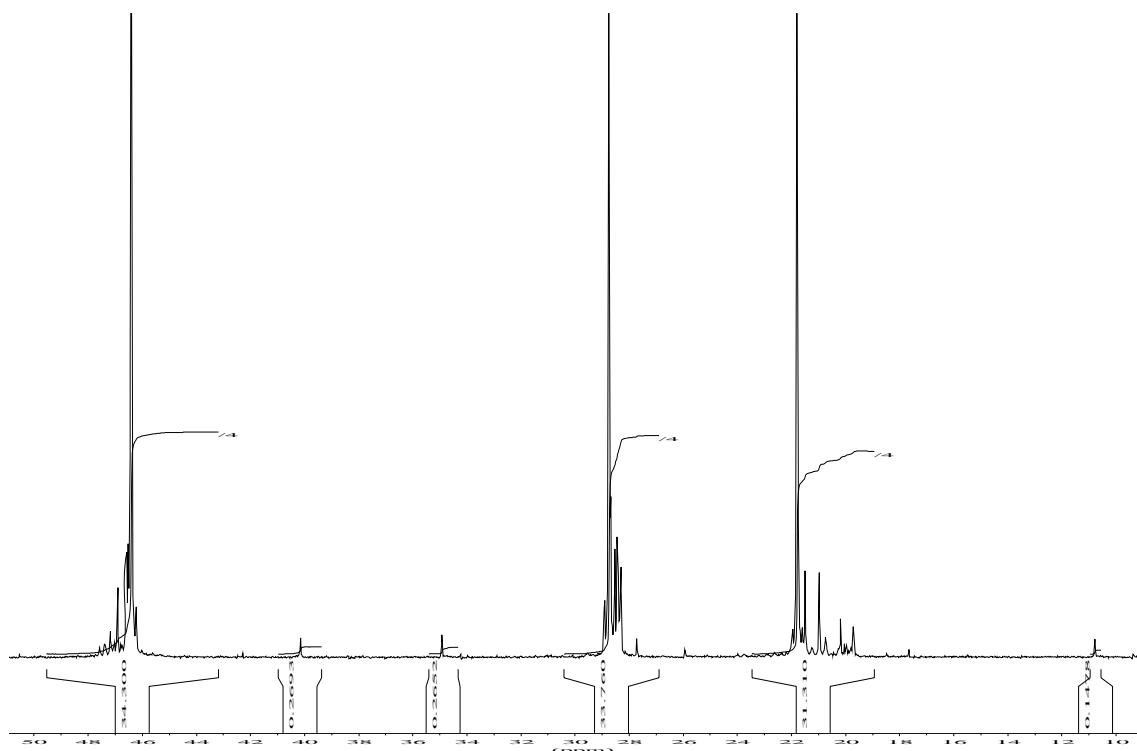


Figura 6.1 – Espectro de RMN de ^{13}C da Liga de Propeno / 1-Buteno

A Tabela 6.2 mostra como a incorporação de 1-buteno ($\mathfrak{S}_{C_4}^-$) variou nos diferentes experimentos. Observa-se que é possível incorporar 1-buteno nas matrizes de polipropileno em polimerizações conduzidas em baixas pressões. É importante enfatizar que as polimerizações não tiveram como objeto principal a formação de material com elevada composição de 1-buteno. Em função disso, a segunda etapa da reação foi realizada com tempos de polimerização bem reduzidos (15min). Entretanto, espera-se uma incorporação maior de 1-buteno com o aumento do tempo de reação da segunda etapa. A Tabela 6.2 também mostra a cristalinidade das resinas. Observam-se valores similares aos obtidos para o polipropileno (Experimento RL2), havendo mudança perceptível apenas para o experimento RL6, onde a incorporação de 1-buteno é superior a 1%.

Tabela 6.2 – Composição e Cristalinidade[†]

<i>Experimento</i>	ϕ (g _{POI} /g _{CAT})	$\mathfrak{S}_{C_4}^-$ (% mol)	<i>Tm</i> (°C)	<i>Cristalinidade</i> (%)
RL2	5693.95	0.00	162.45	49.66
RL3	4662.00	0.60	163.14	48.30
RL4	6519.97	0.20	164.52	53.21
RL5	5343.51	0.80	163.69	50.82
RL6	6323.19	1.20	162.80	45.69
RL7	5968.99	0.50	163.38	50.80

[†] Baseada no calor de fusão do polipropileno 100% cristalino: $\Delta H_f^* = 165 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ [21]

6.4.2. PESO MOLECULAR E DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR DO POLÍMERO

A Tabela 6.3 mostra os pesos moleculares médios e os índices de polidispersão obtidos para as resinas. Observa-se que os pesos moleculares médios praticamente não são influenciados pela concentração de hidrogênio no primeiro estágio da polimerização. Aparentemente, a concentração de hidrogênio no meio é reduzida e, conseqüentemente, não proporciona mudanças significativas no mecanismo de transferência de cadeia. Comportamento diferente é obtido somente para o experimento RL4, provavelmente influenciado pelo valor de $\mathcal{R}_{CAT/DE}$. A despeito disso, seriam necessários mais estudos para determinação de quais fatores mais influenciaram a polimerização.

Tabela 6.3 – Pesos Moleculares Médios e Índice de Fluidez

<i>Experimento</i>	<i>M_n</i> (g/mol)	<i>M_w</i> (g/mol)	<i>PI</i>	<i>I₂</i> (g/10 min)	<i>I₅</i> (g/10 min)	<i>I₅/I₂</i>
RL2	73781	538293	7.30	0.56	2.45	4.38
RL3	80395	570449	7.10	0.75	3.45	4.60
RL4	76936	463605	6.03	0.88	4.28	4.87
RL5	141440	566295	4.00	0.40	2.14	5.36
RL6	77707	549454	7.07	0.69	3.30	4.78
RL7	77926	538471	6.91	0.50	1.74	3.48

A Tabela 6.3 ilustra os valores do índice de fluidez (I_2 e I_5) obtidos de acordo com a norma ASTM D 1238 (190 °C, 2.16 Kg) e ASTM D 1239 (190 °C, 5 Kg), respectivamente. Medidas do IF podem ser utilizadas como indicador adicional do peso molecular médio e das distribuições de peso molecular de resinas poliméricas. Em determinadas situações é interessante observar a relação entre o IF determinado em condições de baixo cisalhamento (I_2) e o IF obtido em condições de forte cisalhamento (I_5). Através da relação I_5/I_2 é possível inferir a forma da distribuição de pesos moleculares de uma determinada resina através da definição de faixas de valores que I_5/I_2 assume para cada classe de material. De acordo com a Tabela 6.3, I_5/I_2 assume valores na faixa de 3.5-4.9 para índices de polidispersão normalmente na faixa de 6-7. Novamente, o experimento RL4 apresenta comportamento diferente dos demais. Apesar da discrepância nos resultados, mais estudos são necessários para elucidar os fatores determinantes para a diferença de comportamento obtido para o experimento RL4.

6.4.2.1. Desconvolução de Distribuições de Peso Molecular

As MWDs são descritas como uma soma de distribuições de Schulz-Flory (fração mássica de polímero de tamanho de cadeia i produzido por cada sítio j), representada como.^[22]

$$W_i = \sum_{j=1}^{NS} \alpha_j \ln(10) i^2 (1 - q_j)^2 q_j^{i-1} \quad (6.04)$$

A Figura 6.2 ilustra as MWDs obtidas de análises de GPC, desconvoluídas em distribuições de Schulz-Flory. Observa-se que em média quatro ou cinco distribuições de Schulz-Flory são necessárias para descrever as distribuições do GPC. A Tabela 6.4 mostra os valores dos parâmetros estimados para o modelo, ilustrando a comparação entre os valores de Mw determinados por GPC e aqueles determinados através da técnica de desconvolução. Os valores dos pesos moleculares médios preditos pela desconvolução baseada em distribuições de Schulz-Flory estão de acordo com os valores determinados através de análises de GPC, apresentando erro relativamente pequeno.

Tabela 6.4 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory

<i>Experimento</i>	<i>Mw (g/mol)</i>		<i>Erro (%)</i>	<i>Sítio</i>	α	q	<i>Mw (g/mol)</i>
	<i>GPC</i>	<i>Schulz-Flory</i>					
RB02	538293	576180	7.04	I	0.118	0.9999	2575497
				II	0.125	0.9944	36933
				III	0.226	0.9997	763490
				IV	0.265	0.9977	90972
				V	0.266	0.9992	266914
RB03	570449	611308	7.16	I	0.124	0.9999	2618419
				II	0.129	0.9949	40458
				III	0.232	0.9997	787188
				IV	0.251	0.9979	97687
				V	0.264	0.9993	281278
RB04	463605	464436	0.18	I	0.120	0.9999	1979621
				II	0.272	0.9996	568723
				III	0.281	0.9962	54548
				IV	0.327	0.9988	173886
RB05	566295	544199	3.90	I	0.123	0.9999	2061252
				II	0.232	0.9997	731189
				III	0.304	0.9993	291978
				IV	0.341	0.9978	94628

Tabela 6.4 – Continuação

RB06	549454	577772	5.15	I	0.109	0.9942	35685
				II	0.130	0.9999	2379187
				III	0.248	0.9997	713942
				IV	0.254	0.9976	87945
				V	0.260	0.9992	250741
RB07	538471	569433	5.75	I	0.110	0.9942	35638
				II	0.116	0.9999	2540801
				III	0.235	0.9997	748034
				IV	0.269	0.9977	89520
				V	0.270	0.9992	262635

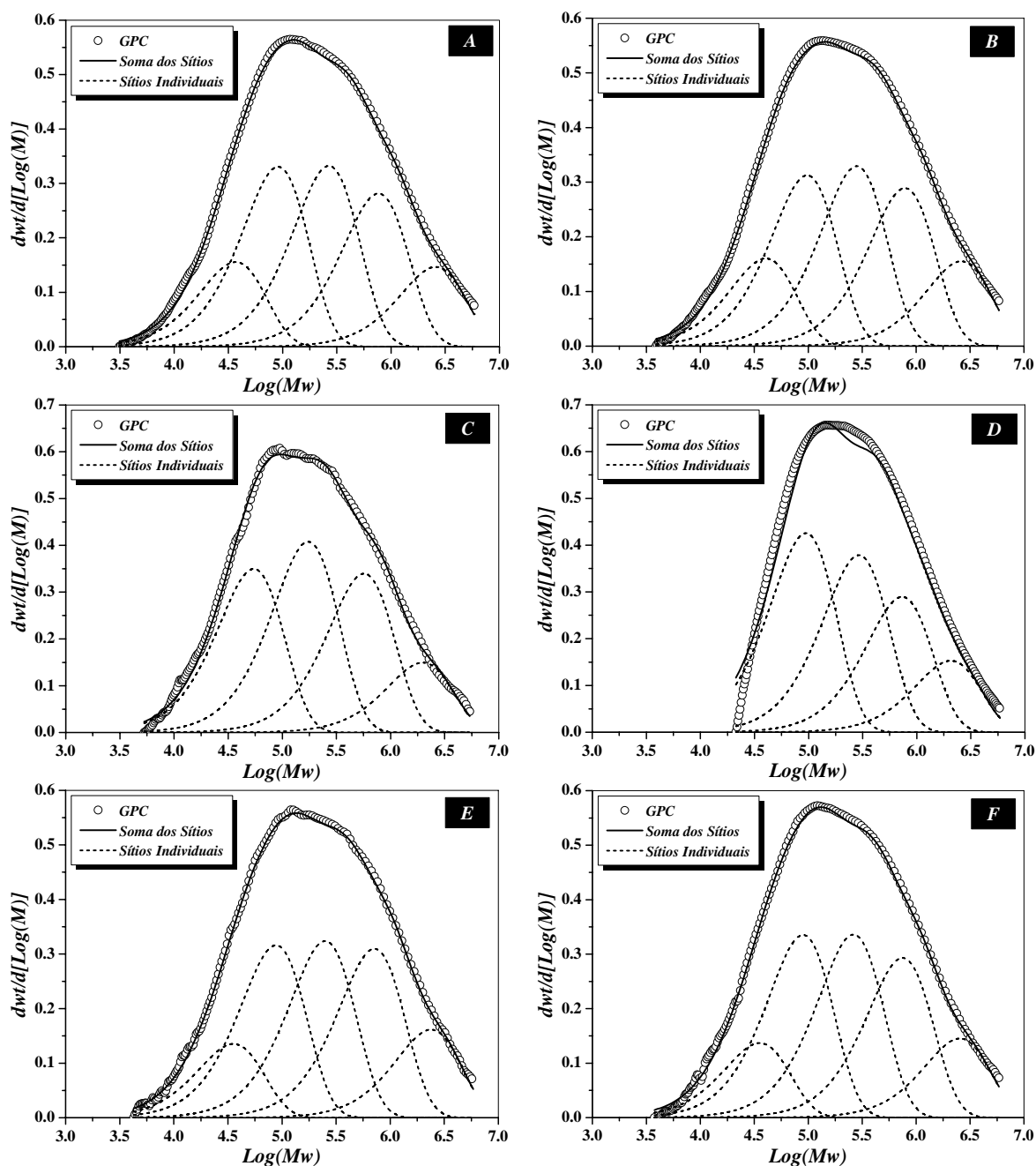


Figura 6.2 – Desconvolução de MWD em Distribuições de Schulz-Flory. (A) RL2; (B) RL3; (C) RL4; (D) RL5; (E) RL6; (F) RL7

6.4.3. MORFOLOGIA DO POLÍMERO

As superfícies das partículas poliméricas foram examinadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 6.3 mostra a morfologia das partículas de polímero. Observa-se que as partículas crescem uniformemente, conduzindo à formação de um material polimérico com boas características morfológicas, devido a uma apropriada remoção de calor pelo monômero líquido presente no meio reacional.

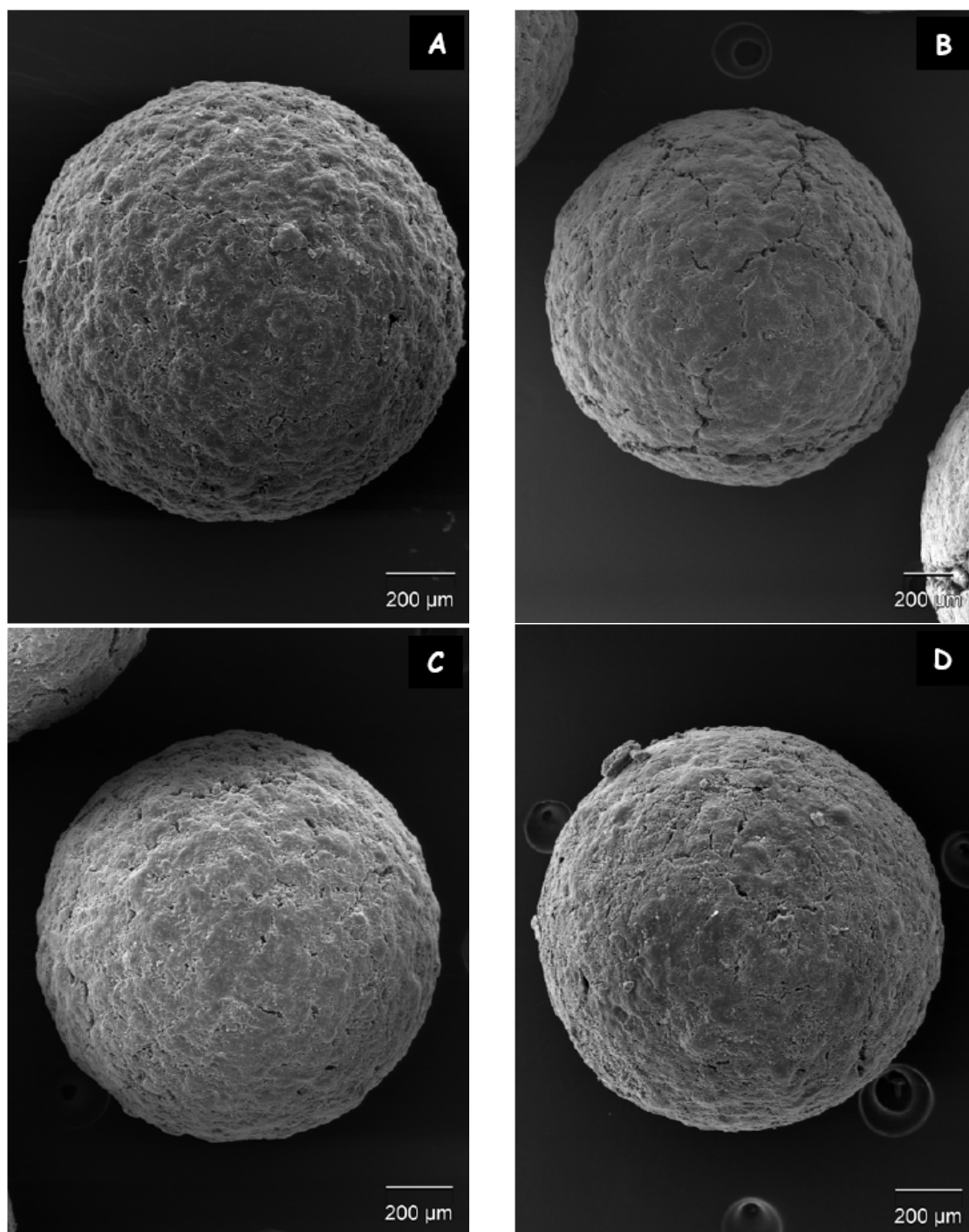


Figura 6.11 – Morfologia das Partículas. (A) RL2; (B) RL4; (C) RL5; (D) RL6

6.5. CONCLUSÕES

O estudo experimental foi realizado com o objetivo principal de avaliar a viabilidade da produção de ligas de propeno / 1-buteno através de polimerizações sequenciais conduzidas com catalisador Ziegler-Natta de alta atividade.

Observou-se que é possível incorporar 1-buteno nas matrizes de polipropileno em polimerizações conduzidas em baixas pressões. Estes resultados preliminares são um forte indicativo de que uma nova família de resinas pode ser desenvolvida, visando aplicações industriais.

6.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIEBERMAN, R. B.; LENOIR, R. T.; "Manufacturing", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Edward P. Moore (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 287-302, 1996.
- [2] MARK, F. G.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; *Encyclopedia of Polymer Science Technology*, New York, John Wiley & Sons, v. 12, Cap. 16, 1987.
- [3] DEL DUCA, D.; MOORE JR, E. P.; "End-Use Properties", In: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, Edward P. Moore Jr. (Ed.), New York, Hanser Publishers, p. 237-254, 1996.
- [4] MÜLHAUPT, R.; 2003, "Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years after the Discovery of Ziegler's Catalysts", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 204, n. 2, p. 289-327.
- [5] KASHIWA, N.; 2004, "The Discovery and Progress of MgCl₂-Supported TiCl₄ Catalysts", *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, v. 42, p. 1-8.

- [6] URDAMPILLETA, I.; GONZÁLEZ, A.; IRUIN, J. J.; CAL, J. C. D. L.; ASUA, J. M.; 2005, "Morphology of High Impact Polypropylene Particles", *Macromolecules*, v. 38, n. 7, p. 2795 - 2801.
- [7] FU, Z.; XU, J.; ZHANG, Y.; FAN, Z.; 2005, "Chain Structure and Mechanical Properties of Polyethylene/Polypropylene/Poly(ethylene-co-propylene) in-Reactor Alloys Synthesized with a Spherical Ziegler-Natta Catalyst by Gas-Phase Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 97, n. 2, p. 640-647.
- [8] FU, Z.; FAN, Z.; ZHANG, Y.; XU, J.; 2004, "Chain Structure of Polyethylene/Polypropylene in-Reactor Alloy Synthesized in Gas Phase with Spherical Ziegler-Natta Catalyst", *Polymer International*, v. 53, n. 8, p. 1169-1175.
- [9] XU, J.; FENG, L.; YANG, S.; WU, Y.; YANG, Y.; KONG, X.; 1997, "Separation and Identification of Ethylene-Propylene Block Copolymer", *Polymer*, v. 38, n. 17, p. 4381-4385.
- [10] XU, J.; FU, Z.; FAN, Z.; FENG, L.; 2002, "Temperature Rising Elution Fractionation of PP/PE Alloy and Thermal Behavior of the Fractions", *European Polymer Journal*, v. 38, p. 1739-1743.
- [11] ZHANG, X.; OLLEY, R. H.; HUANG, B.; BASSETT, D. C.; 1997, "Characterization of Propylene/Ethylene Copolymers Sequentially Polymerized with Catalyst System δ -TiCl₃/Et₂AlCl", *Polymer International*, v. 43, p. 45-54.
- [12] HONGJUN, C.; XIAOLIE, L.; XIANGXU, C.; DEZHU, M.; JIANMIN, W.; HONGSHENG, T.; 1999, "Structure and Properties of Impact Copolymer Polypropylene. II. Phase Structure and Crystalline Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, p. 103-113.
- [13] HONGJUN, C.; XIAOLIE, L.; DEZHU, M.; JIANMIN, W.; HONGSHENG, T.; 1999, "Structure and Properties of Impact Copolymer Polypropylene. I. Chain Structure", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 71, p. 93-101.

- [14] XU, J.; JIN, W.; FU, Z.; FAN, Z.; 2005, "Composition Distributions of Different Particles of a Polypropylene/Poly(ethylene-co-propylene) *In Situ* Alloy Analyzed by Temperature-Rising Elution Fractionation", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, n. 1, p. 243-246.
- [15] MCKENNA, T. F.; BOUZID, D.; MATSUNAMI, S.; SUGANO, T.; 2003, "Evolution of Particle Morphology during Polymerisation of High Impact Polypropylene", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 177-197.
- [16] BOUZID, D.; MCKENNA, T. F. L.; 2006, "Improving Impact Poly(propylene) Morphology and Production: Selective Poisoning of Catalyst Surface Sites and the Use of Antistatic Agents", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 207, p. 13-19.
- [17] XU, J.; LINXIAN FENG; 1998, "Characterization of Microstructure of Polypropylene Alloys", *Polymer International*, v. 47, n. 4, p. 433-438.
- [18] FAN, Z.-Q.; ZHANG, Y.-Q.; XU, J.-T.; WANG, H.-T.; FENG, L.-X.; 2001, "Structure and Properties of Polypropylene/Poly(ethylene-co-propylene) in-Situ Blends Synthesized by Spherical Ziegler-Natta Catalyst", *Polymer*, v. 42, p. 5559-5566.
- [19] CECCHIN, G.; MARCHETTI, E.; BARUZZI, G.; 2001, "On the Mechanism of Polypropene Growth over $MgCl_2/TiCl_4$ Catalyst System", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 10, p. 1987-1994.
- [20] RANDALL, J. C.; 1978, "A ^{13}C NMR Determination of the Comonomer Sequence Distributions in Propylene-Butene-1 Copolymers", *Macromolecules*, v. 11, n. 3, p. 592 - 597.
- [21] WUNDERLICH, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Melting*, New York, Academic Press, v. 3, 1980.
- [22] NELE, M.; PINTO, J. C.; 2002, "Molecular-Weight Multimodality of Multiple Flory Distributions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 11, p. 293-307.

ESTUDOS SOBRE A FRAGMENTAÇÃO DE CATALISADORES EM POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS USANDO UM REATOR DO TIPO “SHORT STOP”

7.1. INTRODUÇÃO

Tipicamente, os catalisadores utilizados para produção de poliolefinas são macropartículas porosas com diâmetro na faixa de 5-100 μm , contendo inúmeras micropartículas (fragmentos de catalisador) com diâmetros na faixa de $10 - 5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$. A estrutura da partícula de catalisador varia com o tipo do material usado como suporte. Em polimerização de olefinas em meio heterogêneo, os catalisadores de cromo suportados em sílica, os catalisadores de titânio suportados em cloreto de magnésio e mais recentemente os catalisadores metalocênicos suportados em sílica constituem a base usada pela maioria dos processos industriais.

Observações iniciais sobre a fragmentação das partículas de catalisador datam da década de 50. NATTA e PASQUON ^[1], baseados em considerações cinéticas, propuseram a existência de uma frente de fragmentação progressiva das partículas catalíticas, devido ao aparecimento de forças mecânicas geradas pela massa polimérica em crescimento. Trabalhos posteriores contribuíram para que diversas características do mecanismo de fragmentação e crescimento fossem estabelecidas. Por exemplo, verificou-se que o grão catalítico apresenta uma estrutura multipartícula (formada por grãos primários), que o crescimento polimérico se dá sobre os grãos primários do catalisador, que as partículas de polímero nascente reproduzem a forma da partícula de catalisador (fenômeno de replicação catalítica), que pode ocorrer limitação no mecanismo de difusão devida à elevada reatividade monomérica, etc.^[2]

Polimerização nascente ou morfologia nascente se refere à formação e organização estrutural das partículas poliméricas durante os primeiros segundos da

polimerização conduzidas com catalisadores heterogêneos.^[3] A polimerização nascente tem sido estudada desde os anos 70.^[4, 5] Em alguns trabalhos foi dada atenção especial à relação existente entre as taxas de cristalização e de formação das cadeias poliméricas^[6-9] e entre o mecanismo de transferência de massa do monômero e a morfologia final da partícula.^[10] Apesar da importância destes trabalhos, em particular pelo caráter pioneiro do enfoque dado ao desenvolvimento da morfologia de partículas poliméricas, os mesmos não permitem avaliar o impacto real das condições de reação sobre a morfogênese das partículas poliméricas.

Recentemente, o desenvolvimento morfológico de partículas de polímero obtidas de polimerizações conduzidas com catalisadores heterogêneos tem sido estudado através de experimentos realizados com tempos de polimerização extremamente curtos^[11-13] em condições industriais de operação.^[14-16] Sabe-se que a partícula inicial do suporte/catalisador fragmenta durante os instantes iniciais da reação de polimerização devido ao desenvolvimento de forças mecânicas geradas pela formação de polímero dentro dos poros do suporte catalítico. O processo de fragmentação depende, sobretudo, das características mecânicas e das propriedades estruturais do suporte e das condições de polimerização.^[17, 18]

Novas técnicas foram desenvolvidas com a finalidade de elucidar o mecanismo de fragmentação dos diferentes suportes catalíticos empregados na síntese de catalisadores heterogêneos usados em polimerizações de olefinas. Vários trabalhos foram desenvolvidos para entender como a morfologia da partícula polimérica é afetada pelas condições de polimerização. Dentre eles, destacam-se os trabalhos pioneiros de EBERSTEIN *et al.*^[19], ZÖLLNER e REICHERT^[20] e KNOKE *et al.*^[21], baseado no uso de vídeo microscopia (combinação de um microrreator e um microscópio) para observação de polimerizações conduzidas com catalisadores heterogêneos. Esta técnica permite o acompanhamento do crescimento da partícula polimérica e da cinética de polimerização em polimerizações em fase gasosa. PATER *et al.*^[22, 23] descreveram um novo método para observação em linha das partículas poliméricas em crescimento, baseado em imagens de infravermelho e de microscopia ótica. Com o auxílio de imagens de infravermelho é possível determinar *in situ* a temperatura da superfície da partícula.

Técnicas de acompanhamento *in situ* baseadas em imagens tomadas via microscópio ótico são empregadas em diversos grupos de pesquisa para acompanhamento de reações de homopolimerização e copolimerização em fase gasosa, principalmente porque essa é uma técnica não destrutiva.^[24] Recentemente, ABOUD *et al.*^[25-27] aplicaram vídeo microscopia para acompanhar a fusão de partículas poliméricas obtidas de catalisadores heterogêneos. Esta é uma técnica destrutiva de determinação *off line*, empregada para o estudo de fragmentação de catalisadores em polimerização de olefinas, sendo útil para determinação da distribuição de fragmentos de catalisador na matriz polimérica após a etapa de fragmentação. De acordo com ABOUD e co-autores, dependendo das características do sistema catalítico e das condições de polimerização empregadas nas polimerizações, é possível encontrar fragmentos de catalisador com diferentes tamanhos e formas distribuídos na matriz polimérica. Técnicas de microscopia de fluorescência também estão disponíveis para acompanhamento em linha de polimerizações de olefinas. JANG *et al.*^[28, 29] aplicaram microscopia de fluorescência de alta resolução para estudos de fragmentação de catalisadores metalocênicos suportados em sílica e poliestireno. Esta técnica consiste na impregnação do catalisador com uma substância fluorescente. Imagens da partícula de catalisador/polímero são coletadas *in situ* durante a polimerização

Apesar de ocorrer no estágio inicial da reação de polimerização, a fragmentação de catalisadores heterogêneos exerce grande influência sobre o comportamento da polimerização, definindo algumas das propriedades finais e das características morfológicas das partículas. Contudo, somente se a fragmentação ocorrer de forma controlada é possível obter partículas poliméricas com características morfológicas adequadas com alta produtividade. Se a fragmentação é insatisfatória ou inadequada, uma quantidade significativa de finos podem ser obtida, resultando em redução da produtividade.^[30] A fragmentação não-uniforme pode ocorrer se a fragmentação é extremamente rápida ou se os sítios ativos não estão uniformemente distribuídos sobre a superfície do catalisador. Neste caso, a formação de pontos quentes, especialmente em polimerizações em fase gasosa, tem como consequência imediata a aglomeração e o amolecimento das partículas poliméricas.^[31]

Sabe-se que a morfologia final da partícula depende fortemente do estágio inicial da fragmentação. Entretanto, ainda é pequeno o número de dados experimentais

relacionados à distribuição de sítios ativos no suporte catalítico, ao mecanismo de fragmentação do suporte catalítico e à distribuição de fragmentos de catalisador na matriz polimérica.^[32] Segundo MERQUIOR *et al.*^[30], o mecanismo de fragmentação ainda não foi descrito apropriadamente, principalmente porque estudos experimentais de fragmentação de catalisador são extremamente difíceis de serem conduzidos, uma vez que o fenômeno de fragmentação ocorre em escala submicroscópica e pode ocorrer em espaços de tempo muito curto. Os autores sugerem ainda que os modelos utilizados para simular os processos de polimerização de olefinas geralmente admitem a fragmentação homogênea e controlada da partícula de catalisador desde o início da polimerização. Conseqüentemente, estes modelos, não devem ser utilizados para descrever os estágios iniciais das polimerizações de olefinas em meio heterogêneo e nem para análise e projeto de pré-polimerizações.

O método *Short Stop* é semelhante ao método *Stopped-Flow* (SFM)^[33], comumente usado em estudos de cinética homogênea, e para análises de polimerizações em solução e em suspensão.^[34-36] No SFM, duas correntes diferentes são misturadas dentro de um elemento de mistura (misturador estático), reagidas por um tempo curto (10^{-3} - 10^1 s, dependendo da aplicação), e em seguida conduzidas a um vaso onde a reação é parada instantaneamente. De forma bastante simplificada, a técnica *short stop* pode ser representada como a passagem através do leito catalítico (catalisador disperso em microesferas de vidro) de uma corrente contendo monômero ou CO₂ (utilizado para matar a reação). O tempo de reação é controlado através da manipulação da composição da corrente de alimentação em função do tempo (primeiro o monômero, em seguida o CO₂). Diferentemente do SFM, a técnica *short stop* foi desenvolvida especialmente para avaliação de polimerizações de olefinas em fase gasosa usando catalisadores suportados. Esta técnica é capaz de fornecer informações sobre o crescimento da partícula polimérica, fragmentação do catalisador, sítios ativos do catalisador, mecanismo cinético, evolução dos pesos moleculares, etc., nos instantes iniciais da polimerização. As polimerizações podem ser conduzidas em tempos da ordem de milésimos de segundos. Esta técnica apresenta varias vantagens, como por exemplo o fato de que quantidades reduzidas de monômero são requeridas e de que as polimerizações podem ser conduzidas em condições industriais (pressão e temperatura) em tempos extremamente curtos, apresentando características de polimerização *quasi-*

viva. Além disso, as partículas são recuperadas intactas, contribuindo para a análise de suas estruturas e morfologias.

Microrreatores são comumente empregados para estudar reações catalíticas nos mais variados processos (por exemplo, gás-sólido, fase líquida, gás-líquido, gás-líquido-sólido).^[37-39] É importante enfatizar que o termo “microrreator” refere-se a pequenos reatores usados para realização de reações em escala de tempo da ordem de milésimos de segundos. O termo “microrreator” é também usado para fazer referência a reatores de fluxo micro-estruturado, onde reações catalíticas são conduzidas. Recentemente, microrreatores têm sido utilizados com sucesso em polimerizações via radicais livres, com o objetivo de melhorar a distribuição de peso molecular^[40] e de obter resinas poliméricas com estreita distribuição de tamanho de partícula.^[41] O estudo de processos químicos em microrreatores pode apresentar vantagens devido à possibilidade de se minimizar a importância de resistências às transferências de massa e calor (por exemplo, através do uso de leito de reação), da mistura rápida e do fácil controle de temperatura, pressão, fluxo de gás e tempo de residência.^[40, 42, 43] Adicionalmente, reatores com diferentes configurações podem ser desenvolvidos para o estudo de aspectos específicos dos processos de polimerização.

Com base nas vantagens descritas anteriormente, foi desenvolvido um novo aparato experimental (denominado de *Short Stop Reactor*) com a finalidade de estudar a polimerização nascente e a fragmentação de catalisadores heterogêneos comumente utilizados em polimerizações de olefinas. A técnica “Short Stop” foi utilizada aqui para avaliar os estágios iniciais da polimerização de eteno em fase gasosa. O eteno foi escolhido por apresentar alta pressão de vapor e, assim, ser mais apropriado para validação da técnica proposta.

7.2. REAGENTES E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

7.2.1. REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS

Apresenta-se a seguir uma lista dos reagentes utilizados nas análises. Os reagentes, com exceção do pentano e das microesferas foram utilizados como recebidos, sem qualquer tipo de tratamento prévio.

- Eteno com pureza mínima de 99.5%, fornecido pela Air Liquide (França), foi usado como reagente durante as polimerizações;
- Pentano fornecido pela SDS (França), com pureza mínima de 99%, foi usado na preparação da solução de cocatalisador e do sistema catalítico, após pré-tratamento em peneiras moleculares do tipo 3Å;
- Trietil alumínio (TEA) fornecido por Witco (Alemanha), foi usado como cocatalisador;
- Argônio fornecido pela Air Liquide (França), com pureza mínima de 99.5%, foi usado para manter o ambiente de reação livre de oxigênio;
- Microesferas de vidro (Supelco, Estados Unidos) com diâmetro médio de 75 µm foram usadas como leito fixo no microreator. As microesferas foram tratadas com TEA, secas sob vácuo e mantidas em atmosfera de argônio a temperatura ambiente;
- Xileno (mistura de isômeros) com pureza mínima de 99%, fornecido por Laurylab (França), foi usado para extrair o polímero das partículas de catalisador/polímero;
- 2,6-Di-terc-butil-4-metil fenol (BHT), fornecido pela Acros Organics, USA com pureza mínima de 99% foi usado como antioxidante durante as extrações.

7.2.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

São apresentados a seguir os procedimentos analíticos e equipamentos utilizados para caracterização de propriedades das resinas obtidas nas polimerizações em fase gasosa.

As amostras de polímero foram separadas das partículas de catalisador/polímero através de extrações via técnica de *Soxhlet*, usando xileno estabilizado com BHT para evitar oxidação degradativa. Após quatro horas de extração, o polímero foi seco a vácuo a 100 °C. As amostras extraídas via *Soxhlet* foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Os pesos moleculares médios em número e massa e a distribuição de peso molecular (MWD) foram determinados via cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo Waters, Alliance GPCV 2000, equipado com colunas Waters Styragel

HT2 e HT6E, com um detector refratométrico e um viscosimétrico. Para análises das resinas, utilizou-se TCB como fase móvel, contendo BHT, para evitar a degradação oxidativa das resinas. Todas as análises foram conduzidas a 150 °C.

A morfologia das partículas de catalisador/polímero foi examinada via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Imagens de partículas inicialmente cobertas por uma fina camada de ouro ou platina foram registradas com um microscópio Hitachi S800 (Hitachi, Tokyo, Japan), operando com um feixe de elétrons de 15 keV.

A temperatura de fusão foi determinada por DSC em um equipamento Pyris 1 (Perkin Elmer, Torrance, California, USA), com taxa de aquecimento de 5°C/min.

7.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As polimerizações em fase gasosa foram conduzidas em um microrreator de leito fixo a diferentes temperaturas e pressões usando catalisadores comerciais do tipo Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$ e SiO_2 , apresentando teor de titânio de 2.6 % e 2.0 % em peso, respectivamente. A Figura 7.1A mostra o aparato experimental usado nas polimerizações. O microrreator, confeccionado em aço com dimensões de 4 cm de comprimento e 1.5 cm de diâmetro, encontra-se ilustrado na Figura 7.1B. O microrreator é equipado com um cartucho substituível, confeccionado em metal poroso sinterizado, com diâmetro médio de poros em torno de 7 μm . O volume útil do cartucho é de aproximadamente 1 cm^3 , como mostra a Figura 1C. Uma tampa conectada a uma mola foi usada para manter o leito catalítico (formado pelo catalisador ativo e pelas microesferas) dentro do cartucho, como mostra a Figura 7.1C.

Diferentes materiais podem ser usados para reduzir problemas associados com a natureza exotérmica das polimerizações de olefinas. Quando conduzidas em reatores em escala de bancada, as polimerizações em fase gasosa freqüentemente requerem a introdução de um material inerte (leitos de reação, com boa capacidade de troca térmica), com a finalidade de evitar a formação de aglomerados de partículas de catalisador/polímero e para assegurar a remoção apropriada do calor de reação das partículas de catalisador/polímero durante a reação. Teflon®, Rulon®, cloreto de sódio

e esferas de vidro podem ser empregadas para realização de polimerizações em fase gasosa.

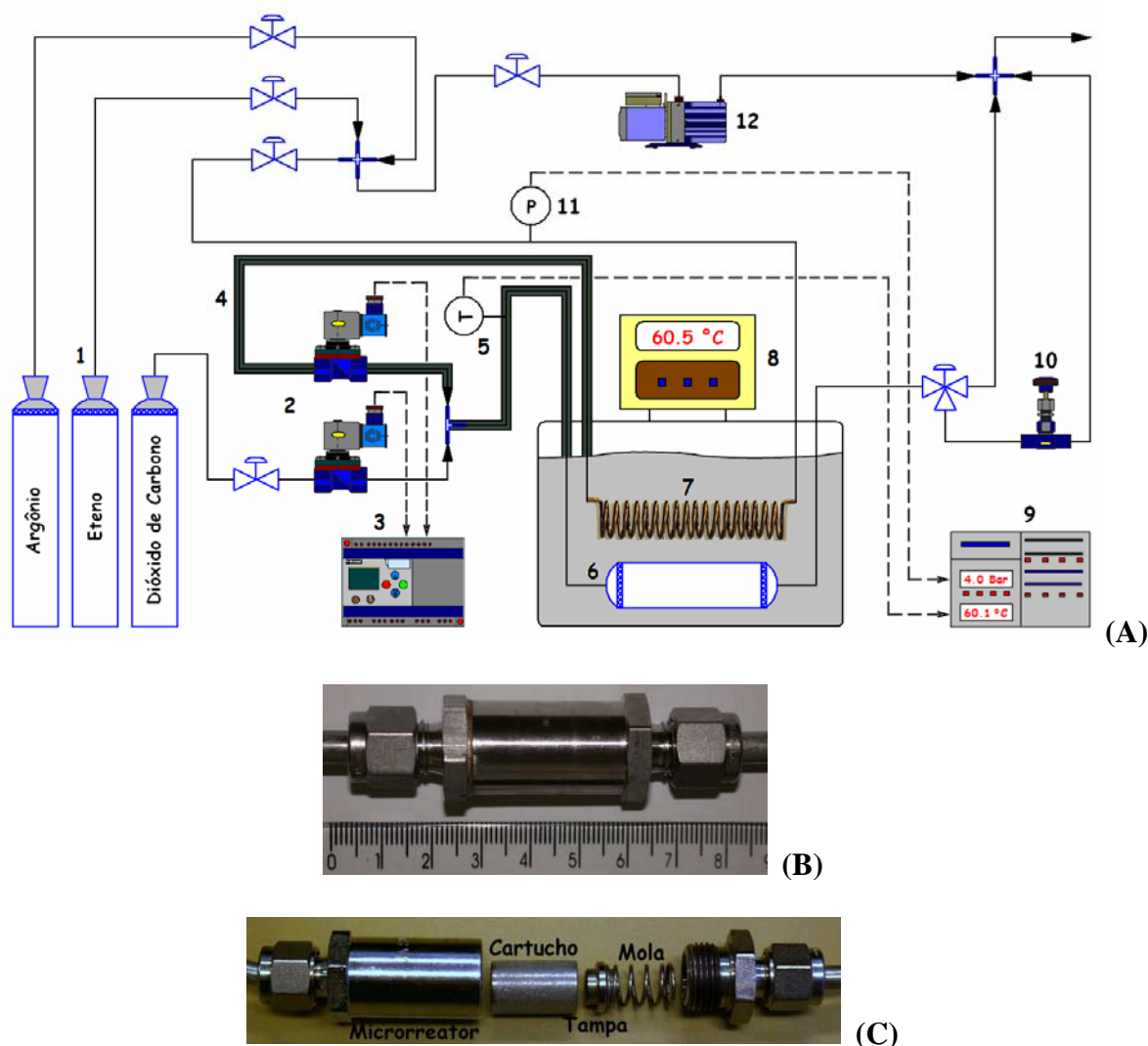


Figura 7.1 – Ilustração da Unidade Experimental. [A] Aparato Experimental. (1) Gases de Processo; (2) Válvulas Solenóides em Miniatura; (3) Módulo de Controle para Válvulas Solenóides em Miniatura; (4) Fita de Aquecimento; (5) Termopar; (6) Microrreator; (7) Serpentina de Aquecimento; (8) Banho de Aquecimento; (9) Indicador de Temperatura e Pressão; (10) Válvula Agulha para Controle de Vazão de Gás; (11) Transmissor de Pressão; (12) Bomba a Vácuo. [B] Microrreator em Aço Inox; [C] Microrreator Aberto.

Por razões práticas, microesferas foram usadas com o objetivo de assegurar a dispersão do catalisador e de remover o calor de reação gerado durante a polimerização. Desta forma, torna-se possível manter a temperatura e o perfil de concentrações uniformes ao longo do leito. O catalisador ativado com o TEA foi lavado três vezes com pentano, para evitar excesso de TEA no sistema catalítico. Após a remoção do pentano,

o sistema catalítico foi seco a vácuo a temperatura ambiente. Uma massa conhecida de catalisador ativo e de microesferas foi introduzida na câmara seca, mantida sob atmosfera de argônio. O sistema de polimerização foi mantido sob condições isotérmicas e as reações foram conduzidas usando-se entre 20-50 mg de catalisador disperso em 0.8-1.0 g de microesferas de vidro pré-tratadas com TEA. A massa de polímero produzido foi obtida através da pesagem do cartucho antes e após as polimerizações. O sistema de polimerização é bastante prático, pois permite que vários cartuchos sejam preparados para polimerizações seqüenciais.

Uma vez que o cartucho está preparado para a polimerização, o cartucho é acoplado à linha de gás, como mostra a Figura 7.1A. O reator é equipado com duas válvulas solenóides em miniatura (ASCO Joucomatic, França). Um transdutor de pressão (SCAIME ATM, França) foi usado para monitorar a pressão no reator. Um banho de aquecimento (Lauda E100, Estados Unidos) foi usado para manter a temperatura do meio reacional no valor desejado. Um controlador lógico (Crouzet, Millenium II+, França) foi usado para controlar o tempo de abertura das válvulas solenóides. A linha de gás foi pré-aquecida com uma fita de aquecimento (Aldrich, França) para manter a temperatura do gás constante e igual à temperatura do reator. Um termopar tipo J (TC, França) foi usado para monitorar a temperatura do gás na entrada do reator. A temperatura do gás foi medida através de um módulo de condicionamento de sinais CHY 506 (CHY, França). Inicialmente o reator é purgado com argônio. Em seguida, a primeira solenóide é aberta, permitindo a passagem pelo leito catalítico do monômero pré-aquecido. Quando o tempo de reação programado é atingido, a primeira solenóide é fechada, simultaneamente a segunda solenóide é aberta, permitindo a passagem de CO₂ (utilizado como interromper a reação de forma imediata). O tempo de ação de cada solenóide é de no máximo 10 ms.

A Figura 7.2 mostra o algoritmo (baseado em diagrama de blocos) utilizado para a programação do controlador lógico Millenium II+, utilizado no controle das válvulas solenóides.

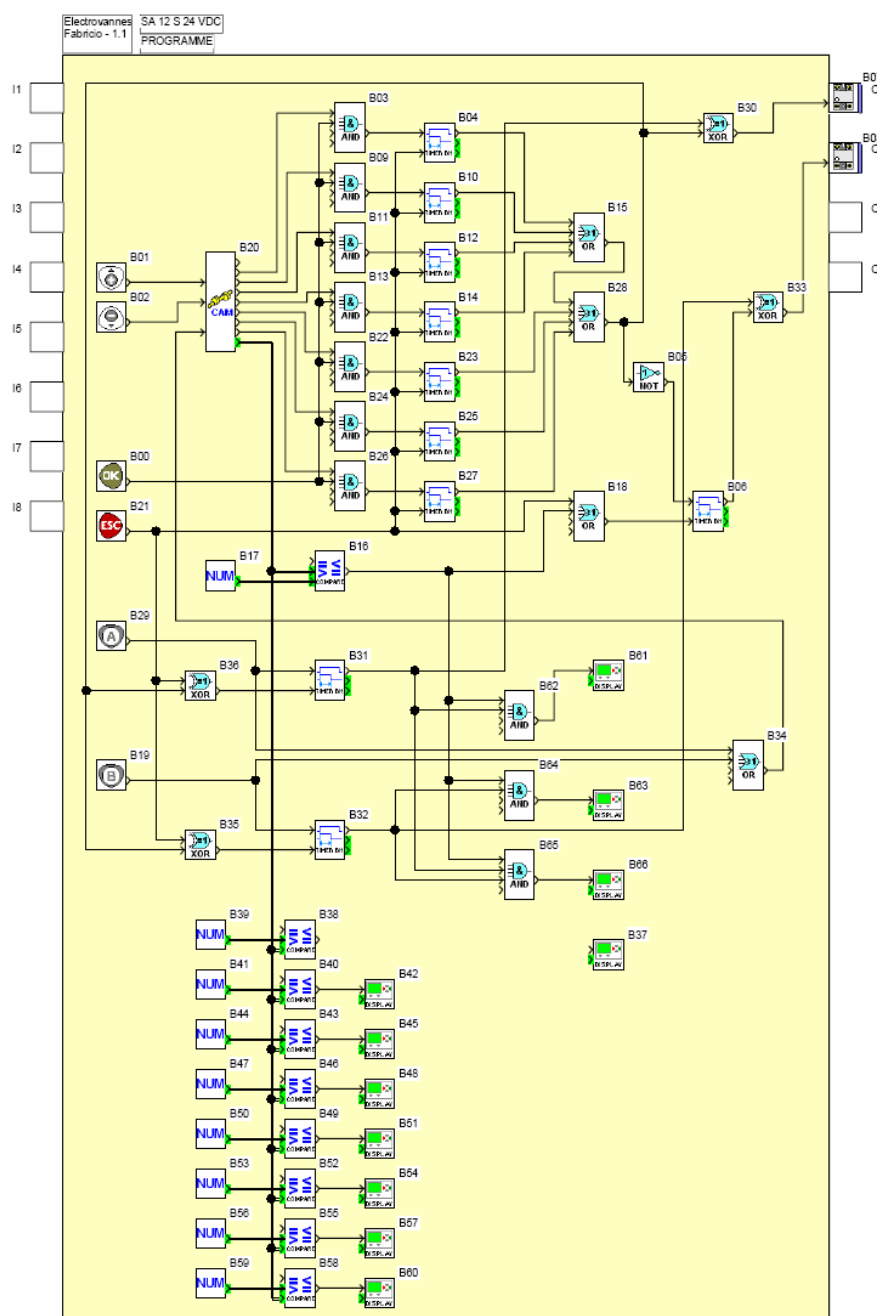


Figura 7.2 – Algoritmo Usado na Programação do Controlador Lógico Millenium II+

7.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos nas polimerizações realizadas no aparato experimental desenvolvido com a finalidade de estudar a polimerização nascente e a fragmentação de catalisadores heterogêneos utilizados em polimerização de olefinas para síntese de polietileno. Diferentes condições experimentais foram analisadas, com a finalidade de estudar a polimerização de eteno em fase gasosa nos instantes iniciais da polimerização, como mostra a Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Polimerizações de Eteno em Fase Gasosa com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica

<i>Exp.</i>	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (Bar)	<i>T_R</i> (s)	ρ (g _{Pol} /g _{CAT})	\mathcal{R} (g _{Pol} /g _{CAT} /h)	<i>M_n</i> (g/mol)	<i>M_w</i> (g/mol)	<i>PI</i>	<i>T_m</i> (°C)	ΔH (J/g)	χ_C (%)
01	60	1.5	0.70	0.1978	1017.26	35229	94419	2.68	127.93	140.29	51.95
02	60	4.0	0.70	0.4386	2255.82	30926	115732	3.74	128.52	132.61	49.11
03	60	4.0	0.70	0.5037	2590.52	35537	127977	3.60	123.83	100.58	37.25
04	60	8.0	0.10	0.2815	10133.45	37026	98276	2.65	122.24	62.42	23.11
05	60	8.0	0.30	0.5526	6631.58	27270	85939	3.15	120.35	41.52	15.38
06	60	8.0	0.50	0.8368	6024.68	34844	167012	4.79	130.92	123.57	45.76
07	60	8.0	0.70	1.2002	6172.31	36921	214813	5.82	129.57	135.4	50.14
08	75	1.5	0.10	0.1816	1307.21	17616	39264	2.23	119.45	33.98	12.58
09	75	1.5	0.30	0.2558	1315.54	13370	43764	3.27	124.15	107.09	39.66
10	75	4.0	0.10	0.1780	6406.61	24278	47937	1.97	124.641	76.61	28.37
11	75	4.0	0.30	0.2918	3502.09	33495	68217	2.04	127.68	129.86	48.09
12	75	4.0	0.50	0.3732	2687.22	21279	77668	3.65	128.18	156.02	57.77
13	75	4.0	0.70	0.4766	2451.19	19236	94405	4.91	129.33	160.91	59.59
14	75	4.0	1.00	0.6042	2175.17	21296	86354	4.05	124.71	112.89	41.80
15	75	4.0	2.00	1.0333	1859.97	20597	100420	4.88	129.48	164.51	60.92
16	75	4.0	4.00	1.5204	1368.39	23578	105719	4.48	129.41	176.66	65.42
17	75	4.0	6.00	2.0010	1200.59	19095	113199	5.93	128.16	161.65	59.86
18	75	8.0	0.10	0.3110	11196.00	19493	78226	4.01	127.44	154.87	57.35
19	75	8.0	0.30	0.5620	6743.78	16416	78080	4.76	125.14	129.75	48.05
20	75	8.0	0.50	0.8925	6425.84	15728	80069	5.09	126.20	145.29	53.80
21	75	8.0	0.70	1.1699	6016.47	13681	76713	5.61	128.42	177.83	65.85
22	75	7.0	0.50	0.5831	4198.18	57394	308839	5.38	132.95	162.41	60.14
23	75	7.0	0.70	0.7645	3931.89	56750	308025	5.43	133.03	173.11	64.10
24	75	7.0	0.50	0.5911	4256.15	59444	328046	5.52	132.45	168.86	62.53
25	75	7.0	0.70	0.9022	4639.81	40598	205555	5.06	133.28	158.03	58.52

7.4.1. CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO

A Figura 7.3 ilustra a reprodutibilidade dos dados experimentais obtidos em réplicas de polimerizações conduzidas com catalisador Ziegler-Natta suportado em $MgCl_2$. Como pode ser observado, uma boa reprodutibilidade pode ser obtida, como mostra a Tabela 7.2. A Figura 7.3 também mostra um aumento significativo na produtividade de polímero e uma diminuição da atividade catalítica, ocorrendo de forma simultânea durante os instantes iniciais da polimerização. Comportamento similar também foi observado por DI MARTINO ^[16] em polimerizações de eteno em lama.

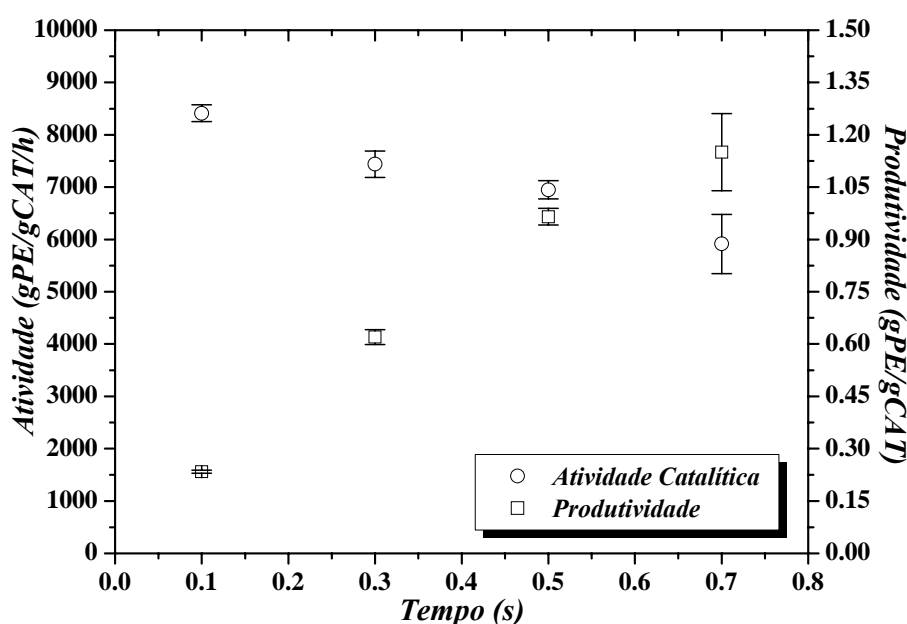


Figura 7.3 – Erro Experimental em Polimerizações *Short Stop* com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em $MgCl_2$ a 60 °C e 8 Bar

Tabela 7.2 – Erro Experimental em Polimerizações *Short Stop* Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em $MgCl_2$ (60 °C; 8 Bar)

Tempo (ms)	Produtividade (gPE/gCAT)			
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Erro Experimental
100	0.2299	0.2327	0.2385	0.2337 ± 0.0044
300	0.6228	0.6396	0.5976	0.6200 ± 0.0211
500	0.9835	0.9739	0.9382	0.9652 ± 0.0239
700	1.2238	1.2031	1.0235	1.1501 ± 0.1102
Tempo (ms)	Atividade (gPE/gCAT/h)			
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Erro Experimental
100	8274.72	8376.37	8587.21	8412.77 ± 159.39
300	7473.68	7674.66	7170.66	7439.67 ± 253.72
500	7081.00	7012.41	6755.04	6949.49 ± 171.85
700	6293.94	6187.55	5263.50	5914.99 ± 566.72

As Figuras 7.4–7.6 mostram os perfis de atividade do catalisador e de produtividade em polimerizações usando catalisador Ziegler-Natta suportado em SiO_2 em temperaturas diferentes. A atividade catalítica cai exponencialmente em função do tempo, alcançando um “estado estacionário” em torno de 500 ms. Deve ser destacado que a taxa de polimerização aparentemente alcança um valor de estado estacionário, em função da escala de tempo ser bastante reduzida. Contudo, parece razoável admitir que a desativação continua ao longo do tempo, mas apresentando taxas de reação significativamente mais lentas, como mostra a Figura 7.8. Diferenças pronunciadas nos perfis de atividade são observadas somente nos experimentos apresentados na Figura 7.6. Devido à ampla faixa de trabalho (0-40 Bar) da válvula usada para controle de pressão na linha de gases, não é possível garantir que a pressão de eteno mantenha-se constante em todos os experimentos conduzidos a 1.5 Bar.

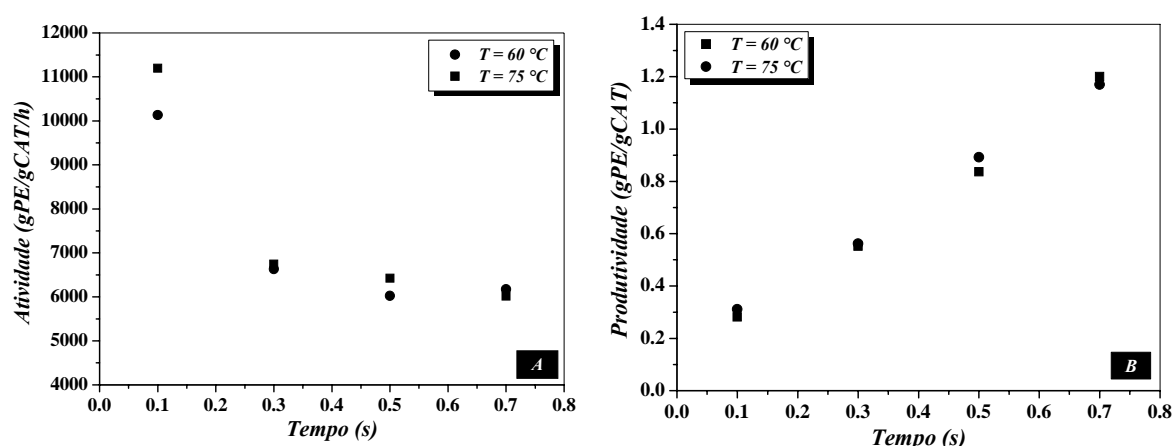


Figura 7.4 – Polimerizações *Short Stop* Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 8 Bar. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero

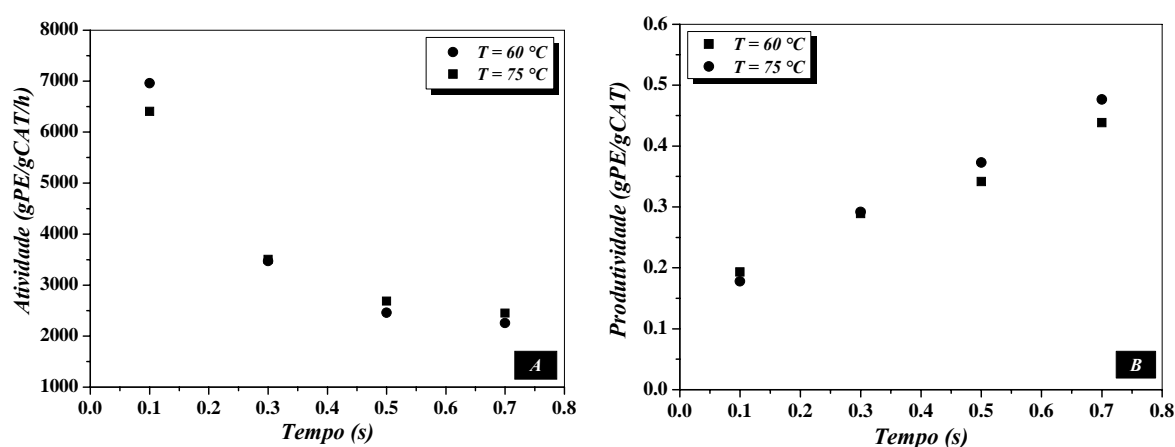


Figura 7.5 – Polimerizações *Short Stop* Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 4 Bar. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero

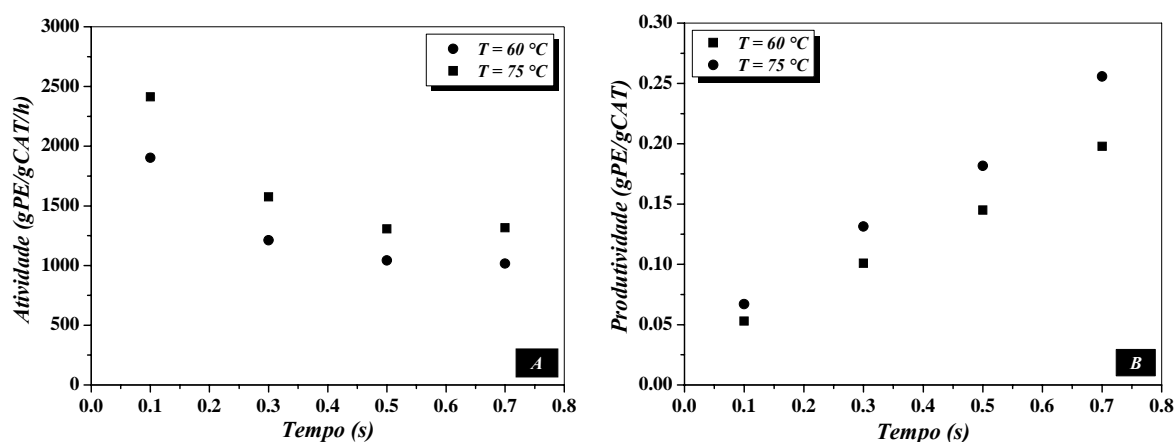


Figura 7.6 – Polimerizações *Short Stop* Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 1.5 Bar. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero

Como pode ser observado nas Figuras 7.4–7.6, a temperatura de reação parece não ter efeito significativo sobre a cinética da polimerização. A Figura 7.7 ilustra a influência da temperatura sobre a concentração molar de eteno numa ampla faixa de pressão. Os perfis de concentração de eteno foram determinados com o auxílio de uma equação de estado (SRK-2 EOS).^[44] De acordo com a Figura 7.7, a temperatura não exerce influência significativa sobre a concentração de eteno na faixa de pressões utilizada nos experimentos. Por isso, acredita-se que a diferença de atividade não seja um efeito de temperatura, mas que provavelmente esteja ligada à variações de pressão na linha ou a outro efeito não detectado durante os experimentos.

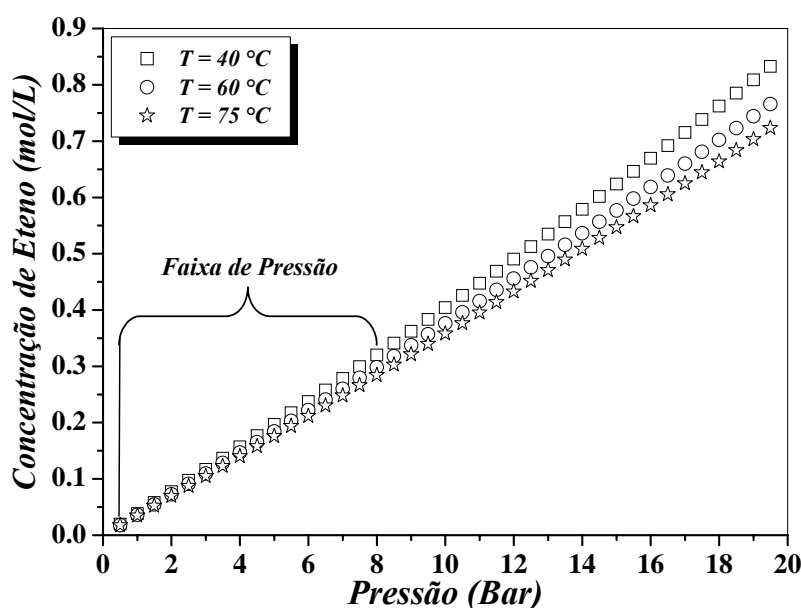


Figura 7.7 – Influência da Temperatura sobre a Concentração Molar de Eteno

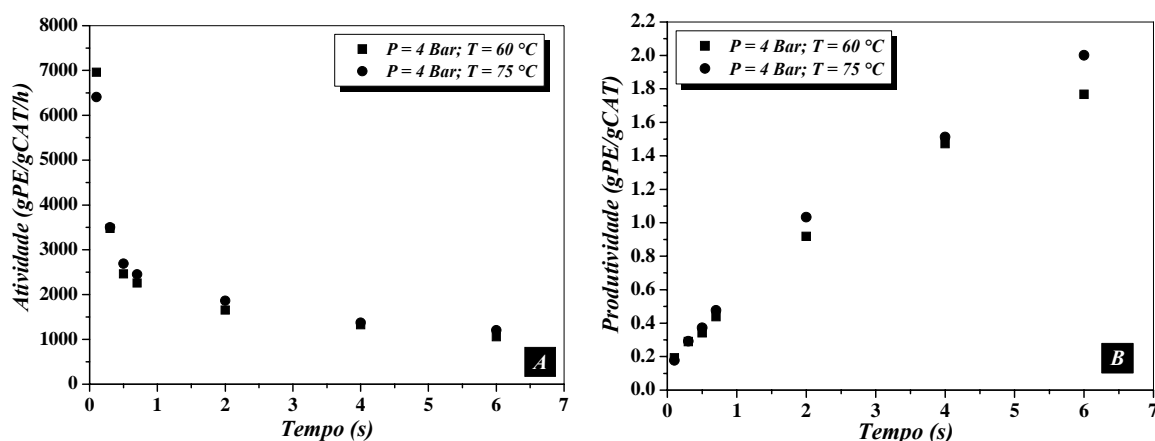
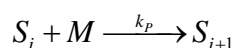


Figura 7.8 – Polimerizações *Short Stop* Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade de Polímero

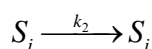
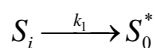
A cinética das polimerizações apresentadas até o momento pode ser representada por um mecanismo cinético relativamente simples. Considere que uma cinética representada por duas etapas (propagação e desativação de sítios) seja capaz de descrever uma polimerização. Considere ainda a presença de dois sítios catalíticos, sendo que um deles desativa e o outro permanece ativo durante os instantes iniciais da polimerização. Desprezando as etapas de transferência de cadeia e reiniciação da polimerização, é possível escrever o mecanismo cinético da reação, como mostrado na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Mecanismo Cinético Simplificado

Propagação



Desativação dos Sítios



Baseado no mecanismo proposto na Tabela 7.3, é possível obter a taxa de polimerização (\mathfrak{R}_φ) como sendo:

$$\mathfrak{R}_\varphi = k_p \left(\sum_{i=1}^{\infty} S_i \right) M \quad (7.01)$$

Escrevendo ainda a equação para cada sítio catalítico:

$$\frac{dS_1}{dt} = -k_1 S_1 \therefore S_1 = S_1^0 e^{-k_1 t} \quad (7.02)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = 0 \therefore S_2 = S_2^0 \quad (7.03)$$

Após rearranjo matemático e combinação das Equações 7.1–7.3 é possível representar a taxa de polimerização como:

$$\mathfrak{R}_\phi = A_1 \cdot \text{Exp}\left(\frac{-A_2}{T}\right) \cdot P \cdot [\phi + (1-\phi) \cdot \text{Exp}(-A_3 \cdot t)] \quad (7.04)$$

onde T é a temperatura de reação em Kelvin, P é a pressão em Bar, ϕ é a fração molar do sítio ativo e t é o tempo de reação em segundos. A Tabela 7.4 mostra o valor dos parâmetros estimados para o modelo.

Parâmetros	Valor
A_1	-765.65
A_2	402.72
A_3	8.80
ϕ	0.30

A Figura 7.9 mostra que os dados experimentais podem ser preditos com o auxílio do modelo semi-empírico proposto. Como pode ser observado, o modelo proposto (ver Equação 7.4) é capaz de descrever de forma satisfatória os perfis de atividade e produtividade das polimerizações conduzidas com o catalisador suportado em sílica. Portanto, parece razoável admitir que certos sítios catalíticos são rapidamente desativados nos instantes iniciais da polimerização.

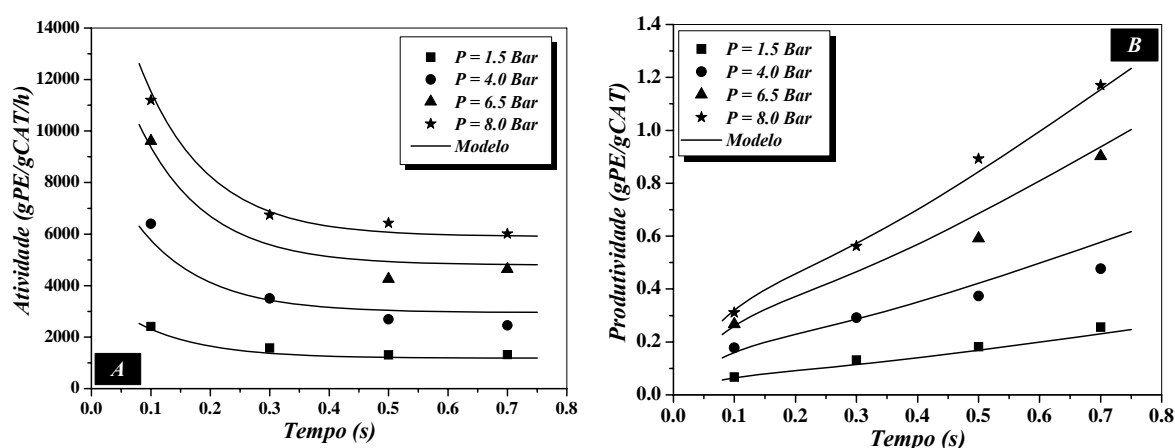


Figura 7.9 – Predição do Modelo em Polimerizações com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade

7.4.1.1. Efeito de Hidrogênio

A Figura 7.10 e a Tabela 7.5 mostram o efeito de hidrogênio sobre a cinética de polimerização de eteno em polimerizações conduzidas em condições experimentais diferentes. Comportamentos cinéticos distintos são observados. Observa-se que o hidrogênio tem um efeito significativo no início da polimerização, conduzindo a uma diminuição significativa de atividade da reação, principalmente quando comparada à atividade obtida em polimerizações sem hidrogênio em tempos de polimerização da ordem de 100 ms.

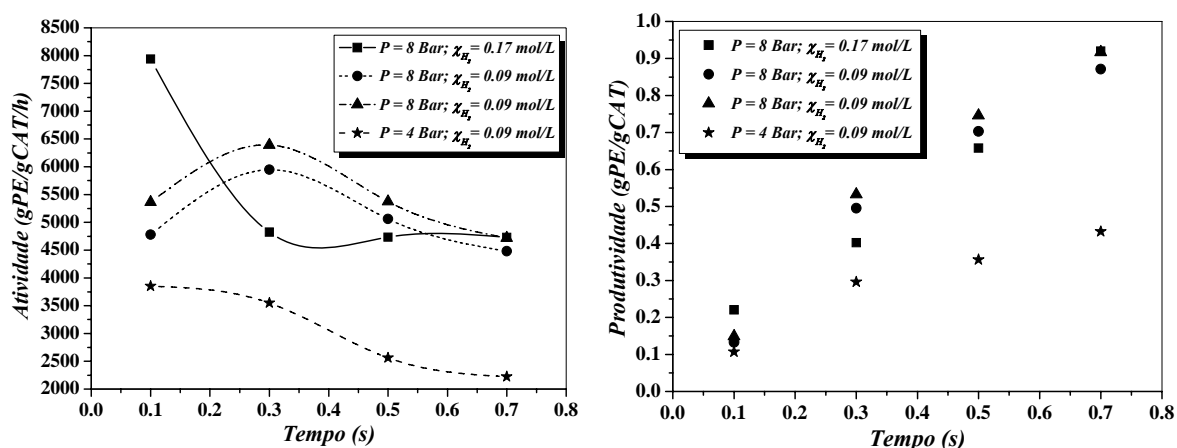


Figura 7.10 – Efeito de Hidrogênio em Polimerizações com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C. (A) Atividade do Catalisador; (B) Produtividade

Tabela 7.5 – Efeito de Hidrogênio em Polimerizações com Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C

Tempo (s)	Produtividade (gPE/gCAT)					
	P = 4 Bar		P = 8 Bar			
	χ_{H_2} (mol/L)		χ_{H_2} (mol/L)			
	0.00	0.09	0.00	0.09	0.09	0.17
0.10	0.1780	0.1069	0.3110	0.1327	0.1490	0.2205
0.30	0.2918	0.2958	0.5620	0.4955	0.5327	0.4019
0.50	0.3732	0.3560	0.8925	0.7032	0.7462	0.6575
0.70	0.4766	0.4321	1.1699	0.8711	0.9173	0.9200
Tempo (s)	Atividade (gPE/gCAT/h)					
	P = 4 Bar		P = 8 Bar			
	χ_{H_2} (mol/L)		χ_{H_2} (mol/L)			
	0.00	0.09	0.00	0.09	0.09	0.17
0.10	6406.61	3849.75	11196.00	4778.45	5362.72	7939.06
0.30	3502.09	3549.18	6743.78	5946.03	6392.70	4822.73
0.50	2687.22	2563.52	6425.84	5063.26	5372.96	4733.79
0.70	2451.19	2222.28	6016.47	4479.87	4717.61	4731.35

A Tabela 7.5 também mostra os resultados comparativos da atividade catalítica e da produtividade de polímero obtidos nos experimentos em condições de polimerização similares. Aparentemente o hidrogênio apresenta um efeito indutivo sobre os sítios catalíticos no princípio da polimerização. Entretanto, este efeito parece menos pronunciado, à medida que o tempo de reação aumenta.

7.4.2. PESO MOLECULAR E DISTRIBUIÇÃO DE PESO MOLECULAR DO POLÍMERO

As Figuras 7.11–7.12 mostram a evolução dos pesos moleculares médios e dos índices de polidispersão obtidos de análises de GPC de resinas produzidas com catalisador Ziegler-Natta suportado em SiO₂. De acordo com as Figuras 7.11 e 7.12, os índices de polidispersão aumentam como função do tempo de polimerização, indicando que o crescimento das cadeias poliméricas provavelmente ocorre em estado não-estacionário durante os instantes iniciais da polimerização de eteno em fase gasosa. Dada a escala de tempo envolvida, a reação é parada antes de que o crescimento das cadeias de tamanho elevado seja interrompido. Este comportamento pode ser estudado, por exemplo, através de técnicas desconvoluções de distribuições de pesos moleculares usando abordagem de não-estado estacionário, como proposto por FORTUNY *et al.*^[45, 46]. Técnicas de desconvoluções não-estacionárias podem ser extremamente úteis, pois fornecem informações sobre a cinética de polimerização e sobre as características do sistema catalítico empregado nas polimerizações.

As Figuras 7.11–7.12 exemplificam a influência das condições de reação (concentração local de monômero no sítio ativo e temperatura de reação) sobre o perfil dos pesos moleculares médios em número (M_n) e em massa (M_w). A Figura 7.11 ilustra os valores de M_w e M_n em polimerizações conduzidas a 75 °C e 4 Bar. Observa-se um aumento nos valores de M_w , enquanto M_n permanece constante ao longo do tempo de polimerização (ver Tabela 7.1).

A Figura 7.12 ilustra o efeito da temperatura sobre os pesos moleculares médios. Diferentes perfis de M_w e M_n foram obtidos. Por exemplo, a Figura 7.12A mostra um aumento significativo nos valores de M_n , enquanto o M_w se mantém essencialmente constante. Já os perfis dos pesos moleculares médios mostrados na Figura 7.12B

diferem significativamente desses. Como pode ser observado, o M_w permanece essencialmente constante enquanto o M_n diminui suavemente (ver Tabela 7.1).

É possível ainda que os pesos moleculares médios sejam influenciados pela concentração local de monômeros no sítio ativo, contribuindo para formação de cadeias poliméricas grandes e pequenas, dependendo da concentração de monômero acessível ao sítio catalítico. Em particular, os dados experimentais apresentados nas Figuras 7.11A e 7.12B (polimerizações conduzidas a 75 °C e pressões iguais a 4 e 8 Bar) mostram que, perfis diferentes da evolução dos pesos moleculares são obtidos. Por exemplo, o aumento do M_w , enquanto o M_n , permanece aproximadamente constante (Figura 7.11A); ou ainda a diminuição do M_n enquanto o M_w permanece constante (Figura 7.12B). Estes dados encontram-se também apresentados na Tabela 7.1.

Modificações nos perfis de M_w e M_n ao longo da polimerização indicam que as taxas de propagação e de transferência de cadeia mudam durante os instantes iniciais da polimerização. Isto pode ser causado por diferentes fatores, o que inclui a modificação dos sítios catalíticos e das concentrações de monômero e espécies que atuam como agente de transferência de cadeia, mudanças na temperatura interna da partícula, etc. Portanto, uma resposta conclusiva não pode ser dada neste ponto. Contudo, torna-se bastante claro que efeitos dinâmicos importantes ocorrem durante os estágios iniciais da polimerização.

A Figura 7.13 mostra as distribuições de peso molecular (MWDs) de resinas poliméricas obtidas em diferentes condições. Dependendo das condições de reação, a forma das MWDs muda significativamente nos estágios iniciais das polimerizações, como mostram as Figuras 7.13B e 7.13C. Entretanto, em alguns casos, a forma das MWDs aparentemente é definida logo nos instantes iniciais, não havendo mudança pronunciada em tempo de polimerização a partir de 500 ms, como mostram as Figuras 7.13A e 7.13D. As diferentes formas obtidas para as MWDs provavelmente são reflexo de efeitos dinâmicos de ativação e desativação de sítios catalíticos, que respondem de forma distinta às condições de reação.

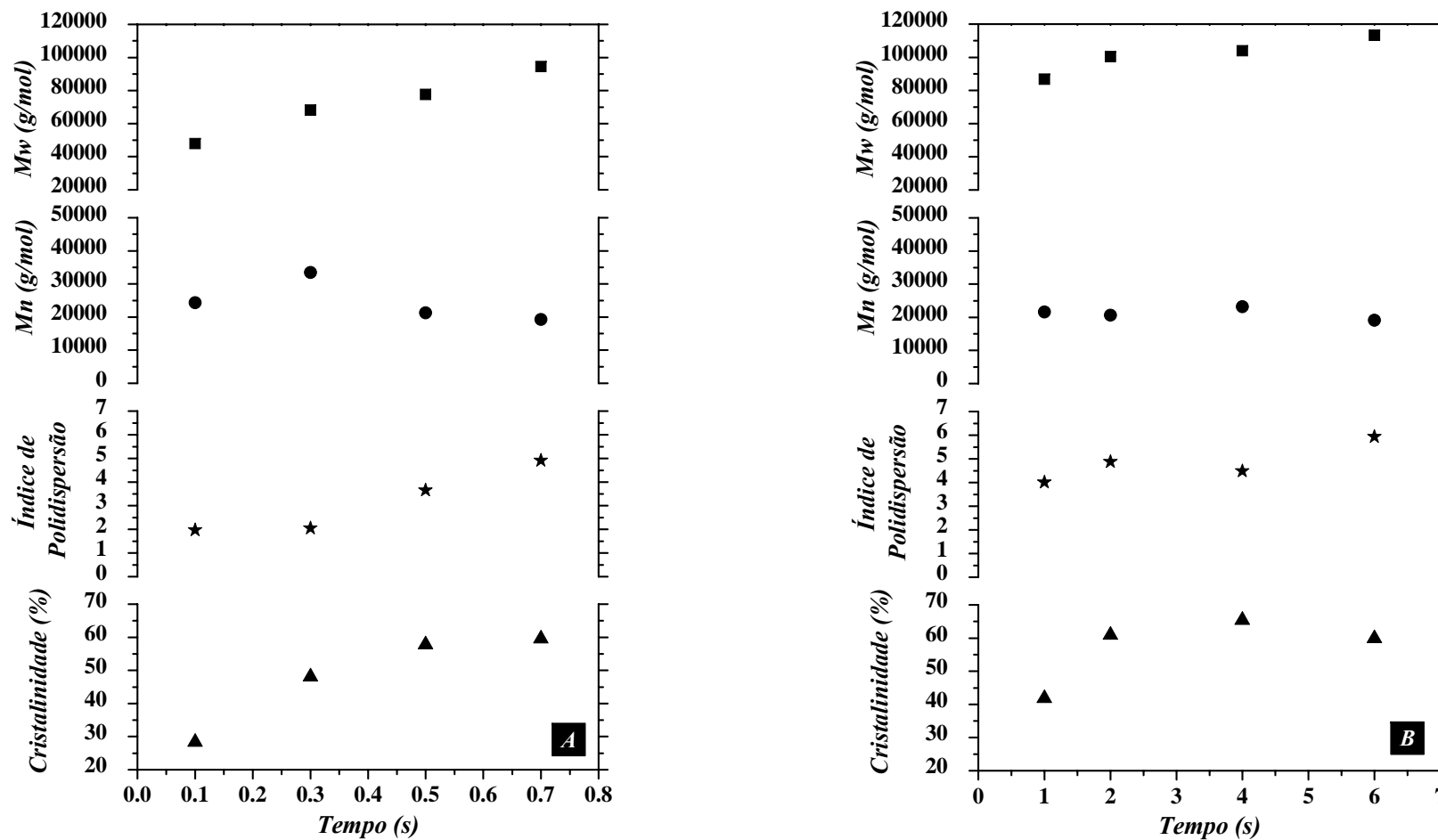


Figura 7.11 – Pesos Moleculares Médios, Índices de Polidispersão e Cristalinidade em Polimerizações Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica a 75 °C e 4 Bar.

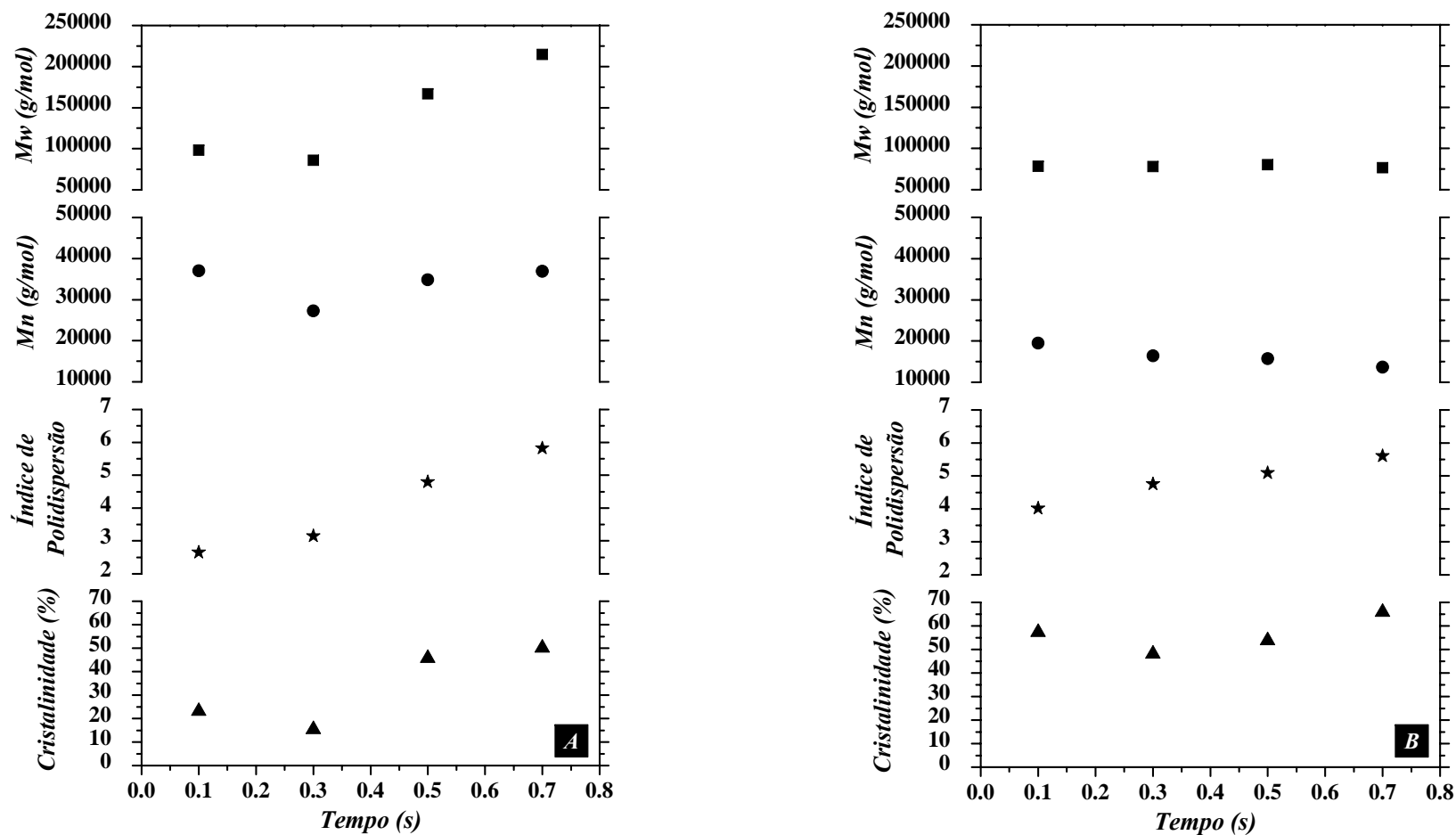


Figura 7.12 – Pesos Moleculares Médios, Índices de Polidispersão e Cristalinidade em Polimerizações Usando Catalisador Ziegler-Natta Suportado em Sílica. (A) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 8\text{ Bar}$; (B) $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 8\text{ Bar}$

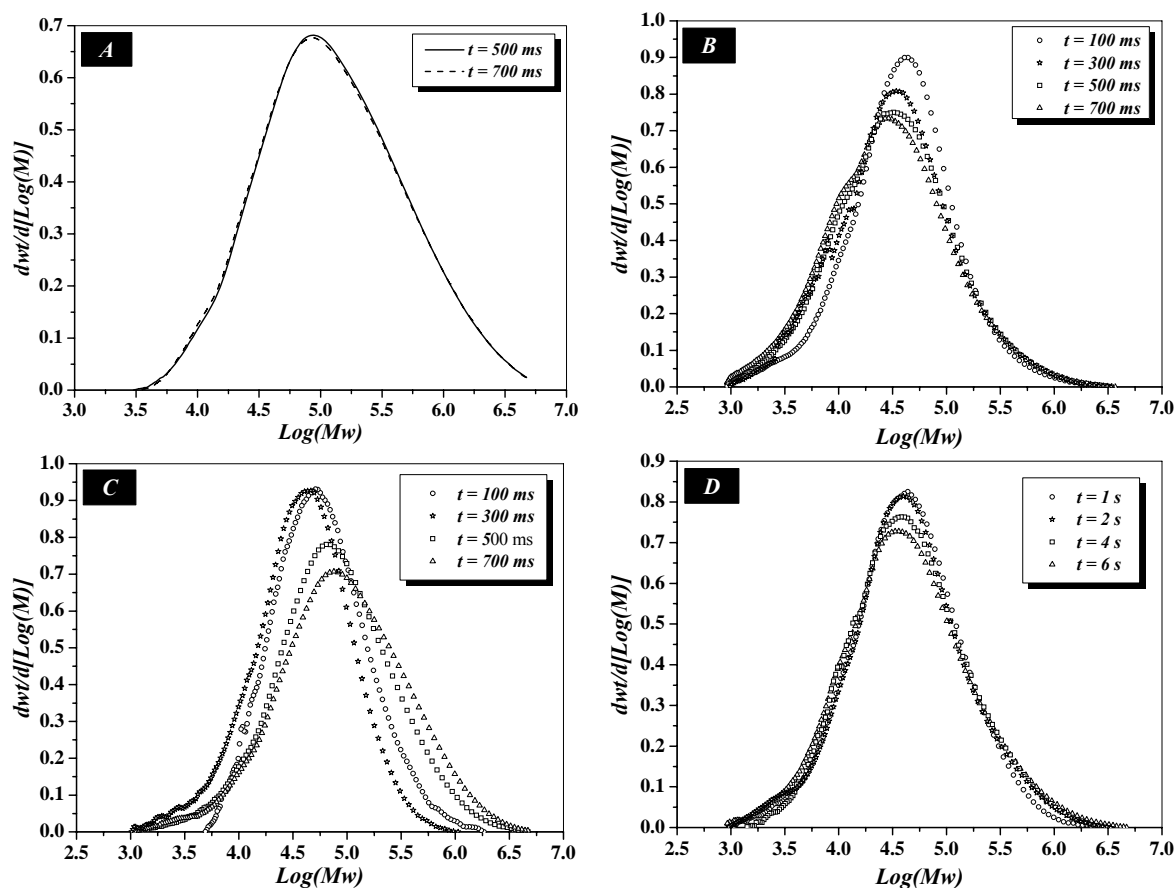


Figura 7.13 – Distribuições de Pesos Moleculares dos Polímeros. (A) $T = 75\text{ °C}$ e $P = 7$ Bar; (B) $T = 75\text{ °C}$ e $P = 8$ Bar; (C) $T = 60\text{ °C}$ e $P = 8$ Bar; (D) $T = 75\text{ °C}$ e $P = 4$ Bar

7.4.3. CRISTALINIDADE DO POLÍMERO

A cristalinidade das amostras foi determinada através da seguinte relação:

$$\text{Cristalinidade}(\%) = \frac{\Delta H_{DSC}}{\Delta H_f^*} 100 \quad (5.01)$$

onde ΔH_{DSC} é o calor de fusão do copolímero determinado pelas análises de DSC e ΔH_f^* é o calor de fusão do polietileno 100% cristalino ($64.5\text{ cal} \cdot \text{g}^{-1}$).^[47]

As Figura 7.11–7.12 e a Tabela 7.1 mostram a evolução dinâmica da cristalinidade de polímeros. Como pode ser observado, a cristalinidade das resinas aumenta com o tempo de polimerização, provavelmente devido à formação de cadeias mais longas, com alto grau de cristalinidade. A Figura 7.14 ilustra curvas típicas de DSC das amostras dos polímeros.

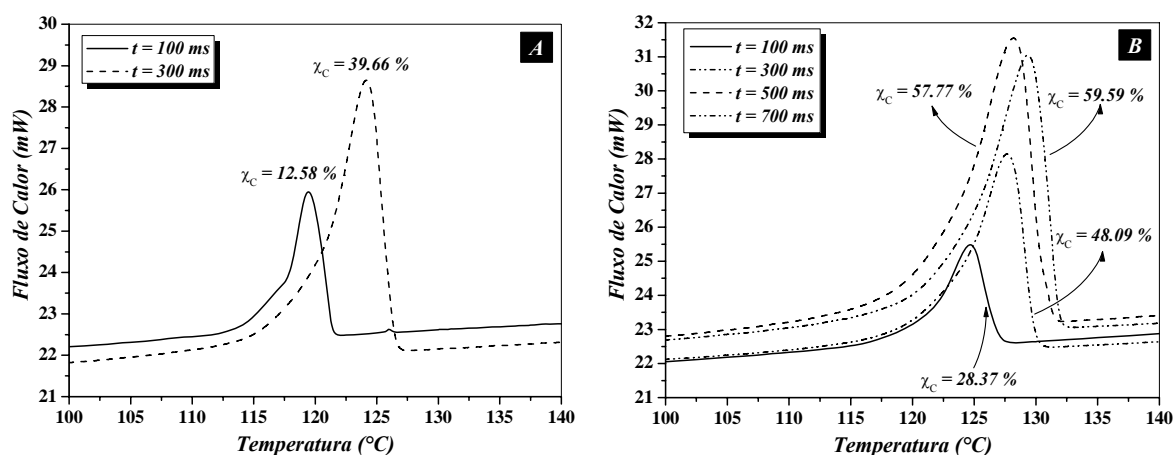


Figura 7.14 – Curvas Típicas de DSC das Amostras dos Polímeros. (A) $T = 75$ °C e $P = 1.5$ Bar; (B) $T = 75$ °C e $P = 4$ Bar

7.4.4. MORFOLOGIA DO POLÍMERO

A Figura 7.15 mostra as imagens da superfície das partículas de catalisador/polímero obtidas com catalisadores Ziegler-Natta suportados em sílica e em cloreto de magnésio. Uma análise na superfície das partículas indica que partículas com crescimento uniforme podem ser obtidas e que as partículas de catalisador/polímero podem fragmentar de maneira uniforme nas condições de reação estudadas, como mostram as Figuras 7.15A, E-G. O crescimento das cadeias poliméricas com uma remoção de calor adequada conduz a uma fragmentação apropriada da partícula, conduzindo à formação de partículas poliméricas com boas características morfológicas.

Dependendo das características do catalisador (por exemplo, estrutura do suporte, espécies ativas, condições de síntese) e das condições de reação, diferentes morfologias podem ser obtidas para o polímero nascente.^[48] De acordo com as Figuras 7.15E-J, partículas com morfologia do tipo *folded-chain* podem ser obtidas durante a polimerização de eteno utilizando catalisador suportado em sílica. É importante enfatizar que, dependendo das condições de polimerização, partículas de catalisador/polímero podem apresentar fragmentos do suporte dispersos na matriz polimérica, como mostram as Figuras 7.15F,G,J. Isso pode eventualmente causar diferentes comportamentos cinéticos.

O material usado como suporte catalítico determina a estrutura do catalisador heterogêneo. Dependendo das características do suporte, diferentes padrões de

fragmentação podem ser obtidos nos estágios iniciais da polimerização de olefinas. Por esta razão, espera-se que os catalisadores suportados em MgCl_2 e SiO_2 apresentem comportamentos de fragmentação distintos. Além disso, características intrínsecas de cada suporte, ligadas à natureza dos sítios ativos, podem influenciar de forma significativa a quebra das partículas de catalisador (ver Capítulo 3, Seção 3.3 para obter mais detalhes,).

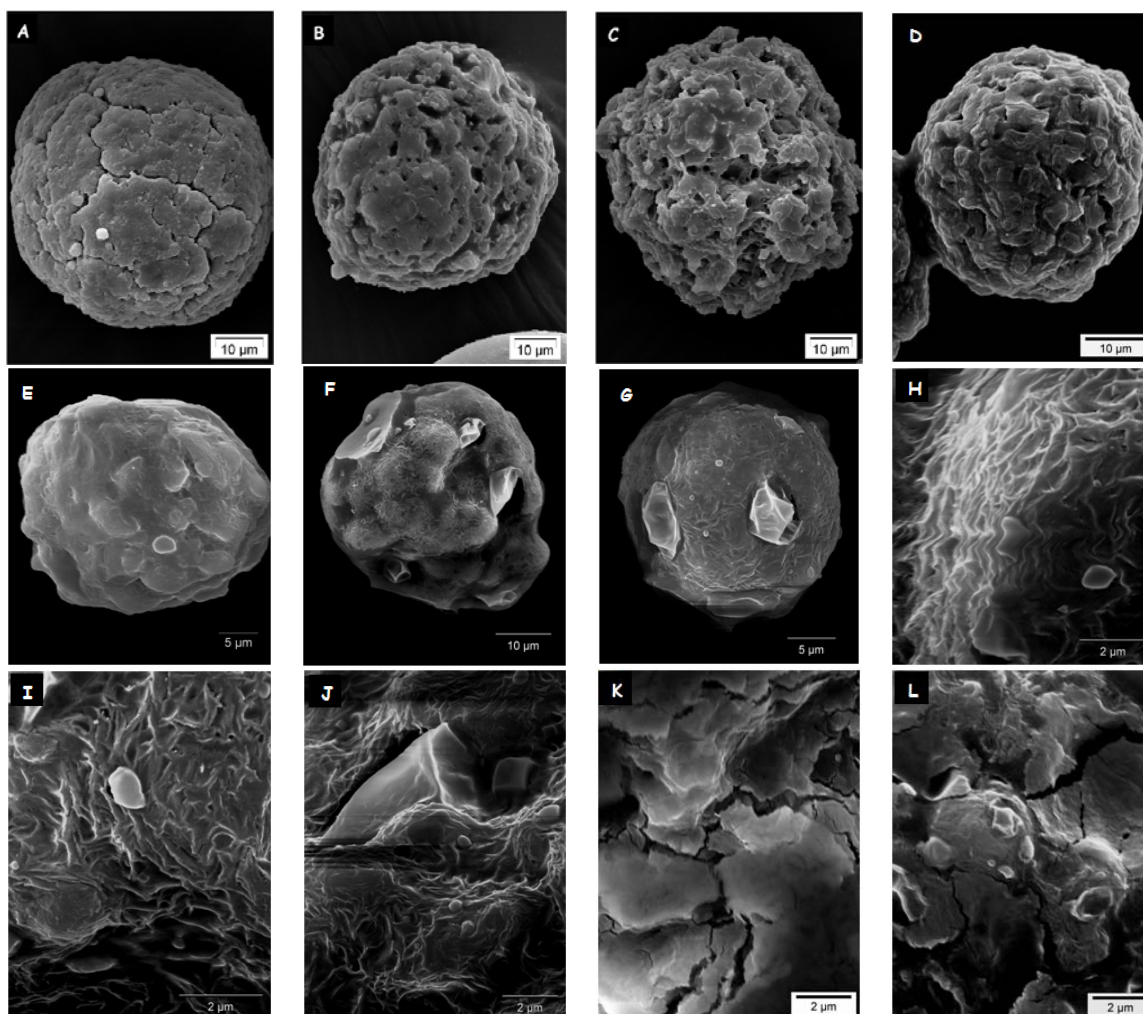


Figura 7.15 – Morfologia das Partículas de Catalisador/Polímero (**A-D,K,L**: Catalisador Ziegler-Natta suportado em MgCl_2 ; **E-J**: Catalisador Ziegler-Natta suportado SiO_2). [**A**] $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bar}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 2.10\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**B**] $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bar}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 1.90\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**C**] $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bar}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 1.85\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**D**] $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bar}$, $t = 700\text{ ms}$, $\phi = 1.20\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**E**] $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bars}$, $t = 300\text{ ms}$, $\phi = 0.52\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**F**] $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 4\text{ Bars}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 1.03\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**G**] $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 4\text{ Bars}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 0.92\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**H**] $T = 75\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 4\text{ Bars}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 1.03\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**I-J**] $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 4\text{ Bars}$, $t = 2\text{ s}$, $\phi = 0.92\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**K**] $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bar}$, $t = 100\text{ ms}$, $\phi = 0.24\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$; [**L**] $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 8\text{ Bar}$, $t = 700\text{ ms}$, $\phi = 1.20\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{CAT}}$.

As Figuras 7.15A-D,K,L ilustram a morfologia das partículas obtidas em polimerizações conduzidas com catalisadores suportados em $MgCl_2$. Observa-se que a temperatura de reação exerce influência significativa sobre a morfologia da partícula, conduzindo à formação de “fendas” na superfície das partículas de catalisador/polímero. De acordo com as Figuras 7.15C-D, a presença de fendas é provavelmente induzida pela capacidade reduzida das partículas de dissipar energia produzida dentro dos poros devido à formação de polímeros. Vale salientar que as estruturas poliméricas apresentadas nas Figuras 7.15A-D,K,L são compatíveis com os cenários de fragmentação propostos por MERQUIOR *et al.*^[30, 49] (ver Capítulo 3). De acordo com os autores, no caso particular da Figura 7.15A, a partícula quebra localmente e a frente de deformação não se propaga, conduzindo a uma fragmentação uniforme da partícula polimérica em crescimento. Contudo, quando a frente de deformação se propaga em direção à superfície da partícula e a partícula de catalisador é capaz de dissipar a energia acumulada, a partícula pode tornar-se deformada, como mostram as Figuras 7.15B-C,D. Como pode ser observado nas Figuras 7.15K-L, mesmo em tempos de polimerização muito curtos, as forças mecânicas causadas pela formação de polímero contribuem para a fragmentação do suporte, dependendo das condições de polimerização. PATER *et al.*^[50] mostraram que estruturas de partículas poliméricas obtidas em polimerização de propeno em massa, conduzidas com longo tempo de duração, podem ser relacionadas à temperatura de reação. Os resultados obtidos com o auxílio do SSR mostram claramente que a estrutura final das partículas é definida no estágio inicial da polimerização, como função da fragmentação da partícula de catalisador/polímero e da morfologia do polímero nascente.

7.5. CONCLUSÕES

O instante inicial da polimerização de eteno em fase gasosa foi avaliado, usando um microrreator em leito fixo construído especialmente para o estudo da fragmentação catalítica e da polimerização nascente. Resultados experimentais mostram que partículas com diferentes morfologias podem ser obtidas, dependendo do sistema catalítico e das condições de polimerização.

Em polimerizações conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta suportados em sílica, observou-se uma queda exponencial da atividade do catalisador, atingindo o

estado estacionário em torno de 500 ms. Partículas obtidas com catalisadores suportados em $MgCl_2$ podem apresentar “fendas”, dependendo das condições de reações, provavelmente porque as partículas poliméricas em crescimento não são capazes de dissipar energia produzida dentro dos poros do catalisador devido à formação de polímero.

O modelo semi empírico proposto, baseado na suposição de que certos sítios catalíticos perdem atividade muito rapidamente, descreve muito bem os perfis de atividade catalítica e produtividade de polímero na faixa empregada de condições de polimerização. Como os perfis de pesos moleculares e cristalinidade dos materiais poliméricos variam muito nos instantes iniciais da reação, parece claro que existem efeitos dinâmicos muito relevantes durante o início da reação.

A técnica *Short Stop* pode ser utilizada com sucesso na avaliação dos estágios iniciais de polimerização de olefinas. Polimerizações em fase gasosa podem ser conduzidas em tempos da ordem de milésimos de segundos. Esta técnica pode ser usado para fornecer informações sobre fenômenos importantes (por exemplo, fragmentação de catalisadores heterogêneos, transferências de massa e calor, ativação e desativação de sítios catalíticos, etc.) que podem ocorrer nos estágios iniciais da polimerização.

A utilização do reator do tipo *short stop* permitiu a análise da atividade catalítica, da cristalinidade do material polimérico e da evolução dos pesos moleculares médios durante os instantes iniciais de polimerizações conduzidas em escala de tempo na ordem de milésimos de segundos.

7.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NATTA, G.; PASQUON, I.; 1959, "The Kinetics of the Stereospecific Polymerization of Alpha-Olefins", *Advances in Catalysis*, v. 11, p. 1-66.
- [2] CECCHIN, G.; MARCHETTI, E.; BARUZZI, G.; 2001, "On the Mechanism of Polypropene Growth over $MgCl_2/TiCl_4$ Catalyst System", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 10, p. 1987-1994.

- [3] WUNDERLICH, B.; *Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, New York, Academic Press, v. 2, 1976.
- [4] CHANZY, H. D.; REVOL, J. F.; MARCHESSAULT, R. H.; LAMANDÉ, A.; 1973, "Nascent Structures during Polymerization of Ethylene .1. Morphology and Model of Growth", *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift fur Polymere*, v. 251, n. 8, p. 563-576.
- [5] CHANZY, H. D.; BONJOUR, E.; MARCHESSAULT, R. H.; 1974, "Nascent Structures during Polymerization of Ethylene .2. Calorimetric Study", *Colloid and Polymer Science*, v. 252, n. 1, p. 8-14.
- [6] LOOS, J.; ARNDT-ROSENAU, M.; WEINGARTEN, U.; KAMINSKY, W.; LEMSTRA, P. J.; 2002, "Melting Behavior of Nascent Polyolefins Synthesized at various Polymerization Conditions", *Polymer Bulletin*, v. 48, p. 191-198.
- [7] LOOS, J.; LEMSTRA, P. J.; KIMMENADE, E. M. E. V.; NIEMANTSVERDRIET, J. W.; HÖHNE, G. W. H.; THÜNE, P. C.; 2004, "Nascent Morphology of Polyethylene Polymerized on Flat Model Catalysts", *Polymer International*, v. 53, n. 7, p. 824-827.
- [8] IVAN'KOVA, E. M.; PMYASNIKOVA, L.; MARIKHIN, V. A.; BAULIN, A. A.; VOLCHEK, B. Z.; 2001, "On the Memory Effect in UHMWPE Nascent Powders", *Journal of Macromolecular Science-Physics*, v. B40, n. 5, p. 813-832.
- [9] EGOROV, V. M.; IVAN'KOVA, E. M.; MARIKHIN, V. A.; MYASNIKOVA, L. P.; DREWS, A.; 2002, "On Fine Structure of Nascent UHMWPE Reactor Powders", *Journal of Macromolecular Science-Physics*, v. B41, n. 4-6, p. 939-956.
- [10] WEBB, S. W.; CONNER, W. C.; LAURENCE, R. L.; 1989, "Monomer Transport Influences in the Nascent Polymerization of Ethylene by Silica-Supported Chromium Oxide Catalyst", *Macromolecules*, v. 22, p. 2885-2894.
- [11] KONO, H.; ICHIKI, T.; MORI, H.; NAKATANI, H.; TERANO, M.; 2001, "Basic Characterization of Polypropene-Block-Poly(Methylene-1,3-Cyclopentane-co-

- Propene) Synthesized from Propene and 1,5-Hexadiene with Modified Stopped-Flow Method", *Polymer International*, v. 50, n. 5, p. 568-571.
- [12] KONO, H.; MORI, H.; TERANO, M.; 2001, "Novel Olefin Block Copolymer, Polypropene-Block-Poly(Methylene-1,3-Cyclopentane-co-Propene), Synthesized from Propene and 1,5-Hexadiene by a Modified Stopped-Flow Method", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, n. 8, p. 1319-1326.
- [13] YAMAHIRO, M.; MORI, H.; NITTA, K. H.; TERANO, M.; 1999, "Synthesis and Basic Characteristics of Polypropene-Block-Poly(Ethene-co-Propene) by Modified Stopped-Flow Polymerization with an $MgCl_2$ -Supported Ziegler Catalyst", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 200, n. 1, p. 134-141.
- [14] MORI, H.; YAMAHIRO, M.; PROKHOROV, V. V.; NITTA, K. H.; TERANO, M.; 1999, "High-Pressure Stopped-Flow Polymerization for Polypropene-Block-Poly(Ethene-Co-Propene) Having Controlled Molecular Weight: Synthesis and Characterization", *Macromolecules*, v. 32, n. 19, p. 6008-6018.
- [15] MORI, H.; YAMAHIRO, M.; TERANO, M.; TAKAHASHI, M.; MATSUKAWA, T.; 1999, "Improvement in Productivity and Molecular Weight of Polypropene-Block-Poly(Ethene-co-Propene) Obtained by a Modified Stopped-Flow Method using Various External Electron Donors", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 273, n. 1, p. 40-46.
- [16] DI MARTINO, A.; BROYER, J. P.; SPITZ, R.; WEICKERT, G.; MCKENNA, T. F.; 2005, "A Rapid Quenched-Flow Device for the Characterisation of the Nascent Polymerisation of Ethylene under Industrial Conditions", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 26, p. 215-220.
- [17] FERRERO, M. A.; SOMMER, R.; SPANNE, P.; JONES, K. W.; CONNER, W. C.; 1993, "X-Ray Microtomography Studies of Nascent Polyolefin Particles Polymerized over Magnesium Chloride-Supported Catalysts", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, v. 31, p. 2507-2512.
- [18] ESTENOZ, D. A.; CHIOVETTA, M. G.; 2001, "Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Process Representation Scheme and

- Mathematical Model", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, n. 2, p. 285-311.
- [19] EBERSTEIN, C.; GARMATTER, B.; REICHERT, K.-H.; SYLVESTER, G.; 1996, "Gasphasenpolymerisation von Butadien", *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, v. 68, n. 7, p. 820-823.
- [20] ZÖLLNER, K.; REICHERT, K. H.; 2002, "Video Microscopy for the Examination of the Heterogeneous Gas-Phase Polymerization", *Chemical Engineering & Technology*, v. 25, n. 7, p. 707-710.
- [21] KNOKE, S.; FERRARI, D.; TESCHE, B.; FINK, G.; 2003, "Microkinetic Videomicroscopic Analysis of Olefin Polymerization with a Supported Metallocene Catalyst", *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 42, n. 41, p. 5090-5093.
- [22] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; SWAAIJ, W. P. M.; 2001, "New Method for Online Observation of Growing Polyolefin Particles", *Chimia*, v. 55, n. 3, p. 231-233.
- [23] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2003, "Optical and Infrared Imaging of Growing Polyolefin Particles", *AIChE Journal*, v. 49, n. 2, p. 450-464.
- [24] FERRARI, D.; FINK, G.; 2005, "Video Microscopy for the Investigation of Gas Phase Copolymerization", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 11, p. 1125-1136.
- [25] ABOUD, M.; DENIFL, P.; REICHERT, K.-H.; 2005, "Advantages of an Emulsion-Produced Ziegler-Natta Catalyst Over a Conventional Ziegler-Natta Catalyst", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 12, p. 1220-1226.
- [26] ABOUD, M.; DENIFL, P.; REICHERT, K.-H.; 2005, "Study of the morphology and kinetics of novel Ziegler-Natta catalysts for propylene polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, n. 5, p. 2191-2200.

- [27] ABOUD, M.; DENIFL, P.; REICHERT, K.-H.; 2005, "Fragmentation of Ziegler-Natta Catalyst Particles during Propylene Polymerization", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 6, p. 558-564.
- [28] JANG, Y.-J.; NAUNDORF, C.; KLAPPER, M.; MÜLLEN, K.; 2005, "Study of the Fragmentation Process of Different Supports for Metallocenes by Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy (LSCFM)", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, p. 2027–2037.
- [29] JANG, Y.-J.; BIEBER, K.; NENOV, C. N. N.; KLAPPER, M.; MÜLLEN, K.; FERRARI, D.; KNOKE, S.; FINK, G.; 2005, "Optical Methods to Study the Behaviour of Supported Metallocene Catalysts during Olefin Polymerization", *e-Polymers*, v. 13, p. 1-13.
- [30] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2003, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 133-154.
- [31] 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.
- [32] ZHENG, X.; SMIT, M.; CHADWICK, J. C.; LOOS, J.; 2005, "Fragmentation Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization", *Macromolecules*, v. 38, n. 11, p. 4673-4678.
- [33] WILKINS, R. G.; *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, v. 1, 1991.
- [34] LIU, B.; MATSUOKA, H.; TERANO, M.; 2001, "Stopped-Flow Techniques in Ziegler Catalysis", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 22, n. 1, p. 1-24.
- [35] BUSICO, V.; CIPULLO, R.; ESPOSITO, V.; 1999, "Stopped-Flow Polymerizations of Ethene and Propene in the Presence of the Catalyst System $\text{rac-Me}_2\text{Si(2-Methyl-4-Phenyl-1-Indenyl)}_2\text{ZrCl}_2/\text{Methylaluminumoxane}$ ", *Macromolecular Rapid Communications*, v. 20, n. 3, p. 116-121.

- [36] SONG, F.; CANNON, R. D.; BOCHMANN, M.; 2003, "Zirconocene-Catalysed Propene Polymerisation: A Quenched-Flow Kinetic Study", *Journal of American Chemical Society*, v. 125, p. 7641 -7653.
- [37] EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H.; *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [38] KOBAYASHI, J.; MORI, Y.; OKAMOTO, K.; AKIYAMA, R.; UENO, M.; KITAMORI, T.; KOBAYASHI, S.; 2004, "A Microfluidic Device for Conducting Gas-Liquid-Solid Hydrogenation Reactions", *Science*, v. 304, p. 1305-1308.
- [39] BUFFHAM, B. A.; HELLGARDT, K.; HESLOP, M. J.; MASON, G.; RICHARDSON, D. J.; 2002, "Modelling and Simulation of the Flux Responses of a Gas-Solid Catalytic Micro-Reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 953-966.
- [40] IWASAKI, T.; YOSHIDA, J.-I.; 2005, "Free Radical Polymerization in Microreactors. Significant Improvement in Molecular Weight Distribution Control", *Macromolecules*, v. 38, n. 4, p. 1159-1163.
- [41] NISISAKO, T.; TORII, T.; HIGUCHI, T.; 2004, "Novel Microreactors for Functional Polymer Beads", *Chemical Engineering Journal*, v. 101, p. 23-29.
- [42] JENSEN, K. F.; 2001, "Microreaction Engineering - Is Small Better?" *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 293-303.
- [43] JÄHNISCH, K.; HESSEL, V.; LÖWE, H.; BAERNS, M.; 2004, "Chemistry in Microstructured Reactors", *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 4, p. 406-446.
- [44] WANG, L. S.; GMEHLING, J.; 1999, "Improvement of SRK equation of state for vapor-liquid equilibria of petroleum fluids", *AIChE Journal*, v. 45, n. 5, p. 1125.
- [45] FORTUNY, M.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C.; 2004, "Deconvolution of Molecular Weight Distributions Using Dynamic Flory-Schulz Distributions", *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 13, p. 355-364.

- [46] FORTUNY, M.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C.; 2004, "Distribuição de Peso Molecular em Poliolefinas: Contribuição ao Estudo da Bimodalidade e da Desconvolução", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 3, p. 194-200.
- [47] INOUE, M.; 1963, "Studies on crystallization of high polymers by differential thermal analysis", *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, p. 2697-2709.
- [48] PHILLIPS, R. A.; 1998, "Morphology and Melting Behavior of Nascent Ultra-High Molecular Weight Polyethylene", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v. 36, n. 3, p. 495-517.
- [49] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2005, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions, 2. A Two Phase Model", *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 6, p. 511-524.
- [50] PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M.; 2003, "Polymerization of Liquid Propylene with a Fourth-Generation Ziegler–Natta Catalyst: Influence of Temperature, Hydrogen, Monomer Concentration, and Prepolymerization Method on Powder Morphology", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 87, n. 9, p. 1421–1435.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES

8.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A despeito dos inúmeros esforços que proporcionaram avanços expressivos no setor de polimerização de olefinas, não parece absurdo dizer que o conhecimento completo sobre todos os aspectos que cercam os processo de polimerização de olefinas em meio heterogêneo está distante de ser alcançado. Isso se deve principalmente à complexidade das polimerizações de olefinas. Pode-se rapidamente levantar uma série de fatores que influenciam de forma significativa uma reação de polimerização: natureza física do suporte catalítico (propriedades físicas e estruturais, porosidade, distribuição de porosidade e tamanho de partícula, tortuosidade, etc); natureza química do sistema catalítico (tipos de doadores de elétrons internos e externos, natureza dos sítios ativos, multiplicidade dos sítios ativos, etc); reatividade do monômero empregado; fenômenos de transporte (transferência de calor e massa); tipo de processo empregado na polimerização (massa, lama, fase gasosa, combinações entre processos, etc); mecanismo cinético; fragmentação do catalisador no estágio inicial da polimerização. É preciso ter em mente também que a maioria destes fatores não ocorrem sozinhos, sendo comum que atuem de forma acoplada durante uma polimerização de olefinas.

Um número enorme de estudos vem sendo realizado com a preocupação exclusiva de elucidar os fenômenos que ocorrem na partícula de catalisador, como por exemplo, transferência de massa e calor dentro da partícula, fragmentação e crescimento da partícula polimérica. Estes catalisadores geralmente suportados em sílica ou cloreto de magnésio agem como microrreatores e são determinantes para um bom controle de morfologia da partícula polimérica.

O controle sobre as propriedades finais do polímero também é de fundamental importância, pois a relação entre polímeros e suas aplicações parece ser definida fundamentalmente pelas propriedades do material polimérico. Com relação a polímeros

olefínicos, um aspecto importante e responsável pela crescente produção mundial destas resinas é o fato delas apresentarem enorme versatilidade com relação a suas propriedades, em resinas obtidas de homopolimerização e de copolimerização.

Baseado nestas constatações, diferentes estudos foram desenvolvidos nesse trabalho, abordando diferentes aspectos da polimerização de olefinas, como por exemplo, modificação das propriedades finais de resinas a base de polipropileno e polimerização nascente do polietileno. Copolímeros aleatórios de propeno/1-buteno foram sintetizados em polimerizações em massa e em fase gasosa. Uma ampla faixa de condições experimentais foi utilizada, como por exemplo, temperaturas na faixa de 40-80°C, pressões variando entre 2-30 Bar, frações molares de 1-buteno entre 0-100% e hidrogênio entre 0-6%. Adicionalmente, ligas de poli(propeno /1-buteno) foram sintetizadas via polimerização seqüencial. A fragmentação de catalisadores Ziegler-Natta suportados em MgCl₂ e SiO₂ foi estudada graças ao desenvolvimento de um novo aparato experimental, construído especialmente para polimerizações em fase gasosa. Nestes estudos uma ampla faixa de condições experimentais também foi utilizada, por exemplo, temperaturas na faixa de 20-75°C, pressões de eteno variando entre 1.5-8 Bar e concentrações de hidrogênio entre 0-0.17 mol/L. A utilização do reator do tipo *short stop* permitiu a análise da morfologia das partículas, da atividade catalítica, da cristalinidade do material polimérico e da evolução dos pesos moleculares médios durante os instantes iniciais da polimerização.

Os estudos mostraram que a produção copolímeros de propeno / 1-buteno com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo de alta atividade em polimerizações em massa e em fase gasosa é perfeitamente viável. Observa-se ainda que é possível incorporar o 1-buteno de forma significativa na cadeia polimérica, resultando na diminuição da temperatura de fusão do polímero, quando comparada ao homopolímero polipropileno. Adicionalmente, a inclusão de 1-buteno 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 propeno / 1-buteno, em polimerizações conduzidas em massa e em fase gasosa, tenham revelado que a incorporação de 1-buteno ocorre de maneira eficiente, afetando de forma

significativa as propriedades térmicas das resinas, foi observado que os pesos moleculares médios, os índices de polidispersão e as razões de reatividade diferem bastante. Por exemplo, as razões de reatividade do propeno e do 1-buteno, obtidas em copolimerizações em fase gasosa são próximas de 1, diferentemente daquelas obtidas em copolimerizações em massa. Neste caso a razão de reatividade do propeno é sistematicamente superior a obtida para o 1-buteno em toda faixa experimental estudada. Considerando agora as análises de GPC. Os resultados obtidos para as resinas produzidas em fase gasosa mostram que as resinas apresentam comportamento unimodal de distribuição de peso molecular e com índices de polidispersão em torno de 6 podem ser obtidas em toda a faixa de condições experimentais estudada. Já os resultados obtidos nas copolimerizações em massa mostram que o peso molecular médio e o índice de polidispersão do copolímero podem diminuir de forma significativa quando comparados com os valores obtidos para resinas de polipropileno.

Com relação à síntese de polímeros heterofásicos apresentando 1-buteno como fase elastomérica, os resultados preliminares mostraram que é possível incorporar 1-buteno nas matrizes de polipropileno em polimerizações seqüenciais conduzidas com catalisador Ziegler-Natta de alta atividade em baixas pressões de 1-buteno no segundo estágio da reação. Estes resultados preliminares são um forte indicativo de que uma nova família de resinas pode ser desenvolvida visando aplicações industriais.

O estágio inicial da polimerização de eteno em fase gasosa foi avaliado, usando um microrreator em leito fixo construído especialmente para o estudo da fragmentação catalítica e da polimerização nascente. Resultados experimentais inéditos mostram que partículas com diferentes morfologias podem ser obtidas, dependendo do sistema catalítico e das condições de polimerização. A técnica *Short Stop* pode ser utilizada com sucesso para a avaliação dos estágios iniciais da polimerização de olefinas. Polimerizações em fase gasosa podem ser conduzidas em tempos da ordem de milésimos de segundos. Esta técnica pode ser usado para fornecer informações sobre fenômenos importantes (por exemplo, fragmentação de catalisadores heterogêneos, transferências de massa e calor, ativação e desativação de sítios catalíticos, etc.) que podem ocorrer nos estágios iniciais da polimerização.

8.2. SUGESTÕES

Os polímeros a base de propeno/1-buteno foram caracterizados por diferentes técnicas: ressonância magnética nuclear (RMN), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e cromatografia por permeação em gel (GPC). Apesar de caracterizados por diversas técnicas, seria interessante que as propriedades mecânicas dos copolímeros de propeno/1-buteno fossem também analisadas. Com isso, seria possível avaliar o efeito do comonômero sobre as propriedades mecânicas das resinas produzidas.

Devido ao caráter preliminar dos estudos sobre a síntese de ligas de propeno/1-buteno, materiais com concentração elevada de 1-buteno não foram produzidos. Entretanto, seria bastante interessante que estes estudos fossem intensificados, com o intuito de produzir ligas com elevado teor de fase elastomérica. Neste sentido, ligas do tipo propeno/1-buteno (PP1BL) e propeno/poli(propeno-co-1-buteno) (PP1BCL) podem ser sintetizadas via polimerização seqüencial.

Sugere-se ainda que o mecanismo de fragmentação de partículas de catalisador heterogêneos seja avaliado em homopolimerizações de propeno. Neste caso, será possível avaliar, por exemplo, o efeito dos doadores de elétrons e do hidrogênio nos estágios iniciais da polimerização. Além disso, os mecanismos de fragmentação e formação das partículas poliméricas podem também ser estudados em copolimerizações de propeno/1-buteno e propeno/eteno. Desta forma, a importância do comonômero nos estágios iniciais da polimerização também seria avaliada. O efeito das condições de operação sobre a morfologia das partículas e do mecanismo de fragmentação do catalisador também podem ser avaliados através de análises de tomografia de raio-X com a finalidade de identificar o estado interno da partícula.

APÊNDICE A

MODELAGEM DO ESTÁGIO INICIAL DA POLIMERIZAÇÃO

A.1. MODELAGEM

Considerando-se que o processo de polimerização é heterogêneo, tendo partículas esféricas de catalisador dispersas homogeneamente no suporte esférico, e que a reação ocorre quando as moléculas de monômero difundem para dentro dos poros do catalisador, onde são adsorvidas pelos sítios catalíticos ativos, a reação de polimerização com difusão radial pode ser descrita de forma simplificada a partir das equações do balanço de massa e energia apresentadas a seguir.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_M r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) - \mathfrak{R}_\varphi \quad (\text{A.01})$$

$$\rho_\varphi C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_E r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \Delta H_\varphi \mathfrak{R}_\varphi \quad (\text{A.02})$$

sujeitas às seguintes condições de contorno

$$t = 0, \quad \forall r: \quad M = 0, \quad T = T_{P_0} \quad (\text{A.03})$$

$$t > 0, \quad r = 0: \quad \frac{\partial M}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.04})$$

$$\begin{aligned} r = R: \quad D_M \frac{\partial M}{\partial r} &= k_M (M_b - M) \\ k_E \frac{\partial T}{\partial r} &= h(T_b - T) \end{aligned} \quad (\text{A.05})$$

onde M é a concentração de monômero, T é a temperatura, \mathfrak{R}_φ é a taxa de polimerização, ΔH_φ é o calor de polimerização, D_M é o coeficiente de difusão do monômero, k_E é a condutividade térmica da partícula, R é o raio da partícula, T_{P_0} é a

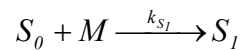
temperatura inicial da partícula de catalisador, M_b é a concentração de monômero no meio reacional, T_b é a temperatura de reação, t é o tempo, r é o raio, k_M é o coeficiente de transferência de massa do monômero no filme externo e h é o coeficiente de transferência de calor no filme externo.

O conjunto de Equações 1-5 pode ser adimensionado com o intuito de facilitar a sua resolução, quando for aplicada uma técnica numérica apropriada. Porém, antes disso é necessário encontrar uma relação para taxa de polimerização (\mathfrak{R}_ϕ).

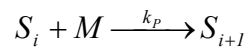
Para descrever a polimerização em meio heterogêneo, considera-se um mecanismo cinético simplificado, composto pelas etapas de iniciação, propagação e transferência para o monômero. Considerando a presença de apenas um tipo de sítio catalítico, desprezando qualquer outra etapa de transferência de cadeia e reiniciação, é possível escrever o mecanismo cinético da reação, como mostrado na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Mecanismo Cinético[†]

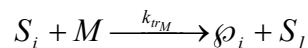
Iniciação



Propagação



Transferência para o Monômero



[†] S_0 representa concentração de sítios vazios, S_i representa a concentração de espécie ativa de tamanho i , Cat é o catalisador e $Cocat$ é o cocatalisador.

Baseado no mecanismo proposto na Tabela A.1 e considerando que o valor de k_{rM} desprezível, quando comparado com o valor de k_p , e considerando ainda que o termo $k_{S_1}S_0M$ pode ser negligenciado, quando comparado a k_pSM é possível obter \mathfrak{R}_ϕ como sendo:

$$\mathfrak{R}_\phi = k_p \left(\sum_{i=1}^{\infty} S_i \right) M = k_p SM \quad (\text{A.06})$$

onde a constante de propagação k_p é expressa como função da temperatura na forma:

$$k_p = k_{p_0} \exp \left[-\frac{E_A}{R_G} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{A.07})$$

onde k_{p_0} é a constante de propagação a conversão zero, E_A é a energia de ativação, R_G é a constante dos gases e T_{ref} é a temperatura de referência.

As Equações A1-A5 podem ser reescritas definindo-se as seguintes variáveis adimensionais.

$$\tau = \frac{D_M t}{R^2} \quad (\text{A.08})$$

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (\text{A.09})$$

$$y = \frac{M}{M_b} \quad (\text{A.10})$$

$$\theta = \frac{T}{T_b} \quad (\text{A.11})$$

Desta forma, as Equações A.1-A.5 podem ser representadas como:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial y}{\partial \xi} \right) - \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y \quad (\text{A.12})$$

$$Le \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^2 \frac{\partial \theta}{\partial \xi} \right) - \beta \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y \quad (\text{A.13})$$

$$\tau = 0, \quad \forall \xi: \quad y = 0, \quad \theta = T_{p_0}/T_b \quad (\text{A.14})$$

$$\tau > 0, \quad \xi = 0: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad (\text{A.15})$$

$$\xi = 1: \quad \frac{\partial y}{\partial \xi} = Bi_M (1 - y) \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = Bi_E (1 - \theta)$$

com os seguintes grupos adimensionais:

- *Módulo de Thiele*

$$\phi^2 = \frac{k_p SR^2}{D_M} \quad (\text{A.17})$$

- *Calor de reação adimensional*

$$\beta = \frac{\Delta H_{\varphi} M_b D_M}{T_b K_E} \quad (\text{A.18})$$

- *Número de Biot de transferência de massa*

$$Bi_M = \frac{k_M R}{D_M} \quad (\text{A.19})$$

- *Número de Biot de transferência de calor*

$$Bi_E = \frac{hR}{K_E} \quad (\text{A.20})$$

- *Número de Lewis*

$$Le = \frac{\rho_{\varphi} C_P D_M}{K_E} \quad (\text{A.21})$$

- *Energia de ativação adimensional*

$$\gamma = \frac{E_A}{R_G T_b} \quad (\text{A.22})$$

A.2. MÉTODO NUMÉRICO

As equações provenientes dos balanços de massa e energia foram resolvidas através da técnica dos resíduos ponderados, via o método de Galerkin.^[1] De forma resumida, pode-se dizer que a técnica de ponderação dos resíduos consiste em aproximar da forma mais satisfatória possível a solução procurada para o problema, minimizando o resíduo da equação de acordo com um critério de ponderação (por exemplo, colocação ortogonal, subdomínio, mínimos quadrados, etc).

Analisando a condição de contorno em $\xi=0$, observa-se que a Equação A.15 pode ser interpretada como uma condição de simetria, tornando conveniente a seguinte transformação

$$u = \xi^2 \quad (\text{A.23})$$

o que indica que a dependência de y e θ com ξ se dá exclusivamente através de potências pares de ξ .^[2] Com isso, as equações dos balanços de massa e energia podem ser rescritas como:

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = 4u \frac{\partial^2 y}{\partial u^2} + 6 \frac{\partial y}{\partial u} - \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y \quad (\text{A.24})$$

$$Le \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 4u \frac{\partial^2 \theta}{\partial u^2} + 6 \frac{\partial \theta}{\partial u} - \beta \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y \quad (\text{A.25})$$

$$\tau > 0, \quad u = 0 : \quad \frac{\partial y}{\partial u} = \frac{\partial \theta}{\partial u} : \textit{finito} \quad (\text{A.26})$$

$$u = 1 : \quad \begin{aligned} 2 \frac{\partial y}{\partial u} &= Bi_M (1 - y) \\ 2 \frac{\partial \theta}{\partial u} &= Bi_E (1 - \theta) \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

O primeiro passo da resolução do problema é propor uma aproximação polinomial para os termos de primeira e segunda derivada das Equações A.24-A.27, com o uso da interpolação polinomial de Lagrange, definida como:

$$z_N(u) = \sum_{i=1}^{N+1} z_i l_i(u) \quad (\text{A.28})$$

onde l_i é o polinômio interpolador de Lagrange, dado por:

$$l_i(u_j) = \begin{cases} 0 & \text{para } i \neq j \\ 1 & \text{para } i = j \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

sendo que

$$l_i(u_j) = \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N+1} \frac{(u - u_j)}{(u_i - u_j)} = \frac{p_{N+1}(u)}{(u_i - u_j) \left[\frac{dp_{N+1}(u_i)}{du} \right]} \quad (\text{A.30})$$

onde $p_{N+1}(u)$ é chamado de polinômio nodal de grau $N+1$, definido como

$$p_{N+1}(u) = \prod_{i=1}^{N+1} (u - u_i) \quad (\text{A.31})$$

As derivadas do polinômio interpolador de Lagrange são dadas por:

$$\frac{dz_N(u_i)}{du} = \sum_{j=1}^{N+1} \frac{dl_j(u_i)}{du} z_j = \sum_{j=1}^{N+1} A_{i,j} z_j \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{d^2 z_N(u_i)}{du^2} = \sum_{j=1}^{N+1} \frac{d^2 l_j(u_i)}{du^2} z_j = \sum_{j=1}^{N+1} B_{i,j} z_j \quad (\text{A.33})$$

O resíduo é obtido quando a aproximação polinomial é substituída nas Equações A.24 e A.25, resultando em.

$$Res_M(u_i) = \frac{dy_i}{d\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} (4u_i B_{i,j} + 6A_{i,j}) y_j + \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta_i} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y_i \quad (\text{A.34})$$

$$Res_\theta(u_i) = Le \frac{d\theta_i}{d\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} (4u_i B_{i,j} + 6A_{i,j}) \theta_j + \beta \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta_i} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y_i \quad (\text{A.35})$$

As raízes de um polinômio ortogonal são utilizadas para o computo dos resíduos dados pelas Equações A.24 e A.25. Neste caso é conveniente a utilização das raízes do polinômio de Jacobi, pois satisfazem a condição de ortogonalidade no intervalo fechado $[0,1]$.^[1-3]

$$\int_0^1 u^\gamma (1-u)^\alpha p_i^{(\alpha,\gamma)}(u) p_j^{(\alpha,\gamma)}(u) du = C_n \delta_{i,j} = \begin{cases} 0 & \text{para } i \neq j \\ C_n > 0 & \text{para } i = j \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

com $\alpha > -1$ e $\gamma > -1$

A.2.1. RESÍDUOS PONDERADOS

Fundamentalmente, deseja-se minimizar o resíduo da aproximação polinomial ponderada pelo método de Galerkin. A vantagem de utilizar os resíduos ponderados em relação a técnicas que apenas zeram o resíduo nos pontos de colocação é que neste caso a preocupação principal é zerar os resíduos ponderados em pontos que necessariamente não são os pontos dados pelas raízes do polinômio ortogonal. Com isso, assegura-se o fechamento do balanço global.^[4]

Os resíduos ponderados são dados como:

$$\bar{R}_l^{(N)} = \frac{3}{2} \int_0^1 u^{1/2} w_l(u) Res(u) du \cong \sum_{k=1}^{N+1} H_k w_l(u_k) Res(u_k) = 0 \quad (\text{A.37})$$

onde H_k são os pesos normalizados da quadratura de Radau com a inclusão da extremidade superior (condição de contorno em $\zeta=1$) e w_j é a função peso definida como:

$$w_l(u) = \begin{cases} u^l - \frac{2l}{Bi_M} - 1 & \text{para } y \\ u^l - \frac{2l}{Bi_E} - 1 & \text{para } \theta \end{cases} \quad (\text{A.38})$$

Os resíduos nos pontos internos (u_1, u_2, \dots, u_n) são relacionados com o resíduo na extremidade (u_{N+1}) da seguinte forma.

$$\sum_{k=1}^N H_k w_l(u_k) Res(u_k) = -H_{N+1} w_l(u_{N+1}) Res(u_{N+1}) \quad l = 1, \dots, N \quad (\text{A.39})$$

ou

$$Res(u_k) = \mathcal{G}_k Res(u_{N+1}) \quad (\text{A.40})$$

onde

$$\mathcal{G}_k = - \begin{bmatrix} H_1 w_1(u_1) & \cdots & H_N w_1(u_N) \\ H_1 w_2(u_1) & \ddots & H_N w_2(u_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ H_1 w_N(u_1) & \cdots & H_N w_N(u_N) \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} H_{N+1} w_1(u_{N+1}) \\ H_{N+1} w_2(u_{N+1}) \\ \vdots \\ H_{N+1} w_N(u_{N+1}) \end{bmatrix} \quad (\text{A.41})$$

Substituindo as Equações A.34 e A.35 na Equação A.40, obtém-se:

$$\frac{dy_i}{d\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} D_{i,j} y_j + \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta_i} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y_i = \mathcal{G}_i \left\{ \frac{dy_{N+1}}{d\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} D_{N+1,j} y_j + \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta_{N+1}} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y_{N+1} \right\} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A.42})$$

$$Le \frac{d\theta_i}{d\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} D_{i,j} \theta_j + \beta \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta_i} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y_i = \mathcal{G}_i \left\{ Le \frac{d\theta_{N+1}}{d\tau} - \sum_{j=1}^{N+1} D_{N+1,j} \theta_j + \beta \phi^2 \exp \left[-\gamma \left(\frac{1}{\theta_{N+1}} - \frac{T_b}{T_{ref}} \right) \right] y_{N+1} \right\} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{A.43})$$

onde

$$D_{i,j} = 4u_i B_{i,j} + 6A_{i,j} \quad (\text{A.44})$$

Aplicando-se a aproximação polinomial nas condições de contorno em $u=1$, obtém-se:

$$\sum_{j=1}^{N+1} \left(\frac{2}{Bi_M} A_{N+1,j} + \delta_{N+1,j} \right) y_j = 1 \quad (\text{A.45})$$

$$\sum_{j=1}^{N+1} \left(\frac{2}{Bi_E} A_{N+1,j} + \delta_{N+1,j} \right) \theta_j = 1 \quad (\text{A.46})$$

O sistema resultante composto por $2N$ equações diferenciais de primeira ordem e 2 equações algébricas, foi integrado numericamente com o auxílio do pacote de integração DDASSL ^[5], com implementação realizada em linguagem FORTRAN. Os parâmetros necessários para as simulações foram retirados de MERQUIOR *et al.* ^[6].

A.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C.; *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*, Rio de Janeiro, e-papers, 2001.
- [2] VILLADSEN, J.; MICHELSEN, M. L.; *Solution of Differential Equation Model by Polynomial Approximation*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice-Hall, 1978.
- [3] RICE, R. G.; DO, D. D.; *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*, New York, John Wiley & Sons, 1995.
- [4] BISCAIA JR, E. C.; SILVA, F. M.; 2002, "Implementação de Métodos dos Resíduos Ponderados por Quadraturas Gaussianas", *XIX Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional (CNMAC)*, v. 1, n. 1, p. 59-59.
- [5] PETZOLD, L. R.; 1982, *A Description of DASSL: A Differential Algebraic System Solver*, Sandia National Laboratory, Report # SAND82-8637.
- [6] MERQUIOR, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; 2003, "Modeling of Particle Fragmentation in Heterogeneous Olefin Polymerization Reactions", *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 133-154.

APÊNDICE B

PROGRAMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

B.1. SOFTWARE PARA AQUISIÇÃO DE DADOS DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO – ADPOL

O ADPol é um software desenvolvido especificamente para aquisição de dados durante as polimerizações de olefinas. A versão atual do ADPol 2.0 possibilita a aquisição da temperatura, da vazão de alimentação de gás e da pressão em três diferentes sistemas de polimerização de olefinas. O programa ADPol 2.0 foi desenvolvido no Programa de Engenharia Química da COPPE/URFJ, com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Projeto 472068/2003-2, usando Visual Fortran[®] como linguagem de programação.

Para utilização do programa é necessária a utilização de uma placa de aquisição de dados que forneça canais de entrada e/ou saída com sinais analógicos padrão (como por exemplo, sinais do tipo -5/+5Vcc ou 0/5Vcc ou 0/10Vcc ou 4-20mA). O programa Adpol pode ser instalado num computador do tipo PC que apresente as seguintes configurações mínimas: sistema operacional Windows[®] 98, sendo dotado de um processador Pentium MMX[®] 233MHz.

A Figura B.1 mostra a tela inicial do programa ao ser executado (arquivo AdpolV02.exe). O usuário tem duas opções de navegação entre as janelas do programa Adpol. O usuário pode utilizar o menu principal, onde encontrará as seguintes opções:

1. Arquivo
2. Configurações
3. Aquisição de Dados
4. Saída de Dados
5. Ajuda



Figura B.1 – Programa ADPol versão 2.0







O programa apresenta ainda como uma segunda opção uma barra de atalhos, como apresentado na Figura B.2. As opções do menu principal podem ser ativadas através da Barra de Atalhos.



Figura B.2 – Barra de Atalhos

A Tabela B.1 mostra como cada item da Barra de Atalhos está associado ao menu principal.

Tabela B.1 – Descrição dos Itens da Barra de Tarefas

Barra de Atalhos	Função	Item da Barra de Tarefas
	Fechar o programa	Subitem “Sair” do menu “Arquivo”
	Configurações	Configurações
	Aquisição de Dados	Aquisição de Dados
	Carregar arquivos e dados	Subitem “Arquivo de Dados” do menu “Saída de Dados”
	Visualização de gráficos	Subitem “Visualizar Gráfico” do menu “Saída de Dados”
	Informações sobre o programa	Ajuda

A Figura B.3 mostra a tela de configuração de dados. Esta tela pode ser acionada através do botão “Configurações” da barra de tarefas. O usuário tem a opção de escolher qual unidade experimental vai realizar a aquisição de dados. Além disso, pode especificar parâmetros como canais de aquisição, gás de processo que alimenta o reator, nome do arquivo de saída de dados e o tempo de amostragem de cada variável monitorada.

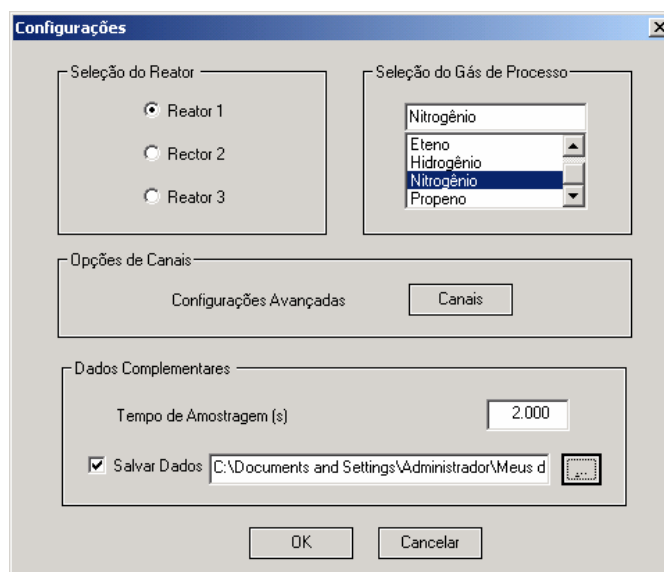


Figura B.3 – Programa ADPol versão 2.0

Durante uma polimerização é possível monitorar e armazenar os dados de temperatura e pressão do meio reacional, a vazão mássica e o fluxo percentual de gás a cada tempo de amostragem, e contabilizar o quanto de gás foi alimentado ao reator, como mostra a Figura B.4. Para ter acesso à janela, é preciso primeiramente configurar o problema de aquisição, como mostrado na Figura B.3. A janela de aquisição pode ser acionada através do botão “Aquisição de Dados” da barra de tarefas, como mostra a Figura B.1.

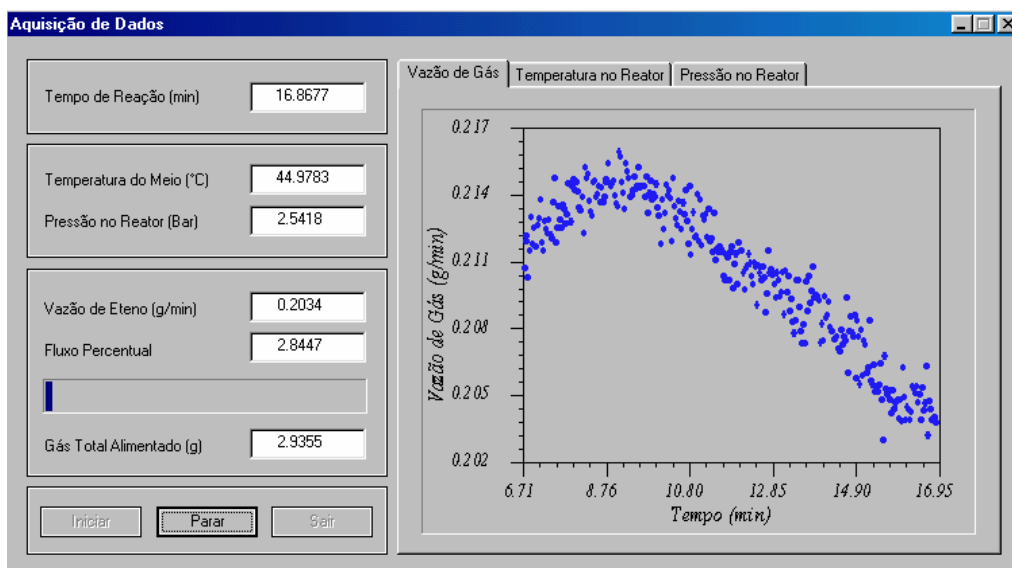


Figura B.4 – Janela de aquisição de dados

Ao final da polimerização, o usuário pode visualizar todos os dados que foram adquiridos durante a reação numa janela do próprio programa. A Figura B.5 mostra a janela na qual o arquivo de saída de dados pode ser carregado. Para acionar esta janela, é necessário selecionar o botão “Saída de Dados” da barra de tarefas, como mostrado na Figura B.1.

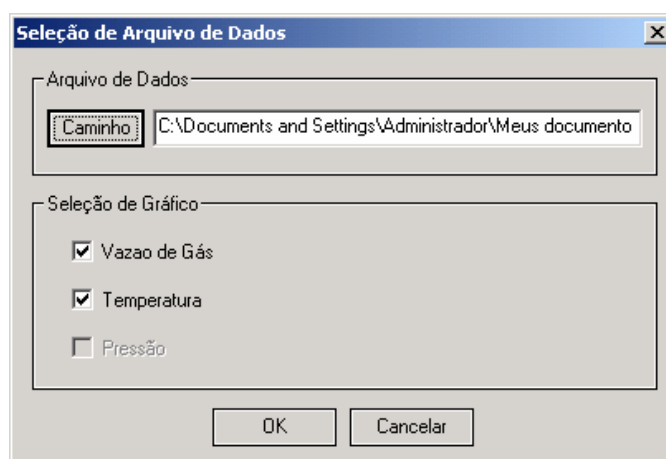


Figura B.5 – Janela de seleção do arquivo de saída de dados

Após a seleção do arquivo de saída de dados, os perfis completos de temperatura, pressão e vazão de gás poderão ser visualizados. A Figura B.6 mostra a janela de visualização de dados. Ainda nesta janela existe a possibilidade de configurar e salvar os gráficos. Essa janela pode ser acionada selecionando-se o botão “OK” da janela de aquisição de dados mostrada na Figura B.5.

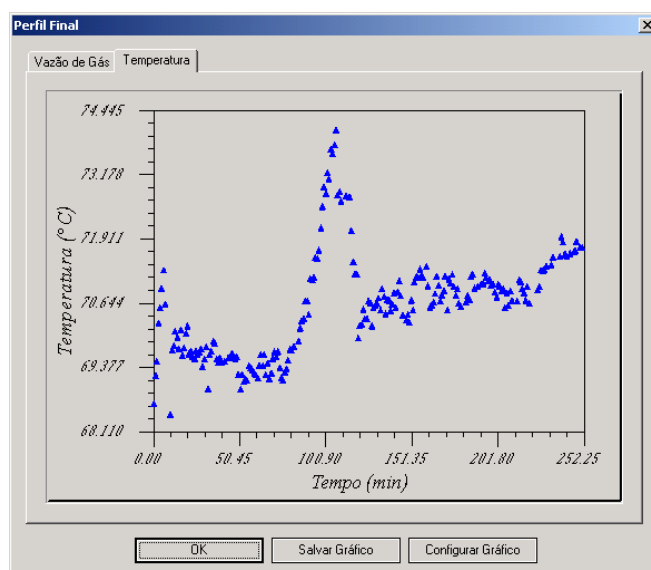


Figura B.6 – Visualização dos perfis obtidos na polimeização

A Figura B.7 mostra a janela que é utilizada na configuração dos gráficos. É possível definir os limites superiores e inferiores dos eixos do gráfico e colocar grades no gráfico. Além disso, o usuário pode especificar o tipo, a cor e o tamanho do símbolo nos gráficos com ou sem preenchimento.

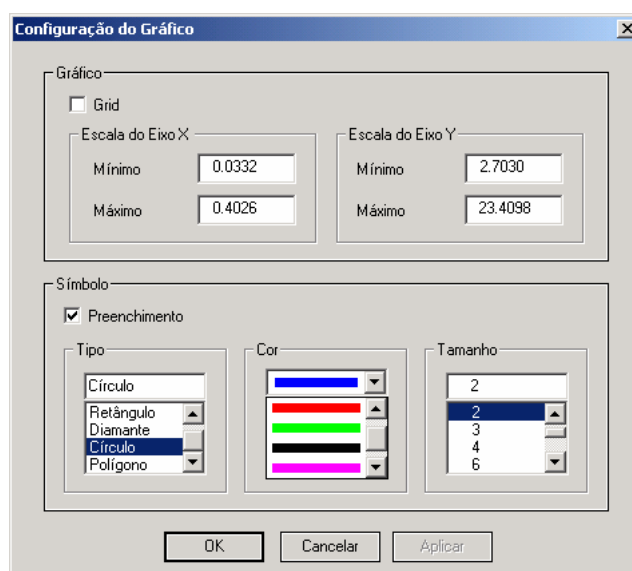


Figura B.7 – Configuração dos gráficos

A Figura B.8 mostra um gráfico de temperatura construído e salvo com o ADPol. Cabe salientar que este tipo de gráfico é compatível com qualquer editor de texto, podendo ser inserido em qualquer documento sem perda de qualidade. Para ter

acesso a essa janela, o usuário deve acionar o botão “Configurar Gráfico” da janela mostrada na Figura B.6.

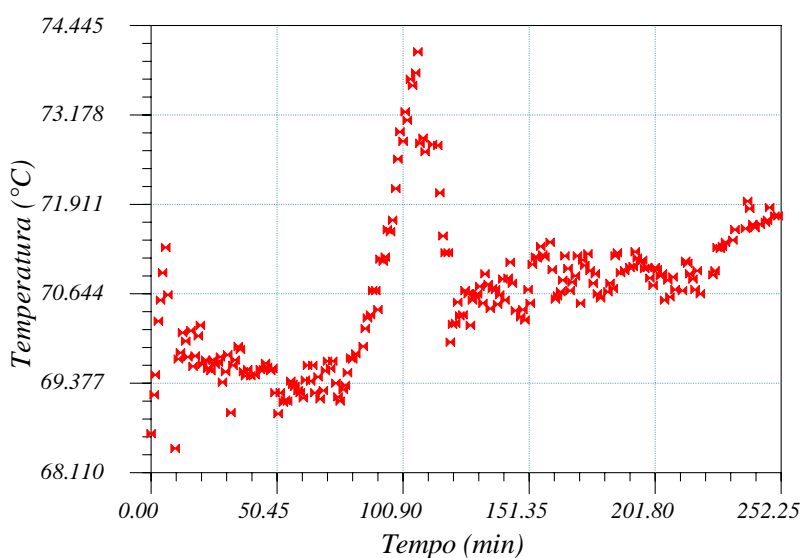


Figura B.8 – Ilustração do gráfico salvo com o ADPol

A Figura B.9 mostra informações sobre o programa, como por exemplo os seus desenvolvedores e órgãos fomentadores. O usuário tem acesso a esta janela através do botão “Ajuda” da barra de tarefas da Figura B.1. O gráfico é salvo como arquivo de imagem no tipo meta arquivo avançado (este tipo de formato é extremamente conveniente do ponto de vista de estocagem das informações, pois ocupa um espaço significativamente reduzido em memória ou em disco) inteiramente compatível com as diversas versões do sistema operacional Windows.

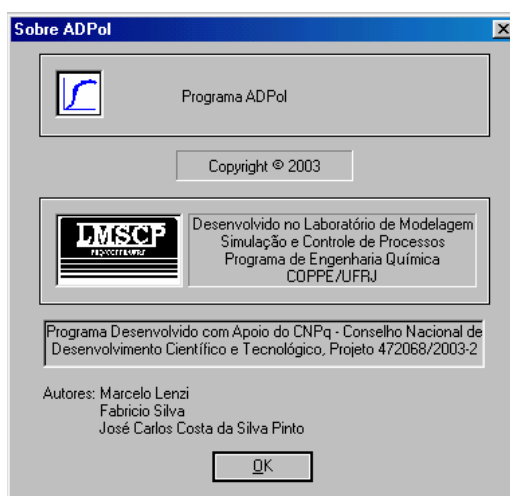


Figura B.9 – Informações sobre o ADPol

APÊNDICE C

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

C.1. TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Silva, F. M; Melo, P. A.; Nele, M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C., Liquid Pool Copolymerization of Propylene / 1-Butene with a MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 291, p. 540-551, 2006.

Silva, F. M; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Gas-Phase Copolymerization of Propylene / 1-Butene Using a MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalyst System, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2006. (Selecionado no ENPROMER 2005 para edição especial do BJChE)

Silva, F. M; Broyer, J. P.; Novat, C.; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Investigation of Catalyst Fragmentation in Gas-Phase Olefin Polymerisation: A Novel Short Stop Reactor, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 26, n. 23, p. 1846-1853, 2005.

Silva, F. M; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Synthesis of Propylene/1-Butene Copolymers with Ziegler-Natta Catalyst in Gas-Phase Copolymerizations, 1. Kinetics and Macromolecular Properties, *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 206, n. 23, p. 2333-2341, 2005.

Silva, F. M; Santos, R. T. P.; Nele, M.; Crossetti, G. L.; Melo, P. A.; Lima, E. L.; Pinto, J. C., Bulk Copolymerization of Propylene/1-Butene Using a High-Activity Ziegler-Natta Catalyst, *Dechema Monographs*, v. 138, p. 267-273, 2004.

C.2. TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

Silva, F. M; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Gas Phase Copolymerization of Propylene / 1-Butene using a $TiCl_4/MgCl_2$ Catalyst System, In: *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, v. 1, p. 1-10, 2005.

Silva, F. M; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Gas-Phase Copolymerization of Propylene / 1-Butene with Ziegler-Natta Catalyst, In: *3rd European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins*, v. 1, p. 231-234, 2005.

Silva, F. M; Broyer, J. P.; Novat, C.; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F. Investigation of Catalyst Fragmentation in Olefin Gas-Phase Polymerization Using a Short Stop Reactor, In: *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*, v. 1, p. 604-606, 2005.

Silva, F. M; Broyer, J. P.; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Short Stop Reactor: A New Tool for Investigation of Olefin Gas-Phase Polymerization, In: *3rd European Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins*, v. 1, p. 170-173, 2005.

Silva, F. M; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; McKenna, T. F., Synthesis of Propylene/1-Butene Copolymers in Gas-Phase Process with $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalyst, In: *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*, v. 1, p. 573-575, 2005.

Silva, F. M; Santos, R. T. P.; Nele, M.; Crossetti, G. L.; Melo, P. A.; Lima, E. L.; Pinto, J. C., Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno em Processo em Massa Usando Catalisador Ziegler-Natta Heterogêneo, In: *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 2004.

C.3. REGISTRO

SILVA, F. M.; LENZI, M. K.; PINTO, J. C.; 2006, ADPol versão 2.0, Software para Aquisição de Dados de Reações de Polimerização, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.