



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 - Trabalho de Diplomação

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES PARA A
POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Tiago Moreno Volkmer

3384/99-0

Professor Orientador:
Maria Madalena de Camargo Forte
João Henrique Z. dos Santos

Porto Alegre, 15 de Janeiro de 2004

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra Madalena Camargo Forte pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. João Henrique Z. dos Santos pela coorientação, apoio e dedicação fundamental para a realização deste trabalho.

À Fernanda O.V. da Cunha pela grande ajuda e coorientação.

À BRASKEM S.A pelo fornecimento dos adutos utilizados neste trabalho.

Aos amigos do Laboratório K-106, do Instituto de Química da UFRGS, Maria Angélica Gollmann, Daniela Bianchini, Paula Nunes, Fernando Silveira, Rafael Ramos, Adriana Nicolini, Adriane Simanke, Fernanda Nunes, Luciano Forgianini, Marlise Lemos e Paula Greco, pela grande amizade.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos da Escola de Engenharia da UFRGS.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS.....	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. CATALISADOR ZIEGLER-NATTA.....	4
3.1.1 <i>Evolução dos catalisadores Ziegler-Natta</i>	5
3.2. CATALISADOR METALOCÊNICO.....	7
3.2.1 <i>Catalisadores metallocênicos suportados</i>	9
3.2.2 <i>Tricloro Ciclopentadienil Titânio (CpTiCl₃)</i>	10
3.3. MISTURA DE CATALISADORES.....	10
3.4. CLORETO DE MAGNÉSIO ATIVADO QUIMICAMENTE.....	12
3.5. PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO.....	13
3.5.1 <i>Polimerização em massa (Slurry)</i>	13
3.5.2 <i>Polimerização em solução</i>	14
3.5.3 <i>Polimerização em suspensão</i>	15
3.5.4 <i>Polimerização em fase gasosa</i>	16
3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	16
3.6.1 <i>Retrospalhamento de Rutherford (RBS)</i>	16
3.6.2 <i>Espectroscopia RAMAN</i>	17
3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	18
3.7.1 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	18
3.7.2 <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	18
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	19
4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS.....	19
4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	19
4.2.1 <i>Desalcoação do Aduto</i>	19
4.2.2 <i>Imobilização do Catalisador</i>	20
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	21
4.3.1 <i>Retrospalhamento de Rutherford (RBS)</i>	21
4.3.2 <i>Espectroscopia RAMAN</i>	22
4.3.3 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	22
4.4. POLIMERIZAÇÕES.....	23
4.4.1 <i>Procedimento padrão</i>	24
4.4.2 <i>Polimerização padrão</i>	24
4.5.1 <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	25
4.5.2 <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 <i>DESALCOAÇÃO QUÍMICA DO ADUTO E TEOR DE ETANOL RESIDUAL NO SUPORTE DESALCOLADO</i> ...	28
5.2 <i>EFEITO DA TEMPERATURA E DO SOLVENTE UTILIZADO NA PREPARAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO SOBRE O RENDIMENTO DAS HOMOPOLIMERIZAÇÕES DE ETILENO</i>	31
5.3 <i>ESTUDO DO AGENTE DE DESALCOAÇÃO SOBRE O TEOR DE ETANOL ELIMINADO DO SUPORTE E SOBRE RENDIMENTO NA HOMOPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO</i>	33

5.4 ESTUDO DO TEMPO DE REAÇÃO SOBRE O TEOR DE ETANOL ELIMINADO DO SUPORTE E SOBRE RENDIMENTO DAS HOMOPOLIMERIZAÇÕES DE ETILENO	34
5.5 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	36
5.5.1 <i>Espectroscopia RAMAN</i>	36
5.5.2 <i>Retrosalhamento de Rutherford (RBS)</i>	39
5.6 CONTROLE DA MORFOLOGIA	40
6. CONCLUSÕES.....	41
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1. Estrutura genérica de um composto de metalloceno, onde M é um metal de transição que pode ser Hf, Ti ou Zr; L é a ponte que pode ser Si ou C; R é um ligante que pode ser Cl ou CH₃. O anel ciclopentadienil pode ser substituído ou não.

Figura 3.2. Estrutura do complexo metallocênico CpTiCl₃.

Figura 4.1. Esquema do reator utilizado para a preparação dos catalisadores mistos Ziegler-Natta/ Metalloceno

Figura 4.2. Espectro de RBS do catalisador CpTiCl₃ suportado sobre MgCl₂.nEtOH

Figura 4.3. Análise de TGA mostrando a eliminação de etanol do suporte

Figura 4.4. Representação esquemática do sistema para polimerização (A = Banho termostático; B = Rator de vidro encamisado; C = Válvula de descarga)

Figura 4.5. Amostra de DSC do polímero obtido com o catalisador CAT 02

Figura 5. 1. Tipos de centros ativos presentes no catalisador Ziegler-Natta. a) centro proposto para o composto CpTiCl₃ suportado em MgCl₂, b) centro iso-específicos e c) centro não específico

Figura 5.2. Variação do teor de etanol eliminado com a razão molar TiCl₄/OH e TEA/OH.

Figura 5.3. Rendimento (gpol/gcat.h) X Temperatura (°C) dos catalisadores cujos suportes foram preparados em Tolueno e Hexano

Figura 5.4. Atividade(gpol/gcat.h) X Tempo de desalcoolação (min)

Figura 5.5. Espectro de RAMAN do suporte.

Figura 5.6. Espectros obtidos por RAMAN na região de 100 a 700 cm^{-1}

Figura 5.7. Espectro RAMAN do Aduto, catalisador e Suporte na região do EtOH.

Figura 5.8. Fotomicrografia do aduto e do catalisador no Microscópio Ótico com aumento de 100X.

Figura 5.9. Fotografia do polímero no Microscópio Ótico com aumento de 100X.

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Suportes preparados com aduto ($\text{MgCl}_2 \cdot 3,8\text{EtOH}$) e TiCl_4 .

Tabela 5.2. Rendimento e atividade catalítica na homopolimerização de etileno com catalisadores preparados com CpTiCl_3 .

Tabela 5.3 Estudo da variação da temperatura e do solvente na desalcoolação do aduto ($\text{TiCl}_4/\text{EtOH} = 1$) EtOH 3,81%.

Tabela 5.4 Rendimento da homopolimerização de etileno com catalisadores preparados.

Tabela 5.5 Peso molecular e polidispersão dos polietilenos obtidos.

Tabela 5.6 Estudo do agente de desalcoolação do aduto ($\text{TiCl}_4/\text{EtOH} = 1$)

Tabela 5.7 Rendimento da homopolimerização de etileno com catalisadores preparados.

Tabela 5.8 Estudo da variação do tempo na desalcoolação do aduto.

Tabela 5.9 Comparação da posição do pico encontrado no espectro com os resultados encontrados na literatura^[22,35-37].

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al – alumínio

CH₃ – metila

Cl – Cloro

Cp – ciclopentadienil

CpTiCl₃ – tricloro ciclopentadienil titânio

CSTR – Reator de agitação contínua

DI – Doador interno de elétrons

DIBP – ftalato de diisobutila

DPM – distribuição de peso molecular

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

EtOH – etanol

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

Hf – háfnio

MAO - metilaluminoxano

Met – metaloceno

Mg – magnésio

MgCl₂ – cloreto de magnésio

Mn – peso molecular médio numeral

Mw – peso molecular médio ponderal

Mw/Mn - polidispersão

PEAD – polietileno de alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

PELBD – polietileno linear de baixa densidade

Si – Silício

Tc – Temperatura de cristalização

Tm – Temperatura de fusão

TEA – trietil alumínio

TEA/OH - razão molar trietil alumínio por etanol

TGA – Análise Termogravimétrica

Ti – titânio

TIBA – trisobutilalumínio

TiCl₄ – tetracloreto de titânio

TiCl₄/EtOH – razão molar tetracloreto de titânio por etanol

TMA - trimetilalumínio

Xc – teor de cristalinidade

ZN – Ziegler-Natta

Zr - Zircônio

RESUMO

Neste trabalho foram preparados catalisadores metallocênicos suportado em aduto de $MgCl_2$ ($MgCl_2 \cdot nEtOH$) com morfologia controlada. Foi utilizado $TiCl_4$ como agente de desalcoolação e $CpTiCl_3$ como precursor metallocênico. Os catalisadores foram testados em polimerização de etileno. O catalisador mais ativo foi o preparado com o suporte desalcoolido com razão $TiCl_4/EtOH = 1$, decrescendo para a razão igual a 1,3. O polímero com maior peso molecular foi o obtido com o catalisador preparado com o mesmo suporte, sendo que a sua polidispersão diminuiu com o aumento da razão $TiCl_4/EtOH$. Para os catalisadores preparados em hexano a sua atividade diminuiu com o aumento da temperatura de preparação do catalisador, enquanto o peso molecular do polímero aumentou. Comportamento inverso foi verificado para os preparados em tolueno. A polidispersão do polímero não variou significativamente.

ABSTRACT

Metallocene supported catalysts were prepared using $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$ adducts as the support. TiCl_4 was employed in order to remove the alcohol from the support and CpTiCl_3 was used as the metallocene compound. The catalysts were tested in ethylene polymerization. The most active catalyst was that one prepared with the support dealcoholated with molar ratio $\text{TiCl}_4/\text{EtOH} = 1$. The polymer with higher molecular weight was that one obtained with this catalyst. Was observed a decrease on the catalyst activity and a increase on the polymer molecular weight with the increase of the temperature catalyst preparation when the solvent was n-hexane. For the catalyst preparation in toluene these results were the opposite.

1. INTRODUÇÃO

As poliolefinas são importantes produtos comerciais, pois apresentam diversas aplicações em embalagens, filmes, cabos e em plásticos de engenharia. Aproximadamente 50 milhões de toneladas desses polímeros são produzidas anualmente em todo o mundo, o que representa 47% da produção total de plásticos. Por esse motivo, investe-se cada vez mais em pesquisas buscando desenvolver novos sistemas catalíticos, pois estes são muito importantes, não apenas no controle das principais propriedades dos polímeros, como também nos aspectos econômicos dos processos de polimerização.

O desenvolvimento de sistemas catalíticos metallocênicos/MAO para a polimerização de olefinas além de permitir o desenvolvimento de poli(alfa-olefinas) com estereorregularidade de cadeia variada tem grande potencial de aplicação a nível industrial. Ao contrário dos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, os catalisadores metallocênicos pode ser obtidos com diferentes estruturas químicas o que permite se correlacionar a mesma com a microestrutura dos polímeros formados, sendo esses sistemas extremamente versáteis e capazes de produzir polímeros com propriedades controladas^[1,2,3,4]. A geometria e a estereorrigidez do precursor catalítico definem a estereosseletividade dos metallocenos na polimerização. Por exemplo, o complexo *rac*-[etenil{1,2-bis(η^5 -indenil)}]diclorotânio (IV), com simetria C_2 , produz polipropileno isotático. No entanto, o seu isômero *meso* (simetria C_1) produz, nas mesmas condições de polimerização, polipropileno atático^[5,6]. Assim, a estrutura da cadeia polimérica pode ser definida pela escolha do catalisador metallocênico e das condições reacionais de polimerização. Os catalisadores metallocênicos na forma homogênea não são adequados para a produção de poliolefinas em escala industrial, pois os processos em fase gasosa e em massa, utilizados na maioria das plantas industriais de última geração, requerem catalisadores heterogêneos. Atualmente, esses processos utilizam catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos.^[7,8] Uma maneira de se adequar os catalisadores metallocênicos aos

processos de última geração é fazer a sua imobilização em suportes inorgânicos tais como sílica,^[9,10] alumina, cloreto de magnésio^[2,11,12] ou outros compostos inorgânicos ou poliméricos. Com a imobilização, espera-se adequar esses catalisadores aos processos, diminuir a desativação bimolecular e obter sítios catalíticos mais estáveis. Sendo assim, neste trabalho foram preparados catalisadores metalocênicos suportados em adutos de $MgCl_2$ ($MgCl_2 \cdot nEtOH$) com morfologia controlada testados em polimerização de etileno.

2. OBJETIVOS

Obtenção de catalisadores a base de metallocenos suportados em MgCl_2 esferoidal, utilizando TiCl_4 como agente de desalcoolação, para polimerização de etileno com morfologia controlada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Catalisador Ziegler-Natta

Na década de 50, o descobrimento dos catalisadores Ziegler-Natta por Karl Ziegler e Giulio Natta representou um grande avanço na área de poliolefinas e, a partir de então, estes passaram a ser utilizados na síntese de vários polímeros e copolímeros, na forma homogênea, heterogênea e coloidal. Os catalisadores Ziegler-Natta, de um modo geral, podem ser definidos como um complexo catalítico formado por um composto de metal de transição do grupo IV a VIII, e um alquil metal do grupo I a III, conhecido como cocatalisador. Entretanto, nem todas as combinações deste dois tipos de compostos são igualmente eficientes na polimerização de monômeros. Para o uso industrial são utilizados catalisadores Ziegler Natta à base de sais de titânio e compostos de alquilalumínio.^[13]

A nível industrial, as poliolefinas produzidas atualmente utilizam tecnologias baseadas na catálise Ziegler-Natta. Antes da utilização destes catalisadores, o polietileno era somente produzido comercialmente via radical livre em processos que requerem altas temperaturas e pressões. A consequência deste tipo de polimerização é que os polietilenos produzidos apresentam ramificações longas. Estas ramificações abaixam significativamente a densidade do polímero modificando suas propriedades reológicas e mecânicas. As resinas produzidas pelo processo radicalar são conhecidas como polietileno de baixa densidade (PEBD).

As inovações mais importantes introduzidas na manufatura de poliolefinas, com a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, foi a possibilidade de se produzir polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa

densidade (PELBD), através da copolimerização de etileno com alfa-olefinas, e principalmente polipropileno com taticidade definida ou isotático.

O polietileno de alta densidade possui poucas ou nenhuma ramificação na sua cadeia polimérica, isto é cerca de $1\text{CH}_3/1000\text{ C}$, o que lhe confere ótimas propriedades mecânicas como boa rigidez. Na obtenção de PELBD, a inserção de uma alfa-olefina na cadeia etilênica provoca uma desordem na cadeia linear e insere pequenas ramificações na cadeia principal, com conseqüente diminuição da sua simetria, o que causa um decréscimo na densidade, cristalinidade e rigidez deste material. Dependendo da quantidade e do tipo de alfa-olefina utilizada o polímero obtido apresenta propriedades diferenciadas possuindo diversas aplicações, entretanto de uma forma geral, é utilizado na produção de filmes, assim como o polietileno produzido via radical livre.

Alguns tipos de catalisadores Ziegler-Natta são estereoespecíficos, isto é durante a polimerização um tipo de inserção do monômero na cadeia em crescimento é favorecida e deste modo é possível se obter polímeros altamente estereorregulares ditos isotáticos ou sindiotáticos.^[13]

Atualmente, a maioria dos processos industriais para a produção de poliolefinas utilizam catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos. Os catalisadores Ziegler-Natta solúveis são raramente utilizados.

3.1.1 Evolução dos catalisadores Ziegler-Natta

No decorrer dos anos, os catalisadores Ziegler-Natta foram sofrendo várias alterações, sendo que atualmente aqueles heterogêneos, utilizados na polimerização de etileno, quer seja na produção de PEAD ou PELBD, ou na produção de polipropileno, são exclusivamente a base de tetracloreto de titânio (TiCl_4) suportado em cloreto de magnésio (MgCl_2). Estes catalisadores são

chamados de catalisadores Ziegler-Natta de 3^a ou 4^a geração. O catalisador Ziegler-Natta heterogêneo é tratado ou não com um doador de elétrons, normalmente ftalato de diisobutila (DIBP), durante a preparação do catalisador os quais são chamados de doadores de elétrons interno (DI), uma vez que aqueles doadores de elétrons utilizados durante a polimerização são chamados de externos.

O desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta foi ocasionado pela busca de um catalisador heterogêneo ideal que apresentasse alta atividade catalítica, alta estereoespecificidade, distribuição de centros ativos uniforme, capacidade de copolimerizar olefinas superiores, sensibilidade à temperatura e agentes de transferência para controle do peso molecular. Deveria também ser obtido em forma esferoidal com distribuição de tamanhos de partículas estreita, apresentar alta área específica, porosidade e controle da morfologia do polímero formado. [7]

Os catalisadores Ziegler-Natta ditos de 1^a geração são à base de $TiCl_3$ (γ - $TiCl_3$) e se caracterizam pela alta estereoespecificidade. Entretanto, como apenas 1% do titânio presente no catalisador é cataliticamente ativo, sendo que os demais servem apenas como suporte daqueles superficiais, estes catalisadores apresentavam baixa atividade catalítica na polimerização de olefinas, uma vez que esta é expressa em gPol por mol de Ti.

O desenvolvimento dos catalisadores suportados de segunda geração incluem compostos de titânio trivalentes não suportados, em diferentes formas cristalinas de $TiCl_3$ (α -, δ - $TiCl_3$) mais ativas, e produtos resultantes do tratamento de compostos de magnésio com compostos de metal de transição. Estes catalisadores possibilitaram uma grande simplificação nos processos de polimerização, principalmente no que diz respeito a purificação dos polímeros obtidos.

Na década de 60, foram desenvolvidos os catalisadores Ziegler-Natta suportados com alta atividade. Estes são formados basicamente por produtos de

reação entre o tetracloreto de titânio (TiCl_4) com compostos de magnésio. Dentre estes catalisadores os que apresentaram maior atividade eram aqueles formados por TiCl_4 e MgCl_2 .^[14,15] O MgCl_2 anidro com baixa cristalinidade quando utilizado como suporte permite que até 70% dos átomos de Ti nele suportados apresentem-se ativos para a polimerização.^[16] Esta geração de catalisadores Ziegler-Natta causou grande impacto na produção de poliolefinas com capacidade de produzir polipropileno altamente isotático. A introdução de doadores de elétrons interno durante a preparação do catalisador a base de MgCl_2 e de doadores de elétrons externo durante a polimerização permite a obtenção de polipropileno isotático com alto rendimento.^[19] O controle da morfologia dos catalisadores suportados em MgCl_2 levou à obtenção dos chamados catalisadores Ziegler-Natta de 4ª geração capazes de controlar a morfologia do polímero produzido.^[16,17]

Os catalisadores Ziegler-Natta de 4ª geração hoje são utilizados em processos de última geração na produção de polipropileno esferoidal, processo Spheripol (Basel) e na produção de PELBD de alto desempenho, processo Spherilene (Basel).

3.2. Catalisador Metalocênico

Nas últimas décadas, os sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas vêm sendo cada vez mais aprimorados, quer seja através da modificação dos catalisadores atuais ou pelo desenvolvimento de novos sistemas ativos. A partir de catalisadores à base de compostos metalocênicos cocatalisados com metilaluminoxana (MAO), foi desenvolvida uma nova família de catalisadores capazes de produzir polímeros com propriedades especiais e com alto rendimento. Nestes sistemas catalíticos ocorre principalmente a formação de um único tipo de centro ativo com esfera de coordenação definida.

O composto metalocênico é definido como sendo um complexo formado por um metal de transição do grupo IV, geralmente Ti e Zr, ligado a no mínimo um anel ciclopentadienil, conforme mostrado na Figura 3.1.

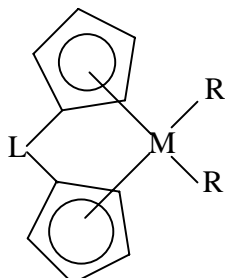


Figura 3. 1. Estrutura genérica de um composto de metalloceno, onde M é um metal de transição que pode ser Hf, Ti ou Zr; L é a ponte que pode ser Si ou C; R é um ligante que pode ser Cl ou CH₃. O anel ciclopentadienil pode ser substituído ou não.

Os catalisadores metallocênicos se caracterizam por apresentar alta atividade, entretanto a grande vantagem destes sistemas é a possibilidade de se controlar as propriedades dos polímeros através do controle da sua estrutura. Modificando-se o metal de transição, mas principalmente o ligante complexado ao centro metálico, é possível alterar-se a regio e a estereosseletividade do complexo metallocênico, e desta forma modificar a microestrutura do polímero formado. Além disso, através destes novos sistemas metallocênicos é possível produzir-se polímeros cuja obtenção com catalisadores Ziegler-Natta não é possível.^[18]

Os sistemas catalíticos metallocênicos são essencialmente homogêneos e a sua heterogenização representa um desafio a ser solucionado a nível industrial, uma vez que os processos de última geração utilizam catalisadores heterogêneos. Além disso, as poliolefinas produzidas por estes sistemas catalíticos, os quais apresentam um único tipo de centro ativo, possuem distribuição de pesos moleculares estreita, o que dificulta a processabilidade do polímero.^[19] Os catalisadores metallocênicos são capazes de produzir resinas etilênicas com propriedades diferenciadas, polietilenos lineares de baixa densidade, as quais

apresentam distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica, ao contrário das obtidas pela catálise Ziegler-Natta onde a incorporação do comonômero ocorre principalmente nas cadeias de baixo peso molecular.

3.2.1. Catalisadores metalocênicos suportados

Os catalisadores metalocênicos devido ao fato de serem sistemas solúveis não se adaptam aos processos industriais já existentes, e possuem ainda a desvantagem de utilizar como cocatalisador o metilaluminoxano, MAO, de custo elevado quando comparado aos cocatalisadores a base de alquilalumínio comuns. Nas últimas décadas intensificaram-se as pesquisas em torno de um catalisador metalocênico suportado que pudesse ser utilizado sem maiores ônus nas plantas industriais com catalisadores Ziegler-Natta à base de $TiCl_4$.

A utilização de catalisadores metalocênicos homogêneos em processos industriais requerem projeto de uma nova planta ou adaptação das existentes. Uma solução menos dispendiosa é suportar o catalisador metalocênico em um suporte inerte. Muitos estudos têm sido realizados afim de se obter um catalisador metalocênico suportado eficiente que não apresente perda significativa na atividade catalítica, no controle estereoquímico e na capacidade de produzir polímeros com distribuição de pesos moleculares e de composição química estreitas.

A heterogenização do complexo metalocênico pode interferir na estereoregularidade e no peso molecular do polímero formado. O catalisador suportado requer menores quantidades de alquilalumínio quando comparado aos sistemas solúveis e em alguns casos pode ocorrer reação de polimerização na ausência de aluminoxana.^[5]

Em catalisadores metalocênicos do tipo $XTiCl_3$ (como o $CpTiCl_3$, que foi utilizado neste trabalho), quando suportados sobre SiO_2 , a ativação dos centros ativos só ocorre na presença de MAO. Por outro lado, quando estes são suportados em Al_2O_3 a ativação dos centros ativos ocorre na presença de alquilalumínio comum. Entretanto, em ambos os casos a atividade catalítica do

sistema suportado é menor do que quando em solução. Quando o catalisador metallocênico é suportado em $MgCl_2$, este é ativado por uma combinação de alquilalumínios comuns.

3.2.2. Tricloro Ciclopentadienil Titânio ($CpTiCl_3$)

O complexo metallocênico $CpTiCl_3$ utilizado para a preparação do catalisador misto foi escolhido devido a semelhança estrutural com o tetracloreto de titânio ($TiCl_4$), conforme mostrado na figura 3.2.

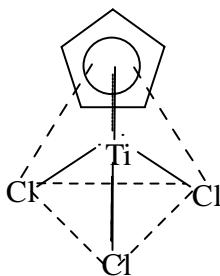


Figura 3.2. Estrutura do complexo metallocênico $CpTiCl_3$.

Na forma solúvel este catalisador é utilizado para a obtenção de poliestireno (PS) sindiotático utilizando-se como cocatalisador MAO. Os resultados obtidos com este complexo metallocênico representam um avanço na química de polimerização uma vez que o PS com alta estereorregularidade estrutural dificilmente é produzido com outros tipos de catalisadores.

Existem poucos trabalhos publicados sobre a utilização deste catalisador para a polimerização de etileno.^[20-22]

3.3. Mistura de catalisadores

Os catalisadores metallocênicos possuem algumas vantagens sobre os Ziegler-Natta como maior atividade, controle da régio e estereoseletividade na

inserção do monômero, modificando a microestrutura do polímero formado e produzindo polímeros que não são possíveis de se produzir com catalisadores Ziegler-Natta.

Pelo fato deles possuírem um único tipo de centro ativo a distribuição de peso molecular dos polímeros obtidos com catalisadores metallocênicos é bem estreita, o que prejudica a processabilidade do polímero. Tal problema não ocorre para os catalisadores Ziegler-Natta. Outra desvantagem dos catalisadores metallocênicos é que eles necessitam de uma grande quantidade de MAO como cocatalisador, que é um reagente caro. As plantas industriais para a produção de olefinas estão preparadas para sistemas heterogêneos, que é o caso dos catalisadores Ziegler-Natta. Neste caso torna-se muito difícil a utilização dos catalisadores metallocênicos homogêneos.

Por esses motivos esse trabalho visa a obtenção de um catalisador misto Ziegler-Natta/metalloceno com as melhores características de cada tipo de catalisador.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos onde os catalisadores foram fixados juntos em suportes de $MgCl_2$ e bissuportes como $MgCl_2$ e SiO_2 .^[32,43] Lee e colaboradores^[19] prepararam catalisadores a base de $TiCl_4$ e Cp_2TiCl_2 em $MgCl_2$ na presença de um alquilalumínio. Os resultados mostraram que a quantidade de metóxi e metanol presentes no suporte são importantes para a fixação do composto catalítico e que o alquilalumínio mais adequado para o pré-tratamento da superfície do suporte é o triisobutilalumínio (TIBA). Com este catalisador foram obtidos PELBD com distribuição de pesos moleculares larga e polímeros com duas temperaturas de fusão. Em outro trabalho Lee e colaboradores^[23] utilizaram um bissuporte de $MgCl_2$ e SiO_2 em fase coloidal para suportar $TiCl_4$ e Cp_2TiCl_2 . O tratamento do suporte com TMA mostrou-se mais eficiente do que quando tratado com MAO. O polietileno formado apresentou duas temperaturas de fusão e distribuição de pesos moleculares bimodal, quando a polimerização foi realizada na presença de dois cocatalisadores TEA e MAO.

3.4. Cloreto de Magnésio Ativado Quimicamente

O cloreto de magnésio é o melhor suporte conhecido para a fixação de tetracloreto de titânio (TiCl_4). Os catalisadores Ziegler-Natta suportados sobre MgCl_2 ativo causaram grande impacto no desenvolvimento industrial de olefinas.

A etapa mais importante na preparação dos catalisadores suportados sobre MgCl_2 é a ativação do suporte, pois ela determina a obtenção de um catalisador com alta atividade e/ou estereoespecificidade. O processo consiste na transformação de MgCl_2 anidro em MgCl_2 amorfo, havendo perda da sua cristalinidade. Existem dois processos básicos para a ativação do suporte: a ativação química e a física.^[24-26]

A ativação física consiste na moagem do MgCl_2 , com obtenção de partículas de menor tamanho de partícula e cristalinidade. Durante a moagem é adicionado um doador de elétrons, como o benzoato de etila.

A ativação química permite controlar a forma e a distribuição de tamanho de partícula do catalisador e do polímero produzido. Esse processo consiste na complexação do MgCl_2 com um doador de elétrons, como álcoois ou éteres e a fusão e reprecipitação controlada, em meio não solvente ou por *spray drier*, com formação de adutos do tipo $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$.

Os adutos de MgCl_2 são preparados colocando-se o sal e o álcool em contato, a -5°C , em uma razão molar definida. A temperatura é gradualmente elevada até a fusão do aduto, que ocorre entre 110 e 130°C (O MgCl_2 anidro funde a 321°C). Então, o sistema é transferido para um balão contendo isoparafina a -40°C . O aduto obtido é lavado e seco.

Em catalisadores Ziegler-Natta, a presença do MgCl_2 causa um aumento considerável na velocidade de reação, bem como da concentração real de centros ativos de Ti durante a polimerização.

Um fato experimental que evidencia a fixação do TiCl_4 na estrutura da rede cristalina do MgCl_2 , nos catalisadores Ziegler-Natta, é que após a preparação do catalisador torna-se impossível remover o titânio do MgCl_2 , quer seja por lavagens com solvente à quente ou por destilação à vácuo.

Este trabalho utilizou adutos ativados quimicamente do tipo $MgCl_2 \cdot 3,8EtOH$, fornecidos pela BRASKEM S.A e foi avaliada a desalcoolação do aduto foi feita utilizando-se $TiCl_4$ como agente desalcoolador. Também foi estudada a desalcoolação do suporte com trietil alumínio (TEA) e trimetil alumínio (TMA).

3.5. Processos de Polimerização

Existem diversos tipos de processos ou tecnologias de polimerização de olefinas, baseadas nas técnicas de polimerização em massa, em solução, em suspensão ou em fase gasosa. Estas influenciam tanto a produtividade da reação como algumas propriedades dos polímeros produzidos. O método de polimerização é muito importante principalmente no que diz respeito à aplicabilidade do catalisador a nível industrial. A produção comercial de polietilenos, em sua grande maioria, tem sido feita através de processos de fase gasosa.

3.5.1. Polimerização em massa (*Slurry*)

O processo de polimerização em massa ou monômero líquido caracteriza-se pela sua simplicidade e dificuldade de controle da temperatura de polimerização. Neste, utiliza-se somente o monômero, o catalisador e se necessário um agente de transferência de cadeia para controle do peso molecular do polímero. Em reações muito exotérmicas o controle da temperatura torna-se difícil devido a dificuldade de transferência de calor neste tipo de processo.

O processo de polimerização em massa foi muito utilizado para se obter polietileno de baixa densidade através da polimerização via radical livre, antes da descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta. Para a produção de polipropileno isotático este tipo processo de polimerização tem sido preferencialmente utilizado, uma vez que o calor de reação liberado é inferior àquele na obtenção do polietileno, e não há remoção da fração atática como no caso do processo em

suspensão. Neste tipo de processo, o catalisador deve ser de alta atividade e estereoespecificidade.

3.5.2. Polimerização em solução

Nos processos de polimerização em solução, o catalisador e o polímero são solúveis no meio. Este processo é realizado geralmente em temperaturas acima da temperatura de fusão dos polímeros produzidos. Processos em solução são preferidos para a obtenção de polímeros com ramificações longas. Macromônômeros com insaturações vinílicas terminais são formados em temperaturas elevadas. Estes polímeros, em concentrações de aproximadamente 15% em massa de solvente, possuem mobilidade e coeficientes de difusão relativamente altos.

Os catalisadores possuem tempo de vida mais curto a altas temperaturas e portanto são utilizados tempos de residência curtos em reatores de tipo CSTR.

Atualmente existem dois processos industriais ou tecnologias em solução que utilizam catalisadores metalocênicos homogêneos para produção de polietileno, são estes o processo INSITE da Dow Chemical e o EXACT da Exxon. Estes processos permitem produzir-se poliolefinas com propriedades diferenciadas devido ao controle da incorporação de comonômero com formação de cadeias com ramificações longas, característico de catalisadores metalocênicos, capazes de copolimerizar etileno e alfa-olefinas superiores.

3.5.3. Polimerização em suspensão

A polimerização ocorre em suspensão quando o catalisador e o polímero formado não são solúveis no meio. Estas reações são realizadas em condições de temperatura mais amenas, ou seja abaixo da temperatura de fusão do polímero.

Na polimerização em suspensão, utilizando catalisadores metallocênicos solúveis, as moléculas de polímero são insolúveis no solvente ou diluente. Desta forma, existe a possibilidade da polimerização ocorrer em duas fases, na fase do solvente e na fase do polímero. Estudos realizados por Hamilec e Vela-Estrada^[27] em polimerizações de etileno com metalloceno e MAO em tolueno, em um reator de semi-batelada, mostraram que a polimerização ocorre com taxa de polimerização constante com produção de polímeros com distribuição de pesos moleculares estreita, o que sugere que não existe partição dos centros ativos entre as fases.

Na polimerização em suspensão utilizando catalisadores suportados, Ziegler-Natta ou metallocênicos, os centros ativos são encapsulados pelo polímero e a reação ocorre quase que exclusivamente na partícula do polímero

Processos em suspensão utilizando reatores em batelada são comumente utilizados em estudos de laboratório. Catalisadores metallocênicos suportados e catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos possuem um comportamento similar considerando o fenômeno macroscópico no reator, devido a não desorção dos sítios ativos do catalisador no reator.

3.5.4. Polimerização em fase gasosa

A polimerização em fase gasosa é o método mais simples para a produção de poliolefinas. O baixo consumo de energia e a não utilização de solvente, cujo separação do produto final é uma etapa comum nos processos em solução e suspensão, são as vantagens mais significativas deste processo.^[28]

Nas polimerizações em fase gasosa o catalisador heterogêneo é misturado ao monômero gasoso produzindo no reator um leito fluidizado. A temperatura utilizada varia de 70 a 105°C, a qual deve ser controlada para evitar aglomeração do polímero nas paredes do reator e não ultrapassar a temperatura de amolecimento do mesmo.

Os catalisadores metalocênicos, para que possam vir a ser utilizados em reatores de fase gasosa, devem ser suportados. O processo UNIPOL, em leito fluidizado da Union Carbide e o processo NOVOLLEN, da BASF, utilizam catalisadores metalocênicos suportados em sílica para produzir poliolefinas como polietileno, PELBD e polipropileno.^[29]

Neste trabalho as polimerizações foram do tipo *slurry*, pois além de ser o tipo mais utilizado comercialmente para catalisadores heterogêneos é o mais simples para a polimerização de olefinas em laboratório pelo fato de utilizar um solvente líquido e monômero gasoso ou líquido.

3.6. Caracterização dos catalisadores

3.6.1. Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Tal técnica é baseada na detecção de partículas α retroespalhadas por uma amostra, permite realizar a análise elementar quantitativa e determinar perfis de

concentração das diferentes espécies atômicas, presentes na superfície da amostra (camada de 20 a 30 nm), em função da profundidade^[30].

O princípio da técnica consiste em incidir um feixe monocromático de partículas α sobre a amostra e analisar a energia das partículas retroespalhadas após terem transferido momentum aos átomos alvo. Como esta transferência de momentum é inversamente proporcional à massa da partícula alvo, uma partícula espalhada na superfície por um átomo de Ti terá maior energia cinética que uma outra espalhada na superfície por um átomo de Mg. Assim, na região do espectro que corresponde a uma maior energia cinética das partículas detectadas, isto é, número de canal maior, vemos o sinal do Ti, seguido a energias mais baixas, pelos sinais do Mg e do Cl, a altura do sinal é proporcional à densidade da espécie atômica na amostra, sendo também função do quadrado do número atômico do alvo, dentre outros fatores^[31].

3.6.2. Espectroscopia RAMAN

A técnica espectroscopia RAMAN está baseada no fenômeno de espalhamento de luz, no qual a intensidade de um feixe de luz decresce bastante quando passa por um meio não absorvível. O efeito RAMAN pertence à classe de fenômenos de espalhamento molecular.^[32]

Fótons com energia $h\nu_0$ podem efetuar dois tipos de colisão com as moléculas de um meio. As colisões elásticas são chamadas de Rayleigh scattering e são as mais prováveis de ocorrerem. Nas colisões inelásticas as moléculas podem perder ou ganhar energia somente em quantias quantizadas. Radiação Stoke é quando a molécula ganha um quantum de energia vibracional ou rotacional pelo fóton incidente. Radiação Anti-stoke é quando a molécula perde um quantum de energia e ocorre com menos frequência do que o primeiro. Geralmente em espectroscopia Raman são medidas as radiações Stokes, por serem estas mais intensas.

3.7. Caracterização dos polímeros

3.7.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

No grupo de técnicas de análises térmicas a propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, com o auxílio de programa de temperatura controlada. O DSC é uma técnica na qual mede-se a energia requerida para manter a temperatura da amostra analisada igual a um material inerte de referência. A geometria da célula que contém as amostras e as posições dos termopares são tais que permitem converter diferenças de temperatura em fluxo de calor fornecido ou retirado da amostra que pode ser quantificado com auxílio da calibração.^[33]

3.7.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Na cromatografia de permeação em gel o polímero diluído elui através de colunas recheadas com resinas ou géis porosos. Estas resinas apresentam diferentes tamanhos de poros de modo que as moléculas menores penetram em um número maior de poros, permanecendo por mais tempo no interior da coluna. Por outro lado as moléculas maiores, excluídas da maioria dos poros, eluem mais rapidamente através da coluna. A técnica consiste em separar as frações de polímero com diferentes massas moleculares conforme o tempo de eluição pela coluna.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Procedimentos Gerais

O cloreto de magnésio esferoidal (aduto) e o metaloceno utilizados neste trabalho foram adquiridos respectivamente da BRASKEM S.A e Boulder Scientific Company. O aduto esferoidal foi tratado com TiCl_4 (Merck S.A) para a posterior fixação do metaloceno. Os cocatalisador triisobutilalumínio (TIBA), utilizado na síntese do catalisador, e o trimetilalumínio (TMA) e o metilaluminoxano (MAO), usados na polimerização, foram adquiridos da Akzo Nobel Chemicals Inc. e usados em solução em n-hexano com concentração 10% em peso de Alumínio. O n-hexano (Ipiranga Petroquímica S.A), utilizado na preparação dos suportes e dos catalisadores, foi seco através de um sistema de destilação, refluxado sob sódio metálico (Merck S.A) e destilado sob argônio (White Martins S.A), usando-se benzofenona (Vetec Química Fina) como indicador. O tolueno (Nuclear), que foi usado na polimerização passou pelo mesmo processo de secagem do n-hexano. O manuseio dos componentes catalíticos e os experimentos na preparação dos catalisadores e polimerizações foram realizados sob atmosfera de Argônio utilizando-se a técnica de Schlenk padrão.

4.2 Preparação dos Catalisadores

4.2.1 Desalcoolação do Aduto

Em um reator de vidro sinterizado equipado com agitador mecânico, conforme mostrado a Figura 4.1. foi colocado o aduto e aproximadamente 40 ml de hexano sobre agitação mecânica (~300 rpm). Com uma cânula grossa ou uma seringa foi adicionada uma solução de TiCl_4 10% em n-hexano. A reação foi deixada sob agitação por 1 hora. Em alguns casos, foi necessário utilizar temperatura, então o sistema foi colocado em um banho de óleo aquecido à temperatura desejada. Após uma hora a solução foi filtrada na capela e lavada 5

vezes com pequenas quantidades de n-hexano seco. Depois, o suporte foi seco na linha de vácuo e transferido para um schlenck pequeno.

4.2.2 Imobilização do Catalisador

Em um tubo Schlenk foram adicionados o catalisador metallocênico CpTiCl_3 (1mmol) e 10 ml de n-hexano. Em seguida, sob agitação magnética, foi adicionado lentamente na suspensão, 0,7 ml de TIBA 100% (2.8 mmol). A solução permaneceu sob agitação durante 2 horas à temperatura ambiente, até a obtenção de uma solução de coloração preta.

Esta solução foi então adicionada a uma suspensão do catalisador Ziegler-Natta (2 mmol de Ti) em n-hexano, no reator de vidro mostrado na Figura 4.1. A suspensão foi mantida a 300 rpm durante 1 hora. Após o sólido residual foi lavado 5 vezes com pequena quantidade de n-hexano e seco em leito fluidizado de nitrogênio e vácuo.

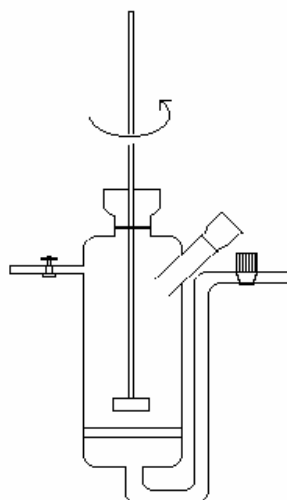


Figura 4.2. Esquema do reator utilizado para a preparação dos catalisadores mistos Ziegler-Natta/ Metaloceno

4.3. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores mistos foram analisados por uma série de técnicas para avaliar a eficiência da fixação do catalisador metalocênico no suporte do catalisador Ziegler-Natta. Utilizou-se técnicas de RBS, XRF, Espectroscopia RAMAN e TGA.

4.3.1. Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

As amostras medidas foram feitas sob a forma de pastilhas obtidas por compressão (cerca de 12Mpa). Os espectros foram obtidos impregnando o Implantador de Íons de 3000 kV (Instituto de Física, UFRGS), utilizando um feixe de partículas α de 2 MeV. O ângulo de incidência desse feixe sobre as pastilhas de catalisador foi de zero grau, em relação à normal à amostra. O ângulo de detecção foi de 165° em relação à direção de incidência do feixe.

Porém não foi possível determinar a quantidade de titânio em relação à de magnésio, pois as energias do alumínio e do magnésio são muito próximas (1111 e 1041 eV, respectivamente) não permitindo a distinção entre os dois saltos (Figura 4.2). O teor de titânio não pode ser medido em relação ao cloro por que este não pode servir de parâmetro, pois não apenas o cloreto de magnésio possui cloro em sua estrutura, mas também o cloreto de titânio e o metaloceno. No espectro de RBS, a ordenada representa a estatística de contagens e a abscissa o canal correspondente à energia de cada partícula α retroespalhada.

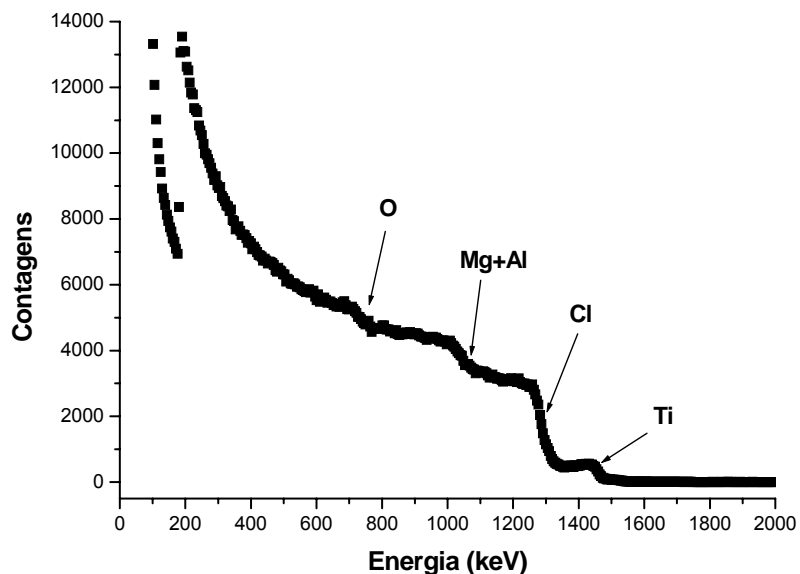


Figura 4.2. Espectro de RBS do catalisador CpTiCl_3 suportado sobre $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$

4.3.2. Espectroscopia RAMAN

As medidas realizadas em equipamento Bruker IFS-FT-IR/FRA-105 dotado de detector de Ge e acoplado a cabos fotoópticos a um microscópio Nion Optiphot II.

4.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica permite acompanhar as variações de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Estas variações ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como a perda de voláteis, decomposição ou vaporização.^[33]

As análises de TGA foram feitas no aparelho da TA instruments modelo Universal V1.7F, sob atmosfera de N_2 . As análises foram realizadas na

temperatura inicial de 30°C e final de 800°C com taxa de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

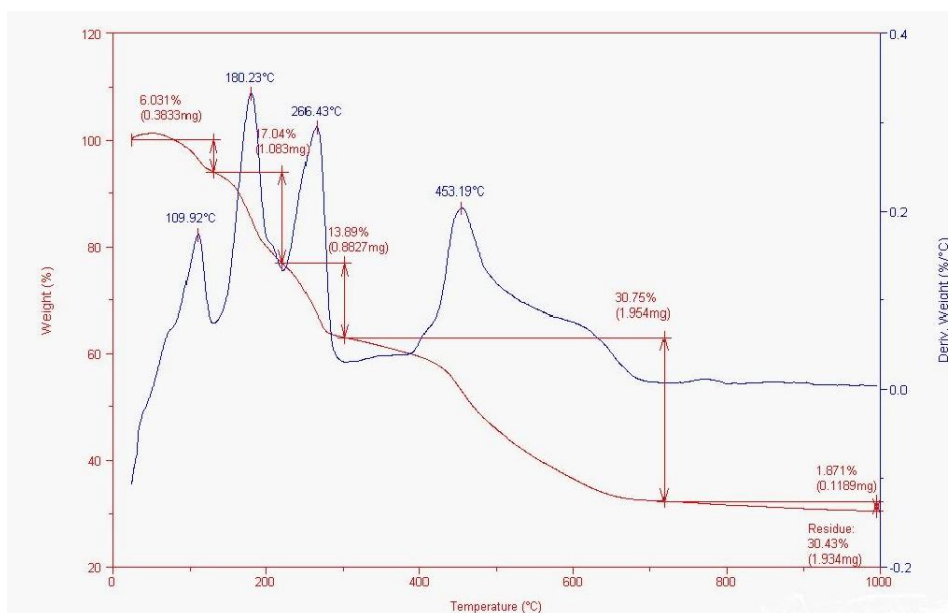


Figura 4.3. Análise de TGA mostrando a eliminação de etanol do suporte

4.4. Polimerizações

A Figura 4.4. mostra um esquema da aparelhagem de polimerização

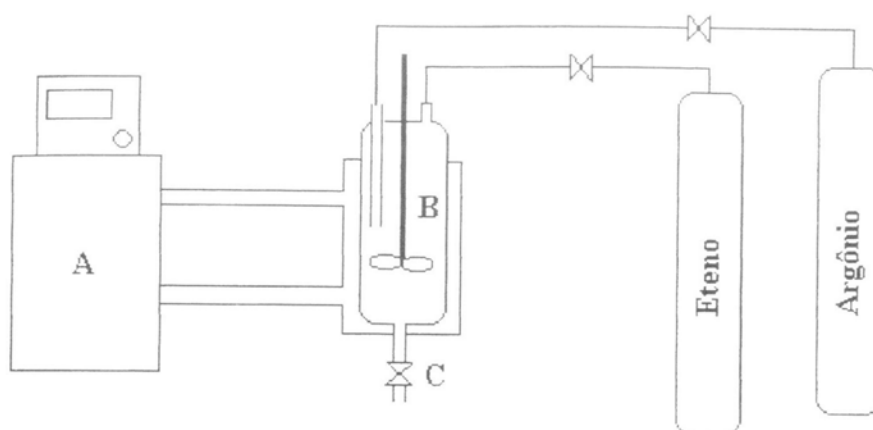


Figura 4.4. Representação esquemática do sistema para polimerização (A = Banho termostático; B = Reator de vidro encamisado; C = Válvula de descarga)

4.4.1. Procedimento padrão

No início de cada série de polimerizações o reator era tratado com 3 mL de trimetilalumínio (TMA) em 400 mL de hexano, durante 30 minutos. Após a retirada da solução de alquilalumínio, o reator era purgado por com fluxo de nitrogênio. O mesmo procedimento de purga foi realizado antes de cada reação de polimerização no decorrer dos experimentos.

4.4.2. Polimerização padrão

As reações de polimerizações foram feitas em reator de vidro de 500 mL equipado com agitação mecânica e controle de temperatura através de banho termostático. As reações de polimerização em massa utilizando etileno gasoso foram realizadas a 400 rpm, à temperatura de 60 °C e tempo de reação de 30 minutos.

No Schlenck pequeno pesar a quantidade de catalisador necessária para a reação (10^{-6} mol).

No reator foram adicionados 300 mL de tolueno, após foram adicionados 17 ml de metilaluminoxano (MAO). A atmosfera de argônio foi trocada por eteno efetuando-se uma purgando no reator com eteno. Foram, então, transferidos para o reator a quantidade de catalisador (10^{-6} mol) com auxílio de uma seringa. A agitação mecânica foi ligada e abriu-se a válvula de eteno até a pressão ficar igual a 0,5 atm.

Ao final da reação transferiu-se o conteúdo do reator para um copo becker com aproximadamente 200 ml de etanol acidificado. O polímero foi filtrado, lavando-o abundantemente com água deionizada para retirar o excesso de MAO, lavou-se por último com etanol. O polímero foi seco por dois dias e então a massa foi pesada.

4.5. Caracterização dos polímeros

Os polímeros foram caracterizados através de suas propriedades térmicas (DSC 1020-TA Instruments), peso molecular e DPM (GPC Waters S.A.) e morfologia.

4.5.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para análises de DSC, foi empregado um calorímetro diferencial modelo DSC2910 da TA Instruments, com unidade de controle TA 2100. As análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio de $50 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$. As amostras originais foram prensadas em uma prensa hidráulica à temperatura de 170°C , obtendo-se filmes com espessura de $40 \mu\text{m}$. Os filmes obtidos foram cortados, pesados e colocados em cápsulas de alumínio e prensados com tampas de alumínio para as análises. A calibração do aparelho foi feita com níquel.

O procedimento utilizado na determinação das curvas de fusão e de cristalização foi o seguinte: i) aquecimento prévio a 40°C para equilibrar o sistema; ii) aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 40 a 150°C , mantendo-se nesta temperatura por três minutos para a eliminação de toda a história térmica anterior; iii) resfriamento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até -50°C ; e iv) novo aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 150°C .

Os valores das temperaturas de fusão e de cristalização foram considerados, respectivamente, como os valores dos pontos mais afastados da linha de base (pontos de máximo ou de mínimo) das curvas de DSC. O valor da temperatura de fusão considerado foi aquele obtido na segunda corrida de aquecimento (T_{m2}).

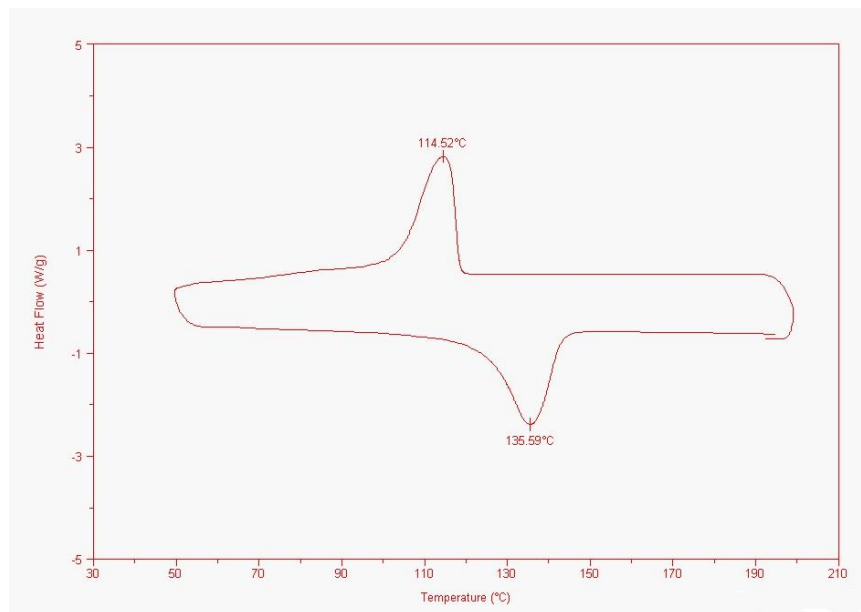


Figura 4.5. Amostra de DSC do polímero obtido com o catalisador CAT 02

4.5.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises por cromatografia de permeação em gel foram efetuadas em um equipamento Waters, modelo 150 CV plus, equipado com detector de índice de refração e três colunas. As amostras foram dissolvidas em 1,3,5-triclorobenzeno (TCB), aditivado com 0,05% do antioxidante 2,6-di-t-butil-4-metil fenol (BHT). As análises foram feitas a 140 °C e os valores de pesos moleculares foram determinados utilizando-se uma curva de calibração universal obtida com padrões de poliestireno, polipropileno e polietileno.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho buscou-se introduzir uma nova espécie catalítica à base de titânio com um catalisador heterogêneo Ziegler-Natta contendo substituintes diferentes de cloro, por exemplo o CpTiCl_3 , a qual poderia, portanto, modificar a química do catalisador, resultando num catalisador misto Ziegler-Natta/Metaloceno.

O complexo metalocênico CpTiCl_3 utilizado para a preparação do catalisador misto foi escolhido devido a semelhança estrutural com o tetracloreto de titânio (TiCl_4), mostrado anteriormente na figura 3.2.

Para avaliar a fixação do catalisador metalocênico no catalisador Ziegler-Natta, os catalisadores mistos foram avaliados por RBS, RAMAN e TGA cujos os resultados são apresentados e discutidos a seguir.

Este trabalho consistiu em determinar a melhor condição de preparação de catalisadores mistos Ziegler Natta/Metalocenos suportados em cloreto de magnésio ativado quimicamente, ou seja adutos de $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$. Todos os adutos utilizados neste trabalho continham inicialmente 3,8 mols de etanol.

Baseando-se em trabalhos anteriores^[1] verificou-se a necessidade de um tratamento prévio no aduto para a remoção de parte do etanol, a fim de permitir a posterior imobilização do CpTiCl_3 no suporte, criando-se pontos de fixação para o metaloceno.

A fixação do composto metalocênico no aduto quimicamente ativado de partida foi executado solubilizando-se o composto metalocênico sólido em hexano, pelo tratamento deste com uma solução de TIBA na proporção molar de Al/Ti igual a 2,8^[32]. No tratamento do catalisador metalocênico com o TIBA, ocorre a alquilação deste, com a formação do composto $\text{CpTi}(\text{iBu})\text{Cl}_2$, o qual passa a ser solúvel no meio. Com relação aos resultados das análises dos catalisadores propomos que a fixação do composto $\text{CpTi}(\text{iBu})\text{Cl}_2$, contendo um ligante de iBu

introduzido no composto metalocênico durante a preparação do catalisador, se fixa no suporte de $MgCl_2$ como mostrado no Figura 5.1a), comparativamente aquelas propostas para o $TiCl_4$ (Figura 5.1. b) e c)).

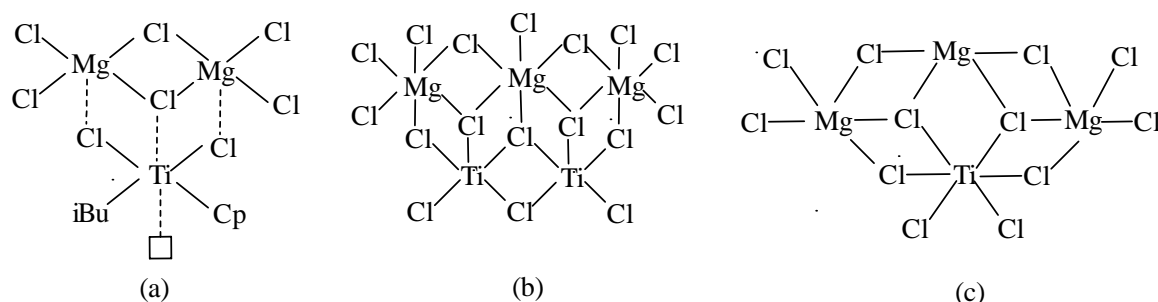


Figura 5. 2. Tipos de centros ativos presentes no catalisador Ziegler-Natta. a) centro proposto para o composto $CpTiCl_3$ suportado em $MgCl_2$, b) centro iso-específicos e c) centro não específico^[34].

Os catalisadores mistos foram testados cataliticamente em homopolimerizações de etileno.

5.1 Desalcoação química do aduto e teor de etanol residual no suporte desalcolado

Diferentes suportes desalcoados foram obtidos pelo tratamento do aduto $MgCl_2 \cdot 3,8EtOH$ com solução de tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) em diversas proporções molares, em relação ao número de moles de etanol no mesmo. As seguintes proporções foram utilizadas: 0,5; 0,8; 1,0 e 1,3.

A partir deste estudo procurou-se determinar as melhores condições de preparação de um catalisador de metaloceno suportado em $MgCl_2$ ativado quimicamente. A desalcoação do aduto $MgCl_2 \cdot nEtOH$ foi feita com $TiCl_4$ e foram avaliados primeiro a quantidade de $TiCl_4$ e temperatura utilizada para a desalcoação do aduto.

A tabela 5.1 mostra os resultados do estudo da quantidade de $TiCl_4$ utilizada para a desalcoação do aduto de $MgCl_2$. A eficiência do método foi

avaliada por análise de TGA onde determinou-se a quantidade de etanol eliminado com o tratamento.

Tabela 5.1 Suportes preparados com aduto ($\text{MgCl}_2 \cdot 3,8\text{EtOH}$) e TiCl_4 .

Suporte	$\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ (mol/mol)	Perda de massa (%)	EtOH residual (n° mol)	EtOH eliminado na desalcoolação (n° mol)
Aduto (teórico)	0	64,78	3,81	-
STi 03	0,5	46,06	2,71	1,10
STi 01	0,8	44,70	2,63	1,18
STi 02	1,0	45,99	2,70	1,11
STi 04	1,3	47,27	2,78	1,03

A utilização de TiCl_4 mostrou-se eficaz para a desalcoolação do aduto de cloreto de magnésio, permanecendo o teor de etanol eliminado praticamente constante no intervalo avaliado. Entretanto quando comparada aos resultados obtidos utilizando alquilalumínio, conforme resultados já publicados^[1], o teor de etanol eliminado é inferior, conforme mostra a Figura 5.2.

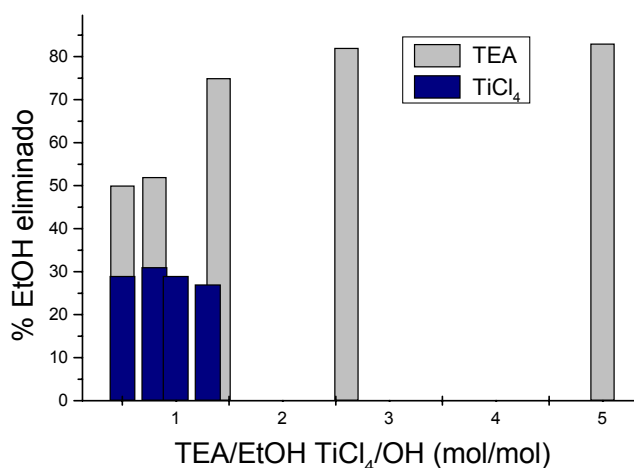


Figura 5.2. Variação do teor de etanol eliminado com a razão molar TiCl_4/OH e TEA/OH .

Os catalisadores preparados a partir dos suportes modificados com diferentes quantidades de TiCl_4 foram testados cataliticamente na homopolimerização de etileno. O rendimento e atividade catalítica estão mostrados na Tabela 5.2. O peso molecular e a polidispersão dos polímeros foram medidas por GPC (Gel Permeation Chromatography).

Tabela 5.2. Rendimento e atividade catalítica na homopolimerização de etileno com catalisadores preparados com CpTiCl_3 .

Catalisador	$\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ (mol/mol)	Rendimento (gpol/gcat.h)	Mw (Dalton)	Polidispersão
STi 01	0,8	10,9	214279	3,6
CAT 03	0,5	14,6	254089	3,1
CAT 01	0,8	29,6	274606	2,9
CAT 02	1,0	40,3	362163	2,3
CAT 04	1,3	31,2	204859	2,1

Condições de polimerização: tolueno=0,3L, t=30min, T=60°C, Al/Ti=6000 (MAO), $P_{\text{etileno}}=0,5$ bar.

A presença de centros ativos de TiCl_4 que se fixam na superfície do MgCl_2 na preparação do suporte fazem com que este por si só seja ativo cataliticamente. O rendimento aumenta significativamente após o tratamento do suporte com catalisador metalloceno, o que pode significar que este também se fixa na superfície do cloreto de magnésio. Os resultados mostram que o catalisador preparado com razão molar $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ igual a 1 apresenta o maior rendimento. Outro dado perceptível é que quanto maior a razão $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ menor a polidispersão, isso pode-se explicar que quanto menor a razão $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ menor a incorporação de TiCl_4 , que possui centros ativos que geram polímeros com distribuição de peso molecular mais largos. O peso molecular aumentou quanto maior a razão $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ provavelmente por que a cadeia polimérica teve mais estabilidade para crescer, como consequência da maior atividade dos centros ativos ou constante de propagação ou crescimento de cadeia.

5.2 Efeito da temperatura e do solvente utilizado na preparação do catalisador suportado sobre o rendimento das homopolimerizações de etileno

As próximas etapas estudadas tiveram como parâmetro o catalisador cuja razão $\text{TiCl}_4/\text{EtOH}$ teve o melhor rendimento. Todos os parâmetros eram fixos (e iguais ao de razão 1), exceto o que estava sendo estudado. Numa segunda etapa foram estudadas as temperaturas de desalcoolação do aduto de cloreto de magnésio utilizando uma quantidade de TiCl_4 na razão molar igual a 1. A Tabela 5.3 mostra os resultados da variação da temperatura no teor de etanol eliminado.

Tabela 5.3 Estudo da variação da temperatura e do solvente na desalcoolação do aduto ($\text{TiCl}_4/\text{EtOH} = 1$) EtOH 3,81%.

Suporte	Temperatura (°C)	Solvente	Perda de massa (%)	EtOH residual (n° mol)	EtOH eliminado (n° mol)	EtOH eliminado (%)
STi 2	25	Hexano	44,70	2,63	1,18	31,0
STi 5	55	Hexano	35,67	2,10	1,71	44,9
STi 5b	55	Hexano	37,69	2,22	1,59	41,7
STi 10	55	Tolueno	36,89	2,17	1,64	43,0
STi 6	100	Tolueno	29,81	1,75	2,06	54,0

O aumento da temperatura de desalcoolação facilita a eliminação ou remoção do etanol. O suporte preparado a 100°C apresentou um teor de etanol eliminado em torno de 50% aproximadamente igual ao teor eliminado utilizando alquilalumínio. Os catalisadores preparados com estes suportes foram testados na polimerização de etileno e os resultados estão apresentados na Tabela 5.4. A temperatura de fusão (T_m) e a fração cristalina (X_c) foram obtidas por DSC (Diferencial Scanning Calorimetry).

Tabela 5.4. Rendimento da homopolimerização de etileno com catalisadores preparados.

Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (gpol/gcat.h)	Xc (%)	Tm (°C)
CAT 02	25	40,3	58,0	132,8
CAT 05b	55	24,65	55,8	133,6
CAT 10	55	43,54	69,2	135,4
CAT 06	100	50,8	32,0	132,5

Condições de polimerização: tolueno=0,3L, t=30min, T=60°C, Al/Ti=6000 (MAO), $P_{\text{etileno}}=0,5\text{bar}$.

O polímero cujo o suporte foi preparado a 100°C apresentou o maior rendimento e a menor cristalinidade. Os catalisadores cujos suportes foram preparados em hexano demonstraram um decréscimo na atividade com o aumento da temperatura, e ao contrário os preparados com tolueno demonstraram um aumento na atividade nessas mesmas condições. Na Figura 5.3 pode-se ver a variação do rendimento em função da temperatura e do solvente. Na tabela 5.5 são mostrados os dados de peso molecular e polidispersão.

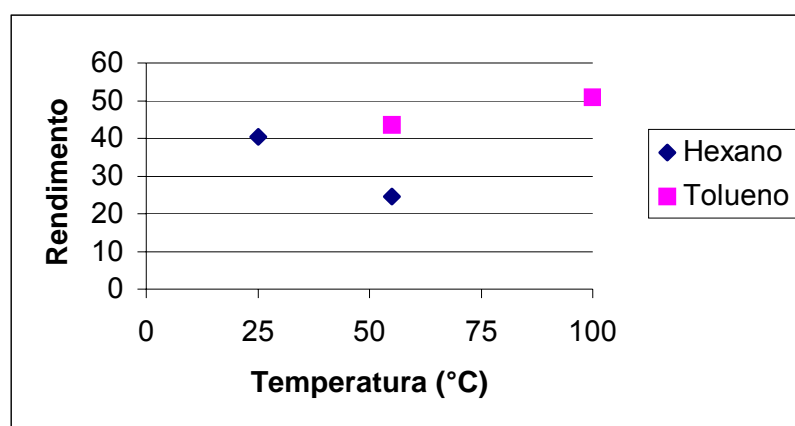


Figura 5.3. Rendimento (gpol/gcat.h) X Temperatura (°C) dos catalisadores cujos suportes foram preparados em Tolueno e Hexano

Tabela 5.5 Peso molecular e polidispersão dos polietilenos obtidos.

Catalisadores	Solvente	Temperatura (°C)	Peso Molecular	Polidispersão
CAT 02	Hexano	25	362163	2,3
CAT 05	Hexano	55	213921	2,2
CAT10	Tolueno	55	184395	2,0
CAT 06	Tolueno	100	378596	2,3

A relação entre o peso molecular e a temperatura mostrou-se inversamente proporcional para os catalisadores cujos suportes foram preparados em hexano, pois quanto menor a temperatura, maior o peso molecular, enquanto que para os preparados em tolueno a relação se mostrou diretamente proporcional. Isso pode ser causado por uma diferença de polaridade entre os solventes com conseqüente modificação no tipo de centros ativos, sendo que aqueles formados em tolueno seriam mais estáveis. A polidispersão não mostrou variação considerável.

5.3 Estudo do agente de desalcoolação sobre o teor de etanol eliminado do suporte e sobre rendimento na homopolimerização de etileno

Foram utilizados como agentes de desalcoolação: tetracloreto de titânio (TiCl_4), trietilalumínio (TEA) e trimetilalumínio (TMA). Os resultados do teor de etanol eliminado estão mostrados na tabela 5.6.

Tabela 5.6 Estudo do agente de desalcoolação do aduto ($\text{TiCl}_4/\text{EtOH} = 1$)

Suporte	Agente de desalcoolação	Perda de massa (%)	EtOH residual (n° mol)	EtOH eliminado (n° mol)	EtOH eliminado (%)
STi 2	TiCl_4	44,70	2,63	1,18	31,0
STi 7	TEA	51,55	3,03	0,78	20,5
STi 8	TMA	40,77	2,40	1,41	37,0

Com os dados obtidos por TGA, pode-se verificar que o TMA se mostrou mais eficiente na eliminação do EtOH do suporte que o TiCl_4 e o TEA. O catalisador que apresentou melhor atividade foi o TiCl_4 , o que se deve ao fato de

que o agente de desalcoolação também contribui para a formação de centros ativos para a produção de polímeros, o que já não ocorre com os outros agentes. Na tabela 5.7 pode-se ver o rendimento dos catalisadores preparados a partir do aduto desalcoolado com diferentes agentes e as características dos polímeros obtidos.

Tabela 5.7 Rendimento da homopolimerização de etileno com catalisadores preparados.

Catalisador	Agente de Desalcoolação	Rendimento (gpol/gcat.h)	Xc (%)	Tm (°C)	Mn/Mw	Peso Molecular (Dalton)
CAT 02	TiCl ₄	40,3	58,0	132,8	2,3	362163
CAT 07	TEA	7,2	47,9	132,7	3,9	2455772
CAT 08	TMA	8,6	6,9	132,2	8,9	580008

Condições de polimerização: tolueno=0,3L, t=30min, T=60°C, Al/Ti=6000 (MAO), P_{etileno}=0,5bar.

O peso molecular do polietileno preparado com o catalisador tratado com TEA foi extremamente superior aos demais, provavelmente por que os centros ativos neste são mais estáveis e a transferência é menos efetiva. Já o catalisador preparado com TMA produziu polietileno com distribuição de peso molecular mais larga devido a maior diversidade de centros ativos formados. A cristalinidade do polímero obtido, neste caso, foi muito baixa.

5.4 Estudo do tempo de reação sobre o teor de etanol eliminado do suporte e sobre rendimento das homopolimerizações de etileno

Foi avaliada a influência do tempo de desalcoolação do suporte com TiCl₄, sendo avaliados os tempos de 30, 60 e 90 minutos. Na tabela 5.8 é mostrado o teor de etanol eliminado em função do tempo desalcoolação do aduto.

Tabela 5.8 Estudo da variação do tempo na desalcoolação do aduto.

Suporte	Tempo (min)	Perda de massa (%)	EtOH residual (n° mol)	EtOH eliminado (n° mol)	EtOH eliminado (%)
STi 11a	30	53,61	3,15	0,66	17,3
STi 2	60	44,70	2,63	1,18	31,0
STi 12a	90	54,62	3,41	0,40	10,5

Em relação ao tempo desalcoolação do aduto, pode-se verificar que em 60 minutos de reação levou a um máximo na eliminação de etanol, enquanto que em 30 minutos este foi menor provavelmente por que o tempo de reação não foi suficiente para a remoção do EtOH do aduto. Já em 90 minutos de reação pode se verificar que o etanol eliminado provavelmente volte a ser incorporado no aduto diminuindo assim o teor de etanol eliminado.

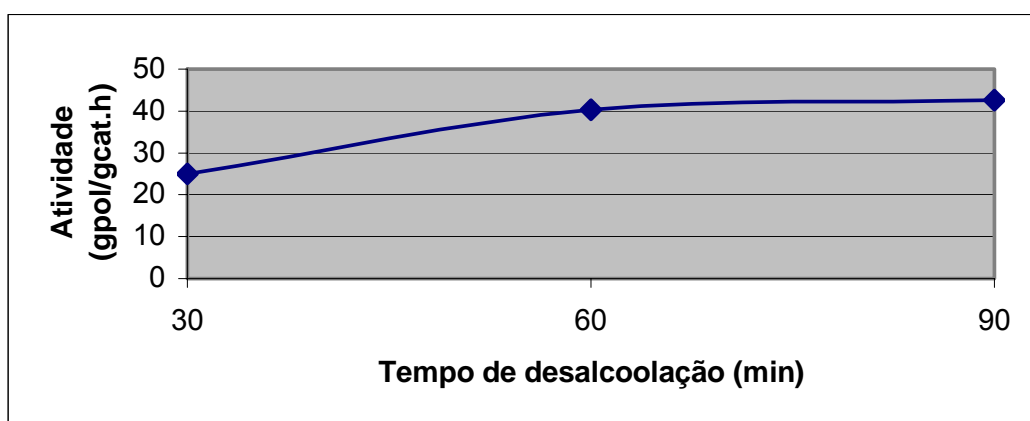


Figura 5.4. Atividade (gpol/gcat.h) X Tempo de desalcoolação (min)

A Figura 5.4 mostra a atividade do catalisador em função do tempo de desalcoolação do aduto. A atividade cresce até os 60 minutos de reação e verifica-se que depois deste tempo se mantém constante.

5.5 Caracterização do Catalisador

5.5.1 Espectroscopia RAMAN

Com o objetivo de estudar e analisar a natureza das espécies catalíticas formadas. Nos catalisadores foi feita espectroscopia RAMAN, através da qual pode-se avaliar que tipos de ligação estão presentes na superfície do cloreto de magnésio ao se fixar o tetracloreto de titânio neste. O TiCl_4 pode perder um ou mais cloros ao se ligar à superfície do MgCl_2 . A Figura 5.5 mostra um espectro de RAMAN do aduto de MgCl_2 tratado com TiCl_4

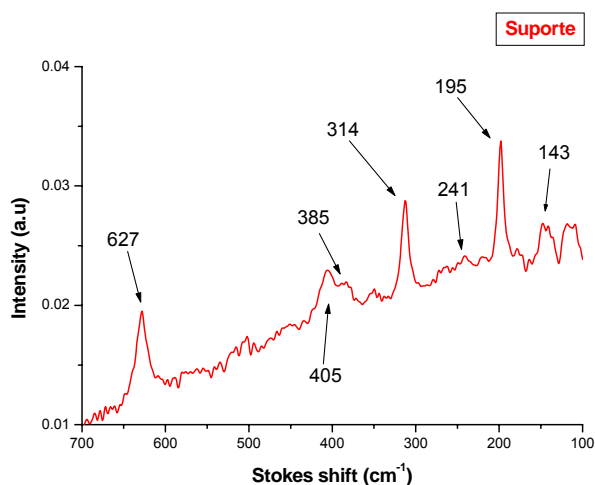


Figura 5.5. Espectro de RAMAN do suporte.

Os picos que foram marcados no gráfico acima estão identificados na tabela 5.9 através da posição dos picos no espectro obtido por RAMAN e a sua comparação com o deslocamento dos picos encontrados na literatura, correspondentes a estrutura com a qual o TiCl_4 se fixa na superfície do suporte.

Tabela 5.9 Comparação da posição do pico encontrado no espectro com os resultados encontrados na literatura^[22,35-37].

Posição (cm⁻¹)	Referência* (cm⁻¹)	Estrutura
143	144	TiCl ₄
195	197	TiCl ₂
314	316	TiCl ₂
385	385	TiCl ₃
405	143 + 264	TiCl ₂
627	624	TiCl ₂

Os picos em 143 e 195 cm⁻¹ podem atribuídos a superposição entre os picos do MgCl₂ e do TiCl₄ (Figura 5.7). Na literatura os picos correspondentes ao MgCl₂ ocorrem em 160 e 240 cm⁻¹. O aduto utilizado neste trabalho possui moléculas de EtOH na superfície do MgCl₂ para ativar e permitir o controle da morfologia esférica das partículas do suporte. Os picos relativos a estes podem ter saído com energia diferente por causa das diferentes ligações formadas em relação ao cloreto de magnésio anidro.

O pico localizado a 264 cm⁻¹ não pode ter sua estrutura química identificada, pois ela pode se referir tanto ao TiCl₂ quanto ao TiCl₃. Outros picos interessantes são os que se localizam em 405 e 627 cm⁻¹, que podem ser resultantes do somatório das energias dos picos 143 + 264 e 264 + 351, respectivamente.

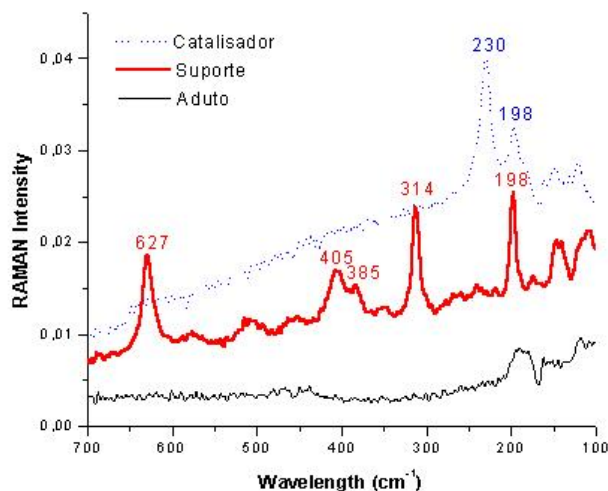
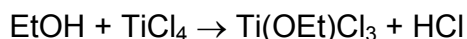


Figura 5.6. Espectros obtidos por RAMAN na região de 100 a 700 cm^{-1}

O cloreto de titânio tem a função de extrair as moléculas de etanol do cloreto de magnésio, formando assim vacâncias para a posterior fixação do metalloceno alquilado, eles formam um composto de titânio e etanol que é solúvel no solvente, assim como ácido clorídrico que é liberado. Conforme a reação:



A razão $\text{TiCl}_4:\text{EtOH}$ utilizada na ativação do suporte foi de 1:1 para que cada molécula de TiCl_4 retire uma molécula de etanol e não haja excesso do mesmo de maneira que este não se fixe no MgCl_2 . Desse modo são criadas vacâncias nas quais se fixam compostos de titânio como o Ti_2Cl_6 e o TiCl_3 e os TiCl_2 e posteriormente ocorre a fixação do metalloceno.

O tratamento do CpTiCl_3 com o TiBA forma um composto solúvel ($\text{Cp}(\text{i-Bu})\text{TiCl}_2$) que é mais facilmente imobilizado nas faces do cloreto de magnésio. A introdução deste composto com um anel ciclopentadienil e um grupo iso-butil produzem um novo tipo de centro ativo no catalisador Ziegler-Natta. Quando o suporte ativado é tratado com a solução de CpTiCl_3 , este é fixado nas vacâncias do MgCl_2 o que faz com que haja uma maior homogeneização no número de tipos

de centros ativos, explicando assim a diminuição da quantidade de picos do espectro de RAMAN do suporte ativado, pois alguns dos sítios de titânio, identificados na tabela 5.9, são substituídos pelo composto $\text{Cp}(i\text{-Bu})\text{TiCl}_2$.

As moléculas de etanol tem como função de dar lugar ou permitir a fixação das espécies ativas de titânio ao serem removidas pelo cloreto de titânio. A figura 5.7 mostra o espectro de RAMAN do aduto, suporte ativado e catalisador. Conforme o avanço das etapas de preparação do catalisador ocorre um decréscimo da intensidade do pico das ligações C-H devido ao fato de as moléculas de etanol serem retiradas e substituídas por ligações Ti-Cl.

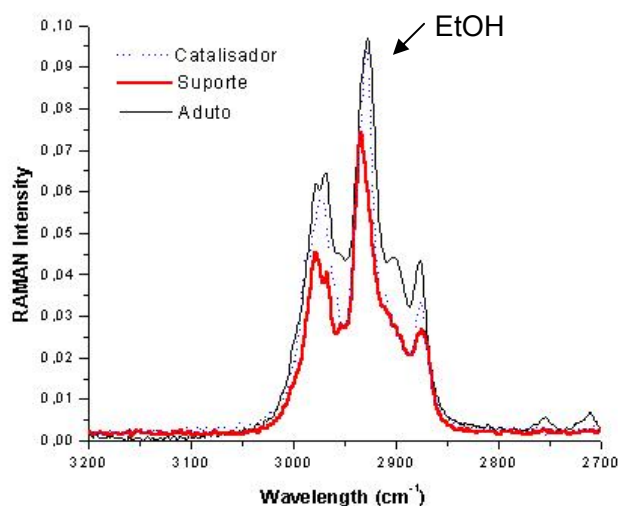


Figura 5.7 Espectro RAMAN do Aduto, catalisador e Suporte na região do EtOH.

5.5.2 Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Para determinar o teor de metal foi utilizada a técnica de RBS (Rutherford Backscatering Spectroscopy). Porém não foi possível se determinar a quantidade de titânio em relação ao magnésio, pois as energias do alumínio e do magnésio são muito próximas (1111 e 1041 eV, respectivamente) não permite a distinção entre os dois saltos (Figura 4.2). O teor de titânio não pode ser medido em relação ao cloro por que este não pode servir de parâmetro, pois não apenas o cloreto de

magnésio possui cloro em sua estrutura, mas também o cloreto de titânio e o metalloceno.

No estudo do suporte é possível determinar o teor de titânio incorporado, pois ele não é tratado com alumínio. A quantidade de titânio que se fixa no suporte é de 18% exatamente igual a quantidade de titânio do TiCl_4 que é utilizado para desalcoolar o aduto. Isso significa que o titânio além de desalcoolar o aduto, formando as espécies $\text{Ti}(\text{OEt})\text{Cl}_3$ ou $\text{Ti}(\text{OEt})_2\text{Cl}_2$. Estas espécies se fixam no cloreto de magnésio e no aduto tratado com tetracloreto de titânio.

Um alternativa para conseguir determinar o teor de titânio fixado nos catalisadores é fazer análise de fluorescência de raios X, pois com este tipo de análise seria possível identificar quantitativamente os teores de titânio e de alumínio.

5.6 Controle da Morfologia

A figura 5.8 mostra micrografias do aduto e do catalisador obtidas por microscópio ótico com aumento de 100X. Verifica-se que a morfologia do catalisador é a mesma do aduto e portanto as etapas de ativação do aduto e preparação do catalisador não destrói a morfologia do mesmo. Tal morfologia leva a obtenção de partículas de polímero esféricas como pode ser visto na figura 5.9 que mostra micrografia das partículas de polietileno obtido com o catalisador preparado com CpTiCl_3 e TiCl_4 .

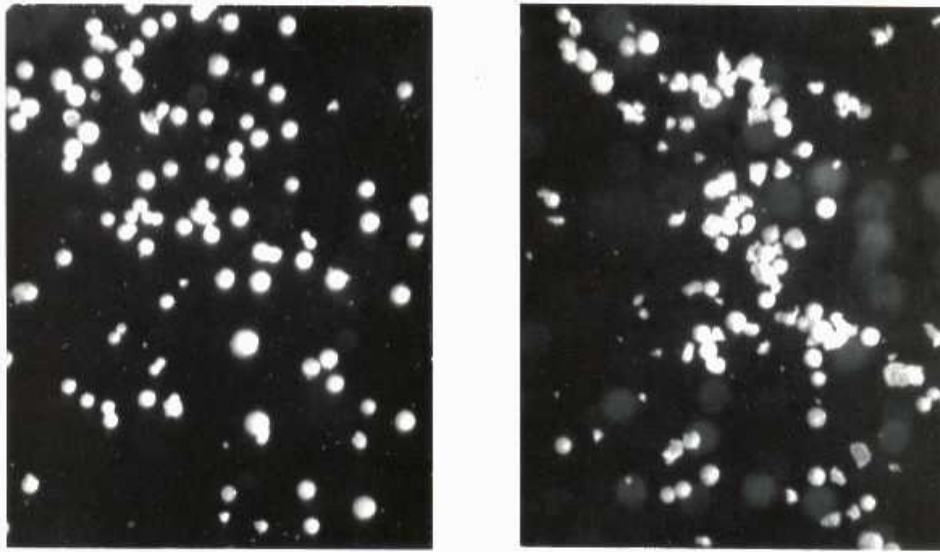


Figura 5.8. Fotomicrografia do aduto e do catalisador no Microscópio Ótico com aumento de 100X.

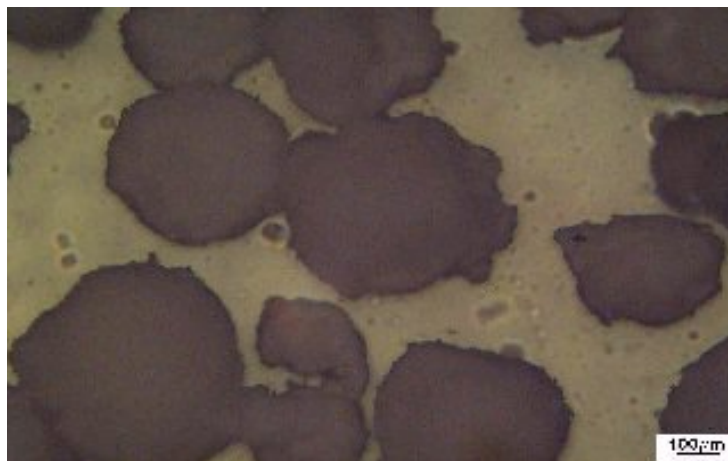


Figura 5.9. Fotografia do polímero no Microscópio Ótico com aumento de 100X.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtido pode-se concluir que o catalisador metallocênico se fixou sobre a superfície do $MgCl_2$, pois o rendimento da reação aumenta significativamente após o tratamento com o precursor catalítico $CpTiCl_3$. A variação da quantidade de $TiCl_4$ para a desalcoolação do aduto pouco alterou o teor de etanol eliminado enquanto que o aumento da temperatura facilita a eliminação do álcool. Porém a atividade foi maior para a razão $TiCl_4/EtOH = 1$, decrescendo para a razão igual a 1,3. O Polímero com maior peso molecular foi o obtido com o catalisador preparado com o aduto tratado com TEA de razão igual a 1. A polidispersão diminui com o aumento da razão $TiCl_4/EtOH$ utilizada na desalcoolação do suporte.

O aumento da temperatura de desalcoolação facilita a eliminação ou remoção do etanol do aduto. Para os catalisadores cujos suportes foram preparados em hexano a atividade diminui com o aumento do temperatura e o peso molecular aumentou, ao contrário do que foi verificado para os preparados em tolueno. A distribuição do peso molecular não variou significativamente. Apesar de os catalisadores cujos suportes foram preparados em tolueno terem apresentado maior atividade a altas temperaturas, seu estudo não foi levado a diante por se tratar de um processo que não é interessante para as indústrias, pelo fato de o tolueno ser aromático e de difícil remoção do polímero. Já um processo que utiliza hexano é bem mais vantajoso devido ao baixo custo e fácil remoção do produto.

O TMA se mostrou mais eficiente para remover o etanol do aduto, porém o tratamento do suporte que produziu o catalisador com maior atividade foi o com $TiCl_4$. O catalisador cujo suporte foi desalcoolido com TEA produziu polímeros com peso molecular superior aos outros, já o polímero produzido com o catalisador cujo suporte foi tratado com TMA teve polidispersão muito alta.

Em relação ao tempo da reação de desalcoolação, aquele de 60 minutos foi o mais efetivo. A atividade do catalisador preparado com suporte tratado com $TiCl_4$ aumentou com 60 minutos de reação de desalcoolação e depois se manteve praticamente constante.

O polímero apresentou a morfologia controlada pelo catalisador uma vez que houve réplica morfológica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o teor de titânio incorporado nos catalisadores através de Fluorescência por Raios-X ou outra técnica que permita a identificação deste teor.

Otimizar a preparação dos catalisadores, utilizando o suporte otimizado.

Utilizar estes catalisadores para a polimerização de Poliestireno.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Silveira, F.D., "Catalisadores metalocênicos suportados em adutos de $MgCl_2$ para polimerização de etileno" – Dissertação de Mestrado, PPGEM, EE, UFRGS (2000).
- [2] Forte, M.M.C; Silveira, F. D.; Santos, J. H. Z.; Stedile, F. C.; Zacca, J. J., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.X, n.1, p.42-48 (2000).
- [3] Cunha, F.O.V., "Preparação e caracterização de catalisadores mistos Ziegler-Natta/metalloceno para a produção de polietilenos" – Dissertação de Mestrado, PPGEM, EE, UFRGS (2000).
- [4] Kaminsky, W., *Macromol. Chem. And Phys.*, 197, p.3907 (1996).
- [5] Sinclair, K.B. e Wilson, R.B., *Chemistry & Industry*, p. 857 (1994).
- [6] Ewen, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 106, p.6355 (1984).
- [7] Forte, M. M. C., "Síntese e Caract. de Cat. Ziegler-Natta com Morfologia Controlada e Avaliação na Polimerização de Propileno"- Tese de Doutorado, MA, UFRJ (1995).
- [8] Forte, M. M. C; Santos, J. H. Z.; Brito, M. L. e Galland, G. B. - *Polymer*, v.42, p.6355-6361 (2001)
- [9] Forte, M. M. C; Santos, J. H. Z, Laurentis, A.; Silveira, L. S, Krug, C.; Baumvol, I. J R. e Dupont, J., *Macromol. Chem. and Phys.*, v.200, p.751-757 (1999).
- [10] Forte, M. M. C; Santos, J. H. Z, Rosa, M. B.; Krug, C.; Stedile, F. C.; Haag, M. e Dupont, J., *J. Polym. Sci. Part A- Polym. Chem.*, v.37, p.1987-1996 (1999).
- [11] Forte, M. M. C; Cunha, F. V. e Santos, J. H. Z., *J. of Mol. Cat. ^a Chem.*, v.175, n.1-2, p.91-103, (2001).

- [12] FORTE, M. M. C; CUNHA, F. V e ZACCA, J. J., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.x, n.3, p.122-129(2000).
- [13] HAMIELEC, A.E & SOARES, J.B.P. Polymerization reaction engineering-metalocene catalysts *Prog. Polym. Sci.*, 21(1996), 651-706.
- [14] CORRADINI, P.; BARONE, V. & FUSCO, R. A possible model of catalytic sites for the stereospecific polymerization of α -olefins on first-generation and supported Ziegler-Natta catalysts *Gazzetta Chimica Italiana*, 113 (1983) 601-607.
- [15] GARDNER, K.; PARSON, J.W. & HAWARD, R.N. Polymerization of propylene with organomagnesium reduced titanium (IV) chloride-based catalyst. *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 16 (1978) 1688-1703.
- [16] KAMINSKY, W. Something new about Ziegler-Natta catalysis *Nachr. Chem., Tech. Lab.* 29 (1981) 373-4, 376-7.
- [17] BOOR, J. Ziegler-Natta catalyst and polymerization. Academic Press (1979) Capítulo 9.
- [18] MALHOTRA, V.P. et al Revolution in olefin polymerization by metallocene catalysts...*Popular Plastics & packing.* (1997) 82-88.
- [19] LEE, W.Y. et al Polymerization of ethylene and ethylene/1-hexene over Ziegler-Natta/metallocene hybrid catalysts supported on $MgCl_2$ prepared by a recrystallization method. *J. Appl. Polym. Sci.*, 70 (1998) 1707-1705.
- [20] SOGA, K. et al Structure of polypropene and (polyethylene-co-propene) produced with na alumina-supported $CpTiCl_3$ common alkylaluminum catalyst system *Makromol. Chem. Phys.*195 (1994) 1503-1515.
- [21] SOGA, K et al Polymerization of propene with the $XTiCl_3/MgCl_2-Al(i-Bu)_3$ catalyst system (X=ciclopentadienyl, pentamethylciclopentadienyl, indenyl, and heptamethylindenyl) in absence and presence of a Lewis base. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 35 (1997) 291-297.

- [22] MAGNI, E., SOMORJAI, G.A, *Surface science study of a model Ziegler-Natta catalysts*, Surface Science 377-379 (1997) 824 – 827
- [23] LEE, W.Y. et al Preparation of the Ziegler-Natta/metallocene hybrid catalysts on SiO₂/MgCl₂ bisupport and ethylene polymerization *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 144 (1999) 61-69
- [24] MARQUES, M.F.V et. Al. Catalisadores Metalocênicos:Aspectos Gerais e Heterogeneização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set/98, p. 26 (1998)
- [25] FORTE, M.C. & COUTINHO, F.M.B. Highly active magnesium chloride supported Ziegler-Natta Catalysts with controlled morphology *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 223-231.
- [26] FORTE, M.C. & COUTINHO, F.M.B. The influence of catalyst systems and polymerization conditions on polypropylene properties *Eur. Polym. J.* 32(5), p.605 (1996).
- [27] VELA-ESTRADA, J.M. & HAMIELE, A.E. Modelling of ethylene polymerization with Cp₂ZrCl₂/MAO catalyst. *Polym.* 19 (1994) 808-818.
- [28] WU, Q.; WANG, H. & LIN, S. Gas-phase versus slurry copolymerization of ethylene with 1-butene over MgCl₂- supported titanium catalysts after prepolymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 197 (1996), 155-163
- [29] LANGHAUSE, F et al Propylene polymerization with metallocene catalysts in industrial processes. *Angew. Makromol. Chem.* 223, (1994), 155-164.
- [30] STEDILE, F. C.; SANTOS, J. H. Z. Analysis and characterization of real catalysts using ion beam analysis. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 163-168, p. 1259 (1998).
- [31] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York (1963).
- [32] Livro ASTM

- [33] WENDLANDT, W.W. *Thermal Analysis*, 3^o ed., John Willey (1986)
- [34] CORRADINI, P.; BUSICO, V. & CIPULLO, R. Active sites and mechanisms of stereospecificity in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 89 (1994) 21-34.
- [35] MIZUTANI, G., et alii, *Vibrational Spectra of Titanium and Magnesium Chlorides*, Cap. 9, pag 55-60
- [36] MIYAOKA, H., et alii, *Raman spectrum and normal mode analysis of α -TiCl₃*, *Vibrational Espectroscopy* 17 (1998) 183 –186
- [37] SCHIMDT, J., RISSE, T., HAMANN, H. and FREUND, H.J. *Characterization of a model Ziegler-Natta catalyst for ethylene polymerization*, *Journal of Chemical Physics*, Vol 116, number 24 (2002)