

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta de alto rendimento. Avaliação na polimerização de eteno

CRISTÓVÃO DE LEMOS

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, maio/2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTÓVÃO DE LEMOS

Síntese e caracterização de catalisadores Ziegler-Natta de alto rendimento. Avaliação na polimerização de eteno

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. . Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, maio/2009.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre janeiro/2008 e abril/2009, no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem S.A. e no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor João Henrique Zimnoch dos Santos. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Cristóvão de Lemos

DEDICATÓRIA

Aos meus pais queridos, João e Vera, minha imensa gratidão pelo privilégio de poder ter tido acesso à educação e pelos constantes conselhos que sempre me motivaram a buscar cada vez mais conhecimento. Tenho certeza de que esta opção privou vocês de muitas coisas e o resultado desta Dissertação também é fruto do empenho de vocês. Ao meu amor, Sabrina, fica minha eterna gratidão pelo seu incondicional apoio e amor, pois sem ela não seria possível concluir este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu irmão, Hemilliano, agradeço pelo apoio, motivação e constantes questionamentos durante a fase inicial deste trabalho, permitindo muitas vezes rever conceitos e correlações que não estavam redigidas de forma clara.

Aos professores João Henrique e Wolf, agradeço pela constante motivação, incentivo e excelentes oportunidades de discussão que permitiram delinear de forma adequada este trabalho. Ao professor João Henrique agradeço especialmente pela paciência, compreensão e receptivamente nas oportunidades nas quais foi possível discutir sobre catálise.

À Braskem, mais precisamente ao extinto Departamento de Desenvolvimento de Produto da Ipiranga Petroquímica, na pessoa do seu antigo gestor, Rosina Coimbra, agradeço o apoio técnico e humano e a oportunidade de realizar este trabalho. Da mesma forma, agradeço a Fernanda Cunha e Mônica Evangelista pelo apoio técnico e humano e possibilidade de conclusão dos ensaios analíticos nos laboratórios do CTI da Braskem.

Aos meus colegas Fernanda Medeiros, Fernando Franceschini, Márcia Waschburger, Rita Sarmento e Milton Staudt pelo incentivo, apoio técnico e oportunidades de discussão.

Ao Rodrigo Brambilla e Cláudio Hedke expresse minha gratidão pela ajuda no segmento analítico desta Dissertação.

Agradeço aos membros da banca de defesa da dissertação por terem aceitado o convite e pela excelente oportunidade em discutir catálise Ziegler-Natta. Agradeço novamente a Márcia Miranda e novamente ao Cláudio Hedke pelas ótimas contribuições durante o exame de qualificação.

À amiga Adriana Franceschi pela amizade, estímulo e pelas pesquisas bibliográficas realizadas.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVII
1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 HISTÓRICO	21
2.2 CATALISADORES ZN SUPORTADOS EM MATRIZ INORGÂNICA	23
2.3 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADORES ZN	26
2.4 SISTEMA CATALÍTICO PARA POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS	31
2.5 COCATALISADORES	34
2.6 TAXA DE POLIMERIZAÇÃO	35
2.7 PROPRIEDADES DO PEAD	36
2.7.1 Densidade	37
2.7.2 Massa molar	37
2.7.3 Distribuição de massas molares	38
2.8 CATALISADORES ZN OBTIDOS A PARTIR DE $TiCl_4$ E ALQUILAS OU ALCÓXIDOS DE MAGNÉSIO	39
2.9 CATALISADORES ZN OBTIDOS A PARTIR DE ALCÓXIDOS DE TITÂNIO	40
3. OBJETIVOS	49
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS	50
4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	53
4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	54
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
4.4.1 Secagem dos catalisadores	56

4.4.2	Análise de Ti por Espectrofotometria na região visível e Via Úmida	57
4.4.3	Espectrometria Fotoelétrica de Raios-X (XPS)	58
4.4.4	Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV DRS)	58
4.4.5	Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)	59
4.4.6	Espectroscopia de Espalhamento de Laser	59
4.5	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	60
4.6	TESTE DE LIXIVIAÇÃO	62
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO PEAD	62
4.7.1	Taxa de Fluidez	63
4.7.2	Cromatografia de Permeação em Gel	63
4.7.3	Taxa de Inchamento	64
4.7.4	Reometria Rotacional (Reômetro de Placas Paralelas)	65
4.7.5	Densidade aparente	65
4.8	MORFOLOGIA DOS CATALISADORES E POLÍMEROS	65
4.8.1	Estéreo Microscopia	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	67
5.2	ANÁLISE DO TEOR DE TITÂNIO NOS CATALISADORES POR ABSORCIOMETRIA NO UV-VIS (410 nm) E VIA ÚMIDA	68
5.3	ANÁLISE DA NATUREZA DOS SÍTIOS CATALÍTICOS NOS CATALISADORES ZNT, ZNC, ZNETa, ZNPRa, ZNBu _a , ZNETd e ZNBud por UV-DRS	70
5.4	ANÁLISE DOS CATALISADORES ZNC, ZNT, ZNETa, ZNETd, ZNPRa, ZNBu _a e ZNBud POR SEM-EDX	73
5.5	XPS	79
5.6	EFEITO DO TIPO E DA ORDEM DE ADIÇÃO DE TETRA-ALCÓXIDOS DE TITÂNIO NO DESEMPENHO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS	80
5.6.1	Efeito da estrutura do catalisador na taxa de fluidez e na polidispersão dos PEADs produzidos	83
5.7	EFEITO DA ADIÇÃO DE TETRA-ALCÓXIDOS DE TITÂNIO NA PRODUTIVIDADE	86
5.7.1	Influência de tipo de tetra-alcóxido de titânio na produtividade	86
5.8	EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO E DO TEOR DE Ti(OC ₄ H ₉) ₄ NA PRODUTIVIDADE ...	88
5.9	MASSA MOLAR	90
5.10	INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO CATALISADOR NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PEAD PRODUZIDO	96
5.11	INFLUÊNCIA DO USO DE COCATALISADORES NO DESEMPENHO DOS	

SISTEMAS CATALÍTICOS	98
5.12 DENSIDADE APARENTE (DA) DOS PEADs OBTIDOS A PARTIR DOS SISTEMAS CATALÍTICOS SINTETIZADOS	100
5.13 ANÁLISE DE IMAGENS DOS CATALISADORES E POLÍMEROS POR ESTÉREO MICROSCOPIA	101
5.14 AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DOS CATALISADORES POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO DE LASER	104
5.15 AVALIAÇÃO DO CATALISADOR LIXIVIADO NA POLIMERIZAÇÃO DE ETENO	105
CONCLUSÃO	107
REFERÊNCIAS	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito eletrônico do $MgCl_2$ como suporte	25
Figura 2: Etapas básicas na formação do $TiCl_3$	26
Figura 3: Estruturas propostas para o Ti^{+3} suportado em $MgCl_2$, mono (A) e bimolecular	26
Figura 4: Mecanismo geral da polimerização de olefinas	28
Figura 5: Principais reações de transferência em polimerizações em catalisadores ZN	29
Figura 6: Mecanismo monometálico da polimerização de eteno com catalisadores ZN	30
Figura 7: Mecanismo bimetalico da polimerização de eteno com catalisadores ZN	31
Figura 8: Espécies ativas nos mecanismos bimetalico (I) e monometálico (II)	31
Figura 9: Formação de partículas poliméricas pela ativação do catalisador na ausência (1) e na presença (2) do monômero	33
Figura 10: Possíveis sítios ativos potenciais no catalisador ZN relacionados à polidispersão do polímero ...	34
Figura 11: Atividade Catalítica x tempo de polimerização de 1-hexeno em função do tipo de cocatalisador	36
Figura 12: Influência da quantidade de $Al(C_2H_5)Cl_2$ sobre a produtividade para os sistemas dos exemplos 1 a 5 da Tabela V	43
Figura 13: Influência da quantidade de $Al(C_2H_5)Cl_2$ sobre o MFR (190/5,0) do polímero obtido com os sistemas catalíticos dos exemplos 1 a 5 da Tabela V	44
Figura 14: Variação da produtividade dos sistemas catalíticos dos exemplos 3, 7 e 8 da Tabela V	44
Figura 15: Variação do MFR dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos dos exemplos 3, 7 e 8 da Tabela V	45
Figura 16: Produtividade de polietileno em função da razão EASC/Ti	47
Figura 17: Fluxograma do procedimento experimental	54
Figura 18: Sistema de preparação do catalisador em laboratório	55
Figura 19: Sistema de secagem do catalisador branco em laboratório	57
Figura 20: Representação do reator de bancada	60
Figura 21: Espectro de UV-DRS dos catalisadores ZNETa (a), ZNETd(b), ZNPRa (c), ZNBUs (d), ZNBUs (e), ZNT (f) e ZNC (g) (linhas sólidas) e suas deconvoluções usando um número mínimo de	

curvas Gaussianas (linhas pontilhadas)	71
Figura 22: Espectro de SEM-EDX e mapeamento dos catalisadores ZNETa (a), ZNETd (b), ZNPRa (c), ZNBUsa (d), ZNBUD (e), ZNC (f) e ZNT (g)	76
Figura 23: Relação Ti/Mg na superfície dos catalisadores ZNETa (a), ZNETd (b), ZNPRa (c), ZNBUsa (d), ZNBUD (e) ZNC (f) e ZNT (g)	78
Figura 24: Correlação entre os valores de comprimento de onda obtidos por UV-DRS com os resultados de atividade catalítica para os catalisadores ZNETa (◆), ZNPRa (■), ZNC (●) e ZNT (▲)	82
Figura 25: Efeito da razão $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ sobre a atividade catalítica dos sistemas ZNBUsa-TEA (■) e ZNBUD-TEA (▲)	83
Figura 26: Correlação entre os resultados de relação Ti/Mg, obtidos por SEM-EDX e FRR (21,6/5,0) dos polímeros obtidos a partir dos sistemas catalíticos ZNETa-TEA (◆), ZNPRa-TEA (●), ZNBUsa-TEA (■) e ZNC-TEA (▲)	84
Figura 27: Efeito da razão $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ sobre o MFR 190/5,0 para os sistemas ZNBUsa-TEA (■) e ZNBUD-TEA (▲)	85
Figura 28: Comportamento cinético da polimerização de eteno para os sistemas catalíticos ZNC-TEA (Δ), ZNT-TEA (◆), ZNETa-TEA (▲), ZNPRa-TEA (□) e ZNBUsa-TEA (■)	87
Figura 29: Comportamento cinético da polimerização de eteno para os sistemas catalíticos ZNC-TEA (■), ZNT-TEA (▲), ZNBUD-TEA, $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4 = 0,3$ (◇), ZNBUD-TEA, $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4 = 1,0$ (□), ZNBUD-TEA, $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4 = 3,0$ (Δ)	89
Figura 30: Comportamento cinético da polimerização de eteno para os sistemas catalíticos ZNC-TEA (■), ZNT-TEA (▲), ZNBUsa-TEA, $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4 = 3,0$ (◇), ZNBUsa-TEA, $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4 = 1,0$ (□), ZNBUsa-TEA, $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4 = 0,3$ (Δ)	89
Figura 31: Correlação entre energia de ligação do Ti 2p _{3/2} e Mn	92
Figura 32: Curvas de GPC e deconvolução dos PEADs produzidos com os sistemas catalíticos (a) ZNETa-TEA, (b) ZNETd-TEA, (c) ZNPRa-TEA, (d) ZNBUsa-TEA, (e) ZNBUD-TEA, (f) ZNC-TEA e (g) ZNT-TEA	95
Figura 33: Correlação entre taxa de inchamento e FWHM do Ti 2p _{3/2}	98
Figura 34: Imagens de estéreo microscopia dos catalisadores e dos PEADs obtidos: (a) ZNETa, (b) ZNETd, (c) ZNPRa, (d) ZNBUsa, (e) ZNBUD, (f) ZNC e (g) ZNT	103
Figura 35: Distribuição do tamanho de partícula dos catalisadores ZNBUsa (linha tracejada) e ZNT (linha inteira)	104

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Aplicação das resinas de PEAD com diferentes especificações	39
Tabela II: Efeito do tamanho de partícula do $Mg(OC_2H_5)_2$ e do cocatalisador na polimerização de eteno ...	40
Tabela III: Resultados de polimerização de eteno de acordo com o composto halogenado de titânio	42
Tabela IV: Correlação dos resultados de polimerização de eteno com o tipo de tetra-alcóxido de titânio utilizado	42
Tabela V: Resultados da polimerização de eteno utilizando diferentes quantidades de $Al(C_2H_5)Cl_2$ e/ou $Ti(O-C_4H_9)_4$	43
Tabela VI: Correlação entre as variáveis testadas com o percentual de Ti, Mg, Cl e Al no catalisador final	46
Tabela VII: Resultados de polimerização de eteno dos catalisadores dos exemplos 1 a 8	46
Tabela VIII: Resultados de polimerização de eteno do catalisador CAT1 e CAT2	48
Tabela IX: Reagentes e compostos usados na preparação dos catalisadores e polímeros	50
Tabela X: Especificação dos tetra-alcóxidos de titânio utilizados na síntese dos catalisadores	51
Tabela XI: Reagentes utilizados na purificação dos solventes e análise dos catalisadores e polímeros	52
Tabela XII: Condições de reação da polimerização de eteno	61
Tabela XIII: Composição química dos catalisadores sintetizados	68
Tabela XIV: Resultados de deconvolução dos espectros de UV-DRS para os catalisadores sintetizados e para o catalisador ZNT	72
Tabela XV: Resultados médios e desvio padrão da relação Ti/Mg na superfície dos catalisadores determinados por SEM-EDX	78
Tabela XVI: BE e FWHM do sinal do Ti nos catalisadores	80
Tabela XVII: Influência do tipo e da ordem de adição do tetra-alcóxido de titânio no desempenho do sistema catalítico	81
Tabela XVIII: Massas molares médias e polidispersão dos sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNC-TEA, ZNETa-TEA, ZNPRa-TEA, ZNBUs-TEA, ZNETd-TEA e ZNBUsd-TEA	91
Tabela XIX: \overline{Mn} e massa relativa das curvas de deconvolução em função do tipo de sítio ativo	95
Tabela XX: Propriedades reológicas dos PEADs obtidas com diferentes sistemas catalíticos	97
Tabela XXI: Influência do tipo de cocatalisador no desempenho dos sistemas catalíticos	99
Tabela XXII: Resultados de densidade aparente dos PEADs	100

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al/Ti: razão molar alumínio/titânio

Al₂Et₃Cl₃/Ti: razão molar sesquicloreto de etilalumínio/titânio

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

BE: energia de ligação (*binding energy*)

[C*]: concentração dos sítios ativos

C₂: eteno

CAT1: catalisador 1

CAT2: catalisador 2

CME-UFRGS: Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

CTI: Centro de Tecnologia e Inovação

d₅₀: diâmetro médio de partícula

DA: densidade aparente

DU: detector viscosimétrico

EASC: sesquicloreto de etilalumínio

EDTA: ácido etilenodiaminotetracético

FRR: razão entre taxas de fluidez (*flow rate ratio*)

FWHM: largura à meia altura do pico de intensidade máxima (*full width at half maximum intensity*)

GPC: Cromatografia de permeação em gel (*Gel permeation chromatography*)

H₂: hidrogênio

IPRA: isoprenilalumínio

ISO: *International Standards Organization*

K_p: constante de velocidade de propagação

LCQ: Laboratório de Controle de Qualidade

[M]: concentração do monômero

MAO: metilaluminoxano

MFR: taxa de fluidez (*melt flow rate*)

\overline{M}_n : massa molar numérica média

\overline{M}_w : massa molar mássica média

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$: polidispersão

ND: não determinado

NR: não realizado

PE: polietileno

PEAD: polietileno de alta densidade

PEBD: polietileno de baixa densidade

PEMB: polietileno de média densidade

PI: polidispersão via teste reológico (*polydispersivity index*)

P_n: grau de polimerização

PP: polipropileno

R: ramificação

RI: índice de refração

R_p: velocidade de polimerização

SEM-EDX: Espectroscopia Dispersiva de Raios-X acoplado a Microscópio Eletrônico de Varredura (*Scanning electron microscopy – energy dispersive X-ray analysis*)

TEA: trietilalumínio

TIBA: triisobutilalumínio

Ti/Mg: razão molar titânio/magnésio

Ti(OR)₄: tetra-alcóxido de titânio

TMA: trimetilalumínio

TOA: trioctilalumínio

UV-DRS: Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse reflectance spectroscopy*)

UV-Vis: Faixa do espectro eletromagnético do Ultravioleta ao visível

XPS: Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

ZN: Ziegler-Natta

ZNBUs: catalisador ZN com tetra-butóxido de titânio antes do TiCl_4

ZNBUDs: catalisador ZN com tetra-butóxido de titânio depois do TiCl_4

ZNCs: catalisador ZN com TiCl_4

ZNETas: catalisador ZN com tetra-etóxido de titânio antes do TiCl_4

ZNETDs: catalisador ZN com tetra-etóxido de titânio depois do TiCl_4

ZNPRas: catalisador ZN com tetra-isopropóxido de titânio antes do TiCl_4

ZNT: catalisador ZN referência

RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da adição de diferentes tetra-alcóxidos de titânio ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) em substituição parcial ao TiCl_4 , na preparação de catalisadores Ziegler-Natta (ZN) heterogêneos sem doador de elétrons interno. Foi avaliada a natureza do tetra-alcóxido de titânio ($\text{R} = \text{etil, isopropil ou butil}$) como também a ordem de adição dos compostos de titânio, sendo preparados três catalisadores do tipo $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OR})_4$ e dois catalisadores do tipo $\text{MgCl}_2/\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{TiCl}_4$. Para fins de comparação, outros dois catalisadores também foram empregados: um utilizando apenas TiCl_4 como fonte de titânio e outro, de referência, empregado em processo industrial. Os sete catalisadores foram caracterizados quanto à natureza química da espécie Ti, morfologia e tamanho médio de partícula por diferentes técnicas analíticas (XPS, UV Vis, titulação, UV-DRS, SEM-EDX e espectroscopia de espalhamento de *laser*). Todos os catalisadores sintetizados apresentaram percentual de Ti^{+3} superior a 85 % e teor de Ti solúvel na fase sobrenadante inferior a 2 mmol/L, indicando que todo o Ti adicionado reagiu com o suporte. Posteriormente, foram aplicados na obtenção de PEAD, utilizando TEA ou IPRA como cocatalisador, via processo suspensão e os polímeros obtidos foram caracterizados com relação à massa molar, polidispersão, taxa de inchamento, densidade aparente e morfologia. Foram estabelecidas relações entre as diferentes espécies de Ti e os resultados de produtividade e propriedades dos PEADs obtidos. Para o catalisador no qual foi adicionado $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ antes do TiCl_4 , empregando relação molar $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4 = 0,3$, foi possível obter os maiores valores de produtividade, empregando razão Al/Ti na polimerização igual a 50. A adição de $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ antes do TiCl_4 permitiu sintetizar um catalisador com características (produtividade e propriedades do PEAD) mais semelhantes ao catalisador de referência, cujos resultados de atividade catalítica foram, respectivamente, 4929 ± 455 e 4789 ± 654 g PE/mmol Ti. A utilização de outro cocatalisador (IPRA) na polimerização de eteno, também foi avaliada, constatando-se que a produtividade dos sistemas não foi afetada, porém a massa molar dos polímeros produzidos com os sistemas catalíticos que utilizaram IPRA como cocatalisador mostrou-se superior à massa molar dos polímeros produzidos com TEA. Foi avaliada se adição de $\text{Ti}(\text{OR})_4$ na síntese de catalisadores ZN promove lixiviação de Ti ativo, sendo verificado

que parte do Ti migra do catalisador heterogeneizado para a fase sobrenadante e polimeriza, com menor produtividade, nas mesmas condições reacionais utilizadas para os catalisadores suportados em MgCl_2 , sendo produzidos polímeros com massa molar e polidispersidade diferentes.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effect of partially replacing titanium tetrachloride (TiCl_4) by titanium tetra-alkoxide ($\text{Ti}(\text{OR})_4$) in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts preparation without internal electron donor. The type of titanium tetra-alkoxide ($\text{R} = \text{ethyl, isopropyl or butyl}$) as well as the addition order of the titanium compound was evaluated. Two types of catalysts $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Ti}(\text{OR})_4$ and other three other types of catalysts $\text{MgCl}_2/\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{TiCl}_4$ were prepared. For comparative reasons, two more catalysts were used namely: one using only TiCl_4 as titanium compound and another one, as reference, employed in the industrial process. All the catalysts were characterized to identify the chemical titanium nature, catalyst morphology, and mean particle size by different analytical techniques (XPS, UV Vis, titration, UV-DRS, SEM-EDX and laser scattering). Regarding all synthesized catalysts, the percentage of Ti^{+3} is, at least, 85 %, and the amount of soluble Ti in the supernatant phase is, at most, 2 mmol/L, showing that all the added Ti reacted with the support. Afterwards, the performance of the catalysts was evaluated in ethylene polymerization in slurry process, using TEA or IPRA as the cocatalyst, and the resulting polymers were characterized in terms of molar mass, polydispersity, swelling ration, bulk density and morphology. Some relationship between titanium nature, productivity and HDPE properties were obtained. The catalyst in which $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ was added prior to TiCl_4 , using $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4$ molar ratio of 0.3, presented the best productivity in polymerization using Al/Ti ratio 50. It was possible to synthesize a catalyst with similar characteristics to the reference catalyst (regarding productivity and HDPE properties) using $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ prior to TiCl_4 , which results of catalytic activity were, respectively, 4929 ± 455 and 4789 ± 654 g PE/mmol Ti. The catalytic system which presented the results as similar as the reference one (productivity and HDPE properties) was the catalyst prepared with $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, using TEA as the cocatalyst. The performance of another cocatalyst (IPRA) in the ethylene polymerization was also evaluated and the

productivity did not increase. Nevertheless, the use of IPRA afforded an increasing in the molar mass of the polymers if compared to those obtained with TEA.

Finally, the leachability of Ti from the ZN catalyst was investigated when $\text{Ti}(\text{OR})_4$ was used. It was verified that part of the Ti migrate from the heterogeneous catalyst to the solvent phase and it is capable to polymerize, using the same experimental conditions as those of the supported catalyst in MgCl_2 . The performance of the leached catalyst was worse than that of the heterogeneous one and the resulting polymers present different properties of molar mass and polydispersity.

1. INTRODUÇÃO

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos polímeros termoplásticos mais comercializados e consumidos no mundo. O PEAD é largamente utilizado na produção de uma série de materiais através dos processos de moldagem por sopro, extrusão, moldagem por injeção e rotomoldagem¹. De janeiro a outubro de 2008, a produção nacional de polietilenos somou aproximadamente 1,84 milhões de toneladas com retração de 8,2 % em comparação ao mesmo período de 2007. Referente ao consumo aparente (produção total + importações – exportação²) houve aumento de 11,6 % em relação a 2007, totalizando 1,76 milhões de toneladas consumidas em 2008. Deste total, 816,5 mil toneladas referem-se ao PEAD, cuja retração foi de 6,4 % em relação à igual período de 2007³. Dentre as principais propriedades que tornam o polietileno tão atrativo, destacam-se a sua excelente resistência química a solventes, ácidos e bases, além do fato de ser processável por várias técnicas de processamento⁴.

Os principais fatores estruturais que determinam as propriedades do polietileno são o percentual de cristalinidade, a massa molar média e a distribuição de massa molar⁴. Tais fatores estão diretamente relacionados tanto com o tipo de sistema catalítico utilizado quanto com o controle dos parâmetros e condições de processo.

Dentre os catalisadores largamente utilizados na produção de PEAD em escala comercial destacam-se os catalisadores Ziegler-Natta (ZN), que fundamentalmente são obtidos a partir da combinação de um sal de metal de transição dos grupos IV a VII da tabela periódica com compostos organometálicos de metais dos grupos I a III⁵. O conhecimento da natureza química e reativa tem motivado o contínuo estudo desses catalisadores desde a sua descoberta em 1950, permitindo a obtenção de produtos diferenciados⁶ e específicos. Além disso, existem questões relacionadas ao tipo de mecanismo de polimerização, estrutura dos sítios ativos, influência do tipo e composição

do catalisador sobre a cinética de polimerização e o efeito das condições reacionais sobre as propriedades dos polímeros que ainda não foram solucionadas⁷.

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores ZN heterogêneos, onde foi investigado o efeito da substituição parcial do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) por um tetraalcóxido de titânio ($Ti(OR)_4$), os quais foram avaliados na produção de PEAD por processo em suspensão e comparados com a performance de um catalisador sintetizado industrialmente. A natureza química das espécies de titânio foi correlacionada com as características do PEAD. Foi também avaliado o efeito de dois diferentes cocatalisadores empregados na reação de polimerização sobre os resultados de atividade catalítica e massa molar dos polímeros.

O presente trabalho teve apoio do extinto Departamento de Desenvolvimento de Produto da Ipiranga Petroquímica S.A. e do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, no qual vários projetos de pesquisa têm sido realizados para aprofundamento do conhecimento químico relativo à preparação de catalisadores para a produção de PE e PP.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO

A síntese de poliolefinas apresenta registros históricos desde 1898, quando Von Pechman sintetizou um pó branco e floculento, a partir da decomposição do diazometano que posteriormente foi caracterizado como sendo polimetileno⁸.

Pesquisadores da *Imperial Chemical Industries* verificaram em 1932 que o eteno polimerizava em presença de oxigênio, sob pressões entre 500 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300 °C. O polietileno obtido, que corresponderia àquilo que mais tarde foi denominado de polietileno de baixa densidade (PEBD), apresentava ramificações aleatórias e com diferentes tamanhos, densidade entre 0,910 e 0,920 g/cm³ e elevada polidispersão⁸.

O interesse pelo desenvolvimento de poliolefinas foi verificado a partir de 1953, quando o professor Karl Ziegler e seus colaboradores, do Instituto Max Planck, sintetizaram polietileno (PE) à baixa pressão. Karl Ziegler e seu grupo descobriram que a combinação de certos compostos de metal de transição com compostos organometálicos (TiCl₄/AlEt_nCl_{3-n}) catalisavam a polimerização de eteno sob condições de temperatura e pressão mais brandas que aquelas dos processos existentes até o momento^{9,10}. O PE obtido, denominado de polietileno de alta densidade (PEAD), era mais denso, rígido e resistente ao calor se comparado ao polietileno de baixa densidade (PEBD) convencional, produzido via radicais livres em elevadas pressões e comercializado pela *Imperial Chemical Industries* a partir de 1939^{8,11}. As propriedades deste PE foram relacionadas à linearidade das macromoléculas ou inexistência de ramificações, conferindo um caráter bem mais cristalino¹¹.

Em 1954, Giulio Natta do Instituto de Pesquisas de Milão investigou o comportamento do catalisador descoberto por Ziegler, na forma reduzida ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$), na polimerização de propeno e α -olefinas superiores, sendo obtido um produto com uma fração amorfa e outra cristalina. O polímero sintetizado apresentava maior cristalinidade que aquele obtido com TiCl_4 e Natta identificou três tipos de estereorregularidade denominadas de isotática, sindiotática e atática¹². Cabe salientar, que os catalisadores à base de TiCl_3 têm sido ainda amplamente utilizados em polimerização de olefinas, particularmente propeno, por permitir a produção de polipropileno (PP) isotático.

Em 1963, Ziegler e Natta receberam em conjunto o prêmio Nobel de química por suas contribuições à química de polímeros, passando esta classe de catalisadores a ser denominada de catalisadores Ziegler-Natta (ZN)^{13,14}.

Pesquisas paralelas aos estudos de Ziegler e Natta desenvolvidas por outro grupo de pesquisadores nos Estados Unidos levaram à descoberta de catalisadores à base de óxidos de metal de transição suportados sobre uma matriz de alta área específica, tal como sílica, alumina ou sílica-alumina, ativos na polimerização de eteno. Estes catalisadores à base de $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ foram descobertos por Hogan e colaboradores e denominados catalisadores Phillips¹⁵. Tal sistema catalítico é altamente efetivo na produção de polietileno de alta densidade linear, produzido a partir de polimerização de eteno, com alto rendimento catalítico. A descoberta e o desenvolvimento do catalisador à base de $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ foi importante para os trabalhos posteriores, pois demonstraram o valor de se utilizar sistemas catalíticos suportados.

A partir desta época, a história das poliolefinas se confunde com o desenvolvimento dos catalisadores ZN, sendo que no caso do PE, as décadas de 60 e 70 se caracterizam pela otimização e busca de novos processos de polimerização de eteno e pela descoberta de novos catalisadores com elevada atividade catalítica¹⁶⁻¹⁸.

De acordo com os grupos de Soga⁵ e Galli¹⁹, os catalisadores ZN para síntese de poliolefinas têm sido melhorados através de diversas gerações de catalisadores. Os catalisadores de 1ª geração, à base de $\text{TiCl}_3\text{-AlCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, não eram suficientemente ativos para eliminar a etapa de lavagem do polímero ou de eliminação dos resíduos catalíticos. No início dos anos 70 houve um aprimoramento dos catalisadores à base de TiCl_3 através de um aumento da área específica e estes passaram a ser denominados de 2ª

geração, que é composta por catalisadores à base de TiCl_3 modificados com doadores de elétrons e suportados em óxidos inorgânicos conferindo-lhes uma atividade catalítica cinco vezes superior. Como exemplos de catalisadores de 2ª geração podem ser citados aqueles patenteados pela Solvay²⁰ e Mitsubishi²¹. Uma grande inovação foi obtida com o desenvolvimento da 3ª geração de catalisadores, composta por TiCl_4 suportado em MgCl_2 , utilizando um alquilalumínio como cocatalisador e uma ou duas bases de Lewis como doadores de elétrons²². Esses sistemas apresentaram como principal vantagem o aumento da estereoespecificidade. Os catalisadores de 4ª geração preparados pela fixação do TiCl_4 sobre partículas esféricas de MgCl_2 tiveram como objetivo a obtenção de polímeros com partículas com morfologia controlada. A 5ª geração de catalisadores caracterizou-se, no final dos anos 80, pela descoberta de um novo tipo de doador de elétrons, compostos de 1-3 diéteres, os quais são utilizados na preparação do catalisador como doadores internos. Estes tornam dispensável o uso de doadores externos e proporcionam elevado índice de isotaticidade ao polímero.

2.2 CATALISADORES ZN SUPORTADOS EM MATRIZ INORGÂNICA

Catalisadores ZN são complexos catalíticos formados pela combinação de um sal de metal de transição dos grupos IV a VII da tabela periódica com compostos organometálicos de metais dos grupos I a III⁵. Entretanto, tal definição é muito ampla e, na prática, o que se observa é a utilização de sais de titânio, vanádio ou cromo. Em casos especiais podem ser utilizados molibdênio, cobalto ou níquel combinados com compostos organometálicos de alumínio, que são denominados cocatalisadores.

Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos, conceito este relacionado ao estado físico do catalisador no meio da polimerização, e não à polimerização como um todo. Os sistemas metalloceno-MAO são exemplos clássicos de catalisadores homogêneos. Os catalisadores heterogêneos podem ser suportados ou não, sendo que o TiCl_3 é o clássico exemplo de catalisador heterogêneo não suportado. Os catalisadores à base de TiCl_3 , de acordo com o método de preparação, podem ser obtidos sob quatro formas cristalinas^{10,23}. As formas α , δ e γ são violeta e possuem alta isoespecificidade, enquanto que a forma β é marrom e menos estereoseletiva. A forma β apresenta estrutura linear e as formas α , δ e γ apresentam estrutura em camadas onde cada

átomo de titânio encontra-se ligado a outros três por pontes de cloro. Estas diferem entre si no modo de empacotamento das camadas de TiCl_3 , o qual é hexagonal na forma α e cúbico na forma γ . A forma δ tem estrutura mais desordenada e apresenta uma forma randômica de empacotamento cúbico e hexagonal²⁴. Entre os diversos métodos de preparação do TiCl_3 , aquele que utiliza alquilalumínio como agente redutor é o mais utilizado.

Catalisadores suportados são obtidos pela adsorção física e química das moléculas do catalisador na superfície do sólido (suporte). Assim, somente os sítios localizados na superfície do catalisador estão disponíveis para polimerização, o que motiva a utilização de suportes com elevada área específica, 100 a 250 m^2/g , capazes de maximizar o número de sítios acessíveis por unidade de volume^{15, 25}.

A sílica (SiO_2) e o cloreto de magnésio (MgCl_2) têm sido os suportes mais utilizados em catalisadores ZN heterogêneos. O incremento da atividade pode ser relacionado ao aumento das espécies ativas (elevada dispersão das espécies ativas de Ti) e ao aumento da velocidade de polimerização. Estudos demonstraram que o aumento da velocidade de polimerização com cloretos metálicos no suporte é causado principalmente pela doação de elétrons do cloreto metálico para o metal de transição, ou seja, cloreto metálico com menor eletronegatividade que a espécie ativa do metal de transição incrementa a velocidade de polimerização. O uso de cloretos metálicos de baixa eletronegatividade causa um aumento na densidade eletrônica do metal de transição, favorecendo a coordenação de um monômero olefínico através da retro-doação do elétron e acelerando o mecanismo de inserção do próximo monômero. Estas constatações foram obtidas a partir de um estudo comparativo de energia de ligação, obtida por XPS, e densidade eletrônica dos cloretos metálicos e metais de transição⁵. A Figura 1 ilustra esquematicamente o incremento da densidade eletrônica no íon ativo do metal de transição, o qual estabiliza a coordenação da olefina por retrodoação, resultando na aceleração da subsequente inserção.

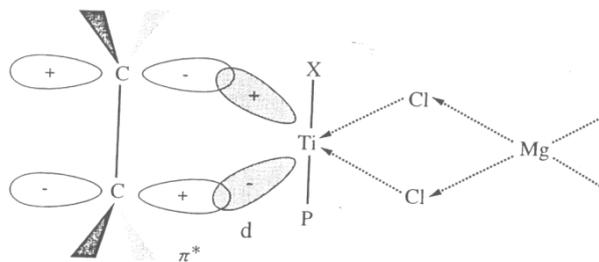


Figura 1: Efeito eletrônico do MgCl_2 como suporte⁵.

São conhecidas duas formas cristalinas (α e β) para o MgCl_2 . A forma α é a mais usual e apresenta empacotamento cúbico, enquanto que a forma β é a menos estável e apresenta empacotamento hexagonal. Através da ativação da forma α , pode ser obtido o δ - MgCl_2 , o qual apresenta estrutura desordenada e pode ser obtido por tratamento mecânico, químico ou mecânico/químico^{10,26}.

Ressalta-se que cada suporte apresenta diferentes propriedades físicas e pode influenciar o desenvolvimento da morfologia da partícula polimérica, além da transferência de calor e massa durante a polimerização^{15,25}.

Os catalisadores ZN são pré-ativados através da reação com alquilalumínios para melhorar a capacidade de reação e o comportamento inicial da polimerização²⁷. Existe uma variedade de alquilalumínios empregados industrialmente nesta etapa de reação, sendo os mais utilizados o trietilalumínio (TEA), triisobutilalumínio (TIBA), isoprenilalumínio (IPRA), entre outros. A Figura 2 apresenta as etapas básicas sugeridas na formação de TiCl_3 através da redução de TiCl_4 com TEA, por exemplo. De uma maneira geral, ocorre alquilação do composto de titânio pelo alquilalumínio seguida de liberação do grupo alquila com conseqüente redução do titânio de Ti^{+4} para Ti^{+3} ²⁷.

Reações de alquilação e redução

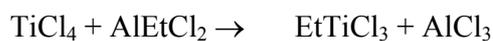


Figura 2: Etapas básicas na formação do TiCl_3 ^{27,61}.

2.3 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM CATALISADOR ZN

Vários experimentos têm demonstrado que apenas um pequeno percentual do Ti do TiCl_3 do catalisador participa da polimerização²⁸⁻³¹, sendo que catalisadores ZN apresentam uma grande variedade de sítios ativos. A Figura 3 exemplifica duas estruturas propostas para espécies ativas de Ti^{+3} no suporte à base de MgCl_2 , mono e bimolecular (Ti_2Cl_6)²⁷.

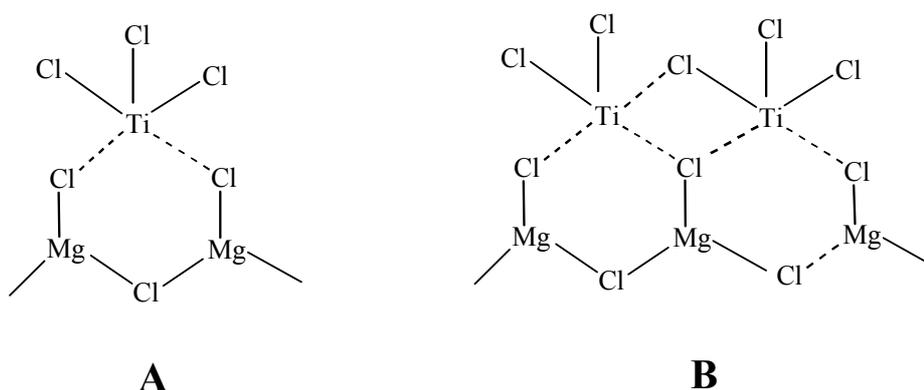


Figura 3: Estruturas propostas para o Ti^{+3} suportado em MgCl_2 : mono (A) e bimolecular (B)²⁷.

A reação de polimerização no reator inicia quase que imediatamente após a adição de catalisador, cujo diâmetro médio varia de 10-100 μm . Independente da natureza da fase contínua no reator (gás ou líquido), o eteno deve difundir ao longo da fase, alcançar a superfície da partícula do catalisador e os sítios ativos onde a polimerização acontece, sendo que a velocidade de polimerização pode alcançar até 10^5 inserções de eteno por segundo. Como o polímero se deposita na superfície do catalisador e nos poros, o monômero é adsorvido e deve difundir através das camadas de polímero para atingir os sítios ativos. Assim, rapidamente os poros do catalisador se enchem de polímero e o suporte se rompe em vários fragmentos denominados microgrãos ou micropartículas ou partículas primárias, as quais se mantêm juntas devido ao polímero formado. O volume do polímero continua crescendo na medida em que o monômero vai sendo inserido nos sítios ativos, aumentando a espessura das camadas de polímero. Assim, explica-se o fenômeno da réplica morfológica através do qual a partícula do catalisador confere a sua forma à partícula do polímero³²⁻³⁶.

O mecanismo geral da polimerização de olefinas com catalisadores ZN é apresentado na Figura 4³⁷.

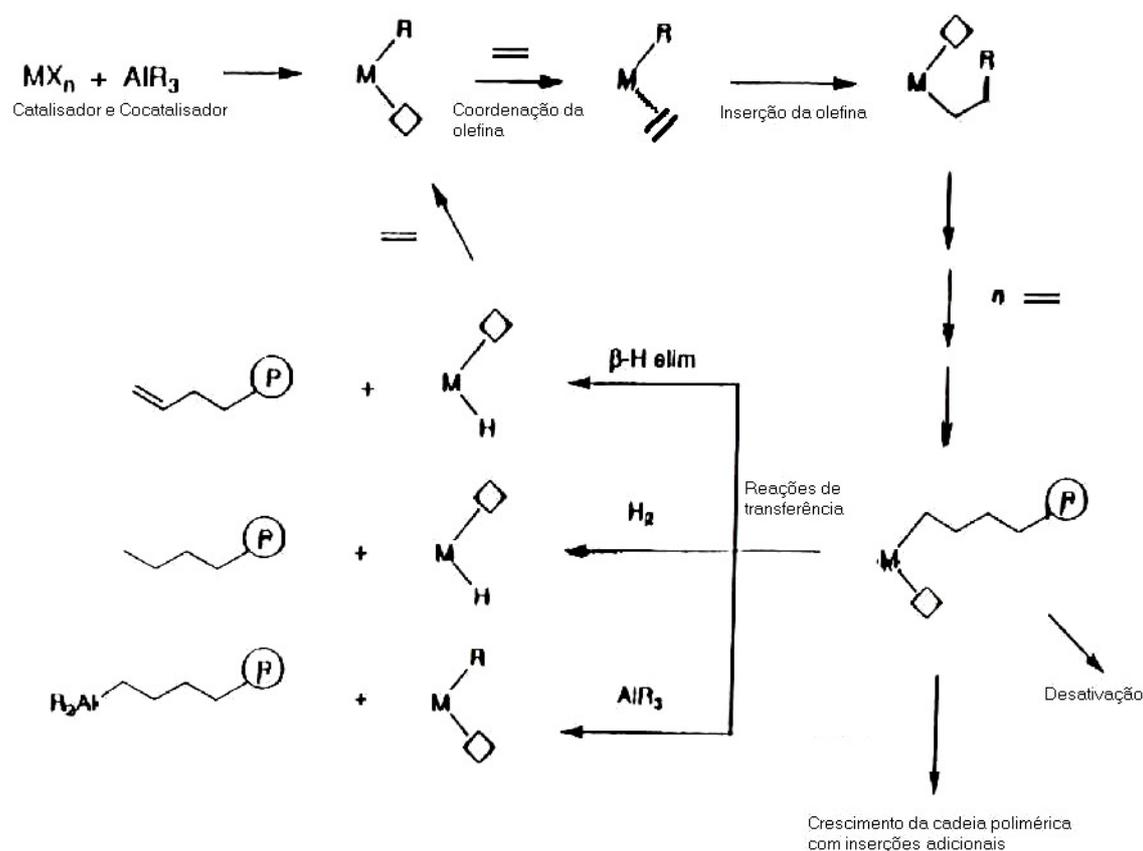


Figura 4: Mecanismo geral da polimerização de olefinas³⁷.

Do ponto de vista cinético³⁸, o grau de polimerização (P_n) de um homopolímero de eteno (C_2) é diretamente proporcional à concentração do monômero $[C_2]$, inversamente proporcional às concentrações do cocatalisador $[Al]$ e do hidrogênio $[H_2]$, considerando as reações de transferência de cadeia, o que é mostrado matematicamente na Equação 1.

$$P_n^{-1} = k_1 \cdot [H_2]/[C_2] + k_2 \cdot [Al]/[C_2] + k_3 + \dots \quad \text{Equação 1}$$

Em polimerizações utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta, a propagação de uma cadeia polimérica pode ser interrompida através de uma reação de terminação ou de uma reação de transferência de cadeia. As principais reações de terminação e de transferência constam nas equações 2 a 5 da Figura 5³⁹, onde M representa o sítio ativo do metal de transição, P é a cadeia em crescimento e R é um grupo alquila. A extensão com que cada uma das reações de terminação ocorre depende do monômero, da natureza e concentração dos componentes do iniciador, da temperatura e de outras condições da

reação. A terminação por β -eliminação é inexpressiva em polimerizações com catalisadores à base de titânio e em temperaturas abaixo de 80°C.

β -eliminação com formação de hidreto:



Transferência de cadeia para o monômero:



Transferência de cadeia para o alquil-metal do grupo I-III:



Transferência de cadeia para o hidrogênio molecular:



Figura 5: Principais reações de transferência em polimerizações em catalisadores ZN³⁹.

Dois mecanismos têm sido propostos para elucidar as etapas da formação e propagação da cadeia polimérica utilizando polimerização em solução com catalisadores ZN: o mecanismo monometálico e o mecanismo bimetálico. Estas identificações têm sido utilizadas para mostrar que um ou dois átomos metálicos estão envolvidos na formação do complexo catalítico e na etapa de propagação da cadeia polimérica.

O mecanismo monometálico mais aceito é aquele proposto por Cossee e Arlman⁴⁰. Nesse, a ligação titânio-carbono atua como sítio da polimerização, onde o átomo de Ti está hexacoordenado, segundo uma configuração octaédrica. A formação do sítio ativo está baseada na interação da vacância de um cloreto da superfície cristalina do TiCl_3 com o componente organometálico de alumínio, o qual teria a função de alquilação do sítio ativo. A etapa de propagação da cadeia polimérica acontece em função da coordenação do monômero que forma uma ligação com o átomo de titânio central, e é então inserido na ligação titânio-carbono. De acordo com este mecanismo, o eteno

primeiramente se coordena, através de uma ligação π a uma posição de vacância sobre um titânio hexacoordenado. A etapa de coordenação deve ativar o eteno e a ligação titânio-carbono para um subsequente rearranjo que propaga a cadeia do polietileno e regenera o sítio de coordenação, introduzindo assim a próxima molécula de eteno. A Figura 6 mostra a etapa inicial do mecanismo monometálico da polimerização de eteno com catalisadores ZN^{39,41}.

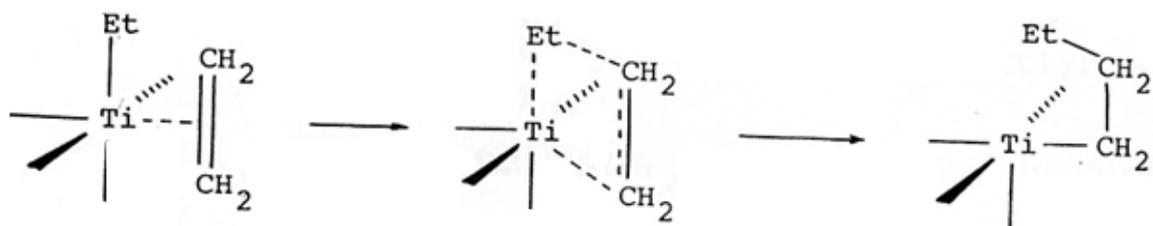


Figura 6: Mecanismo monometálico da polimerização de eteno com catalisadores ZN^{39,41}.

O mecanismo bimetálico, proposto por Natta, pressupõe um sítio ativo de natureza bimetálica, contemplando os átomos de Ti e Al⁴². Uma das mais fortes evidências da validade desse mecanismo proposto por Natta está relacionada ao fato de que sua estereoespecificidade encontra-se intimamente relacionada à natureza do cocatalisador¹². Com base nisto foi estabelecido que a polimerização deveria, necessariamente, envolver a ligação alumínio-grupo orgânico do complexo bimetálico, e que a propagação da cadeia ocorreria inicialmente pela coordenação do monômero ao átomo de titânio, ativando-o e, então, transferindo para o alumínio. A Figura 7 mostra o mecanismo bimetálico da polimerização de eteno com catalisadores ZN.

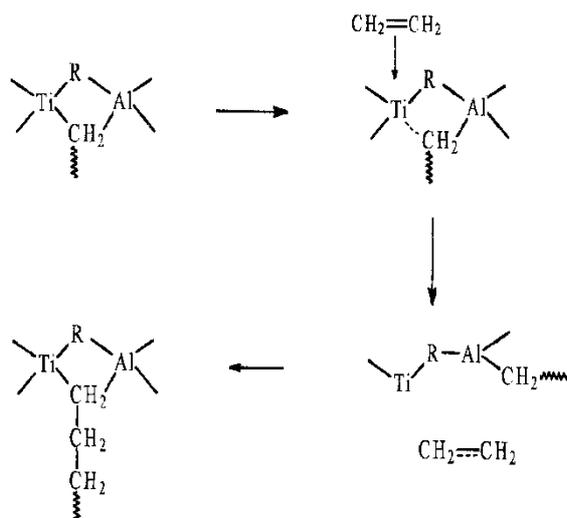


Figura 7: Mecanismo bimetalítico da polimerização de eteno com catalisadores $ZN^{39,41}$.

Rodrigues e Van Looy⁴³ estabeleceram um outro modelo bimetalítico, com uma concepção mais completa do que aquela inicialmente adotada por Natta. Neste modelo, o monômero ocupa uma vacância de cloreto do composto de titânio, formando um complexo. A orientação do grupo metila do propeno é ditada pelo requisito do impedimento estérico mínimo com os grupamentos alquila ligantes do átomo de alumínio, o que leva à formação de uma molécula isotática. A Figura 8 apresenta as estruturas I e II, que representam as espécies ativas nos mecanismos bimetalítico e monometalítico.

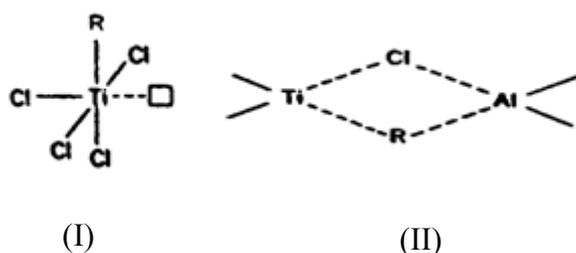


Figura 8: Espécies ativas nos mecanismos monometalítico (I) e bimetalítico (II)³⁹.

2.4 SISTEMA CATALÍTICO PARA POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS

Um sistema catalítico é formado por componentes, tais como, catalisador, cocatalisador, doador de elétrons, ou seja, as propriedades do polímero produzido não

dependem somente do catalisador utilizado, mas de um conjunto de componentes que formam o sistema catalítico.

Nas tecnologias em suspensão e fase gás, o catalisador desempenha um papel imprescindível com relação ao comportamento da polimerização, à morfologia do polímero e às propriedades dos produtos obtidos. Porém, existem outros fatores que também influenciam de forma significativa, como o cocatalisador, a relação Al/Ti, o comonômero, tipo e parâmetros de processo utilizados, entre outros. O somatório destes fatores no final do processo determina às propriedades e a morfologia do polímero.

A ativação do catalisador pelo cocatalisador é um dos fatores que afeta de forma significativa o desempenho deste, a morfologia do polímero obtido e suas propriedades. Conforme descrito em literatura^{6,44}, quando o cocatalisador é misturado ao catalisador ZN antes da adição do monômero, a ativação dos sítios atinge um máximo desde o início da polimerização e a massa molar média praticamente não varia com o tempo, formando uma pequena fração de polímero com elevada massa molar (rota 1 da Figura 9). Por outro lado, se o cocatalisador é adicionado junto com o monômero (rota 2 da Figura 9), ocorre a ativação dos sítios situados na superfície das partículas do catalisador, formando uma camada de polímero que apresenta resistência à difusão do cocatalisador. Estes sítios são considerados responsáveis por frações de elevada massa molar. Ao longo do processo, os demais sítios, de alta atividade e melhor resposta ao hidrogênio, são ativados e, como consequência, a velocidade de polimerização aumenta e a massa molar média se reduz, ou seja, o processo depende do tempo de polimerização. A relação Al/Ti e o tipo de cocatalisador utilizado também influenciam de maneira distinta os diferentes sítios ativos do catalisador. Em outras palavras, o tipo, teor e a maneira como o cocatalisador é utilizado são parâmetros de grande importância no processo de polimerização.

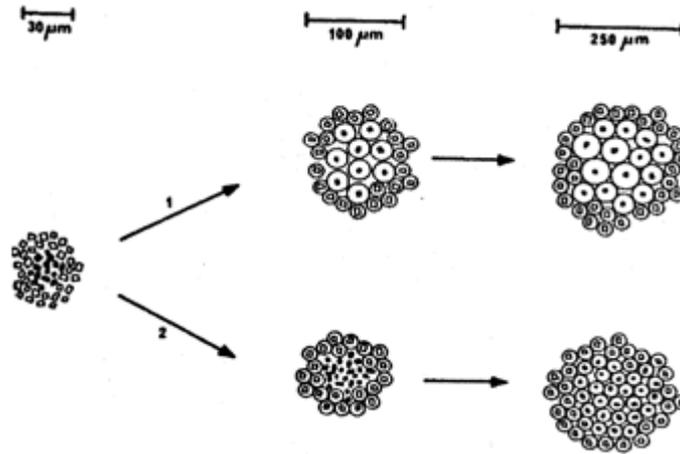


Figura 9: Formação de partículas poliméricas pela ativação do catalisador na ausência (1) e na presença (2) do monômero⁶.

Em suma, é muito importante conhecer e identificar a estrutura química, o comportamento do catalisador e o efeito de uma série de parâmetros ou condições de processo para conseguir delinear um produto adequado que atenda às exigências de uma aplicação específica.

Cabe destacar que, ao contrário dos catalisadores homogêneos, adequadamente descritos pela teoria de Schulz-Flory com um reduzido número de sítios ativos, os catalisadores ZN apresentam vários sítios ativos. Cada sítio ativo é ativado de forma distinta dependendo dos parâmetros de processo e/ou contaminantes. Usualmente são propostos pelo menos 5 tipos de sítios ativos, sendo que cada um apresenta comportamento diferenciado na formação de frações de cadeias poliméricas^{7,45,46}. A Figura 10 relaciona estes tipos de sítios de I a V com as frações de PEAD formada ou distribuição de massa molar do polímero. Os cálculos para verificar a adequação da curva de GPC aos tipos de sítios ativos podem ser feitos através do uso de *softwares* de deconvolução⁴⁶.

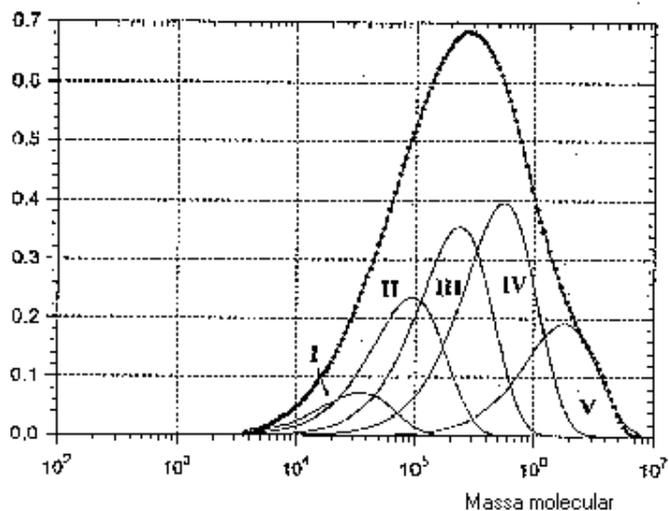


Figura 10: Possíveis sítios ativos potenciais no catalisador ZN relacionados à polidispersão do polímero⁴⁶.

Devido à inexistência de métodos para caracterização química de sítios ativos, o modelo serve para compreender como os parâmetros de processo e de que maneira o tipo de catalisador e cocatalisador influenciam nas propriedades dos polímeros produzidos.

2.5 COCATALISADORES

Os catalisadores Ziegler-Natta requerem o uso de um cocatalisador para alcançar níveis de produtividade adequados⁶. Muitos compostos alquil-metal podem ser usados como ativadores em catalisadores suportados e homogêneos. Entretanto, o uso é praticamente limitado a compostos do tipo alquilalumínio. Algumas patentes podem ser citadas como exemplo do uso de alquilalumínios como cocatalisadores em sistemas Ziegler-Natta^{47,48}. O uso difundido destes compostos pode ser explicado por seu excelente desempenho e pelo fato de que a combinação adequada de um alquilalumínio, com um sal de metal de transição e compostos doadores de elétrons possibilita a produção de polímeros com estereorregularidade⁴⁹.

Outro papel desempenhado pelo cocatalisador é sua atuação como eliminador de impurezas, devido a sua alta reatividade em relação a compostos com hidrogênio ativo e oxigênio. Em suma, a escolha do cocatalisador tem efeito sobre o desempenho do catalisador de diversas maneiras, influenciando na produtividade, cinética de

polimerização e propriedades do polímero obtido, tais como, massa molar e distribuição da massa molar^{50,51}.

2.6 TAXA DE POLIMERIZAÇÃO

Vários modelos foram propostos com o objetivo de explicar o comportamento de polimerização de α -olefinas com catalisadores Ziegler-Natta, entre eles podem ser citados o modelo de adsorção, o de Burfield e o de Mc Kenzie e Tait⁴⁹. Os modelos propostos são modificações da equação cinética geral $R_p = K_p [M] [C^*]$, onde R_p é a velocidade de polimerização, $[M]$ é a concentração de monômero, $[C^*]$ é a concentração de sítios ativos e K_p é a constante de velocidade de propagação.

A avaliação do comportamento cinético têm sido extremamente importante e útil na catálise Ziegler-Natta, tendo em vista que a forma da curva de consumo de monômero em função do tempo são características de um determinado sistema catalítico. Em geral, verifica-se que estas curvas podem ser divididas em três períodos, a saber³⁷:

- período de aceleração: quando ocorre a quebra da matriz do catalisador com exposição de novos sítios ativos (durante os estágios iniciais da polimerização);
- período estacionário: após a quebra da matriz do catalisador, forma-se uma concentração de sítios ativos estáveis. Então um estado estacionário é observado por um período de tempo significativo;
- período de decaimento: ocorrência de desativação dos sítios ativos por impurezas, reações paralelas, devido a problemas de difusão do monômero na partícula do polímero formado ou devido ao aumento da viscosidade do meio.

A Figura 11 apresenta valores de atividade catalítica *versus* tempo de polimerização de 1-hexeno utilizando vários cocatalisadores, podendo ser observados diferentes perfis cinéticos para cada um deles⁵².

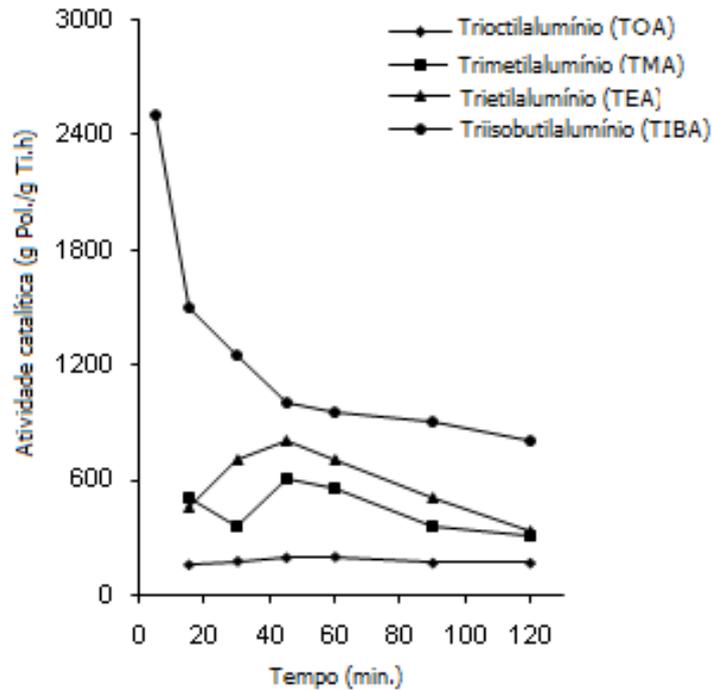


Figura 11: Atividade Catalítica \times tempo de polimerização de 1-hexeno em função do tipo de cocatalisador⁵².

Pela análise do perfil cinético das curvas de polimerização *versus* tempo verifica-se que o TIBA favorece uma alta atividade catalítica no início da polimerização, a qual decresce rapidamente com o tempo, o TEA e o TMA, em razões Al/Ti em torno de 40, favorecem um máximo e após este decrescem lentamente, enquanto que o TOA leva a uma baixa atividade catalítica, fato este, que pode ser relacionado ao seu baixo poder de alquilação.

Além disso, existem diversos fatores físicos e químicos que influenciam a cinética de polimerização com catalisadores Ziegler-Natta, podendo ser citados o tipo e o teor de alquilalumínio utilizado como cocatalisador e o tipo de catalisador sintetizado.

2.7 PROPRIEDADES DO PEAD

De acordo com a norma ASTM D 1248, os diferentes tipos de polietileno são classificados pela propriedade física densidade, tendo o polietileno de alta densidade (PEAD) densidade de $0,945 \text{ g/cm}^3$. Este polímero é um termoplástico de cadeia mais simples e sua estrutura molecular linear permite uma gama de propriedades e aplicações

em praticamente todos os processos de transformação encontrados na indústria de terceira geração.

As propriedades químicas e físicas do PEAD são influenciadas principalmente por três variáveis que são controladas durante o processo de polimerização: a densidade, a massa molar média e a distribuição de massa molar⁵³⁻⁵⁵. A natureza dos catalisadores pode influenciar as propriedades do PEAD, permitindo a produção de produtos com desempenho diferenciados.

2.7.1 Densidade

Com relação à densidade do PEAD, a copolimerização do eteno com pequenas quantidades de outro comonômeros, como propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno é freqüentemente utilizada para modificar a sua densidade.

No PEAD, o teor de comonômero não é superior a 2%. A incorporação do comonômero reduz ligeiramente a cristalinidade do polímero, pois o comonômero introduz ramificações na cadeia, o que perturba o empacotamento das cadeias poliméricas. Esta mudança é tipicamente medida pela densidade que se relaciona de modo direto e linear com a cristalinidade.

2.7.2 Massa Molar

A massa molar média do polímero influencia a viscosidade do mesmo, embora esta propriedade também dependa da temperatura e da taxa de cisalhamento utilizadas no teste de avaliação (comportamento reológico do polímero).

Como no processo de obtenção da resina necessita-se controlar a sua massa molar instantaneamente, para medir esta propriedade a *Imperial Chemical Industries* desenvolveu um método simples que mede a fluidez do polímero denominada taxa de fluidez ou *melt flow rate* (MFR). Trata-se de um teste padrão que serve para avaliar a processabilidade ou fluidez do polímero em uma determinada taxa de cisalhamento e temperatura. Para tal, utiliza-se um plastômetro de extrusão com capilar padronizado. O

valor de MFR será a massa em gramas de polímero que foi extrusado no plastômetro em temperatura e carga de alimentação constantes, durante 10 minutos. Para os polietilenos, PEBD, PEMD e PEAD, a temperatura padrão é de 190°C. A carga mais utilizada é de 2,16 kg, sendo que para PEAD de maior massa molar também se utilizam cargas de 5, 10 e 21,6 kg⁵⁶.

Os polietilenos de alta densidade com massa molar ponderal (M_w) entre 40.000 g/mol e 300.000 g/mol apresentam MFR 190/2,16 (onde o número 190 refere-se à temperatura em °C do ensaio e o número 2,16 refere-se à carga em kg) de aproximadamente 100 a 0,02 g/10 minutos, respectivamente.

Em geral, um aumento na massa molar do polímero (diminuição do MFR) causa um aumento da resistência do fundido, da resistência ao impacto, da resistência à tração, da resistência química a temperatura ambiente, mas diminui o brilho e dificulta o processamento ou transformação do PEAD, exigindo pressão e/ou temperaturas mais altas nas extrusoras ou injetoras. Deve-se salientar que somente a massa molar não é um bom parâmetro para prever a processabilidade do PEAD, já que a polidispersão também afeta a processabilidade⁵³⁻⁵⁵.

2.7.3 Distribuição de Massas Molares

A distribuição de massas molares do PEAD depende do catalisador e do processo de polimerização utilizados. O índice de medida mais comum da distribuição de massas molares é a polidispersão que é a massa molar ponderal média (M_w) dividida pela massa molar numérica média (M_n). Para os diferentes PEADs, este índice pode variar entre 3 e 30. Um método prático para se comparar a distribuição de massas molares entre PEADs é através do FRR (*Fractional Rate Ratio*) que é a razão entre a taxa de fluidez numa determinada condição de carga pelo valor da taxa de fluidez numa segunda condição de menor carga⁵⁶. Por exemplo, FRR 21,6/2,16 equivale a MFR 190/21,6 dividido pelo MFR 190/2,16. Quanto maior for o valor de FRR, maior será a distribuição de massas molares, isto é, mais larga a polidispersão.

A Tabela I descreve a aplicação das resinas PEAD em função da sua taxa de fluidez (MFR) e densidade, nos mais diferentes segmentos do mercado⁵⁷, sendo que para alguns segmentos não se aplica a determinação da taxa de fluidez.

Tabela I: Aplicação das resinas de PEAD com diferentes especificações⁵⁷.

Segmento	Densidade (g/cm ³) ASTM D 792-98	Taxa de fluidez (g/10 min.) ASTM D 1238-00			Aplicação		
		190/2,16	190/5,0	190/21.6			
Injeção	0,956 ± 0,002	19 ± 3	Não se aplica		baldes, bacias, brinquedos, tampas e utilidades domésticas.		
	0,959 ± 0,003	8,0 ± 1,6			caixas para uso industrial, capacetes, assentos sanitários e utilidades domésticas.		
Sopro	0,962 ± 0,003	0,88 ± 0,24			bisnagas, bocais de creme dental, frascos para sucos e lácteos até 2L litros e tampas.		
	0,956 ± 0,003	0,34 ± 0,08			bombonas para produtos químicos, embalagens para detergentes e tensoativos.		
	0,951 ± 0,003	0,21 ± 0,06			frascos para agroquímicos e detergente concentrado, termoformagem, elevadíssima resistência ao <i>stress cracking</i> .		
	0,961 ± 0,003	0,34 ± 0,08			frascos para óleos lubrificantes, álcool, cosméticos e iogurte.		
	0,955 ± 0,002	Não se aplica			8,0 ± 2,0	bombonas e tambores para produtos químicos.	
	0,960 ± 0,002				12 ± 2	bombonas e tambores para óleos, extrusão de uso geral, telas e chapas.	
	0,944 ± 0,003				4,0 ± 0,6	tanques de combustível.	
	Extrusão	0,952 ± 0,003			Não se aplica	0,33 ± 0,09	9,3 ± 3,0
0,24 ± 0,04			7,5 ± 2,0				
Fios e Cabos	0,946 ± 0,002	0,85 ± 0,16	Não se aplica		isolamentos de fios e cabos.		
Extrusão de Tubos	0,955 ± 0,002	Não se aplica	0,45 ± 0,11	11 ± 3	mantas geodésicas, tubos para irrigação, mineração e esgoto.		
	0,947 ± 0,002		0,45 ± 0,13		tubos de pressão para distribuição de gás e para combustíveis em postos de serviço.		

2.8 CATALISADORES ZN OBTIDOS A PARTIR DE TiCl₄ E ALQUILAS OU ALCÓXIDOS DE MAGNÉSIO

O uso de compostos orgânicos de magnésio e TiCl₄ na preparação de catalisadores ZN de alta atividade é descrito em várias patentes. A caracterização destes

catalisadores revelou uma estrutura nodular e a presença de MgCl_2 ⁵⁸. Em 1978, Böhm descreveu o uso e as características de um catalisador de alta atividade derivado do $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ e TiCl_4 , o qual utilizava como cocatalisador o TEA, e apresentava-se amorfo (difração de Raios-X) com área específica de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e alta porosidade¹⁷.

Na década de 80 foram depositadas, pela *Hoechst*, patentes de grande importância industrial, descrevendo a preparação de catalisadores para obtenção de poliolefinas com larga polidispersão⁵⁹⁻⁶⁰. A preparação destes catalisadores envolvia, de maneira geral, a reação entre o TiCl_4 com um alcóxido de magnésio em duas reações, podendo entre essas duas etapas ser efetuada uma lavagem com hidrocarboneto leve. Com estes catalisadores foi possível produzir um PEAD apropriado para produção de artigos moldados de extrusão e sopro.

Na década de 90, a *Hoechst* publicou outro patente descrevendo a preparação de catalisadores utilizando $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ de diferentes tamanhos de partícula e utilizando dois diferentes cocatalisadores na polimerização de eteno⁶². A Tabela II apresenta o efeito do tamanho de partícula do $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ e do cocatalisador sobre a atividade catalítica e fluidez do polímero gerado.

Tabela II: Efeito do tamanho de partícula do $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ e do cocatalisador na polimerização de eteno⁶².

d_{50} do $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (μm)	Ti/Mg (mmol/mmol)	Cocat.	Atividade catalítica (g PE/mmol Ti.h.bar)	MFR 190/5,0 (g/10 min.)	MFR 190/15,0 (g/10 min.)
60	0,4	TEA	1025	31	147
63 – 100			909	30	151
100 – 125			1120	34	167
540			1056	17	166
60	2,2	TIBA	1241	4	44
63 – 100			1163	3,7	41
100 – 125			790	2,8	17

Condições de polimerização: 3,15 bar H_2 , 3,85 bar de eteno, 85°C, 2 h.

2.9 CATALISADORES ZN OBTIDOS A PARTIR DE ALCÓXIDOS DE TITÂNIO

Alcóxidos de titânio ou alcóxido de titânio são complexos que apresentam pelo menos um ligante alcóxido ligado diretamente ao titânio. São principalmente utilizados como

matérias-primas para catalisadores utilizados em reações de esterificação, transesterificação, poliesterificação e polimerização de olefinas. Além disso, podem ser utilizados como modificadores de superfície, atuando de forma isolada ou combinado com outros materiais, auxiliando principalmente no controle de propriedades de adesão e dispersão de pigmentos. Os alcóxidos de titânio são comercializados por diferentes segmentos da indústria química, sendo a DuPont um dos principais fornecedores mundiais. A linha comercial dos alcóxidos de titânio comercializados pela DuPont é denominada de Tyzor. Este produto fundamentalmente é um tetra-alcóxido de titânio, apresentando radicais alquila e quelatos ligados ao átomo de oxigênio⁶³.

Tetra-alcóxidos de titânio são extensivamente citados em uma série de patentes⁶⁴⁻⁷⁰, as quais descrevem procedimentos de preparação de catalisadores utilizados na polimerização de uma variedade de compostos olefinicos⁶³.

Em 1972, a *Hoechst*, através da patente GB 1.275.142⁷¹, apresentou um método de preparação de catalisadores no qual etóxido de magnésio é reagido com um composto halogenado de titânio ($TiX_n(OR)_{4-n}$), onde n varia de 1 a 4, X é um halogênio, preferencialmente cloro, e R um radical alquila. Na preparação do catalisador, a redução do composto de titânio pode ser efetuada através de um alquilalumínio, embora em todos os exemplos, o composto de alumínio só é utilizado nas reações de polimerização. De acordo com a patente, é possível obter polímeros com polidispersão na faixa de 4 a 8, podendo-se, assim, controlar as propriedades que dependa da distribuição de massa molar. Nesse sentido, propriedades de escoamento do polímero fundido, resistência ao impacto e à propagação de fissuras/rasgo, brilho superficial, entre outras, são obtidas a partir de uma preparação adequada do catalisador e também a partir de condições satisfatórias de polimerização. A Tabela III apresenta resultados que demonstram a relação entre o composto halogenado de titânio e a produtividade obtida.

Tabela III: Resultados de polimerização de eteno de acordo com o composto halogenado de titânio⁷¹.

Composto de titânio	Quant. de comp. de titânio (mol)	Vazão de eteno (kg/h)	Tempo de polimerização (min)	Cocat.	Produtividade (g PE/mmol Ti)
TiCl ₂ (O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	1	6	420	Al(C ₂ H ₅) ₃	2020
TiCl ₄ / Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	0,5 / 0,5	5	420	Al(C ₂ H ₅) ₂ H	1823
TiCl ₄	1	0,03	540	Al(C ₂ H ₅) ₃	6190

Temperatura de polimerização: 85°C

Em 1974, a *Hoechst* depositou outra patente (GB 1.357.474)⁷² que trata sobre processos de preparação de poliolefinas usando catalisador Ziegler-Natta com alto rendimento. O sistema catalítico era obtido pela reação de etilato de magnésio, tetra-alcóxido de titânio (isento de halogênio) e um composto de silício, preferencialmente tetracloreto de silício (SiCl₄). Não é possível comparar se a presença de diferentes grupos alquila do tetra-alcóxido de titânio conduzem a variações nos valores de produtividade, conforme observa-se na Tabela IV a seguir, visto que existem diferenças entre as razões Al/Ti e a vazão de eteno.

Tabela IV: Correlação dos resultados de polimerização de eteno com o tipo de tetraalcóxido de titânio utilizado⁷².

Exemplo	Ti(OR) ₄	Razão Al/Ti	Vazão de eteno (kg/h)	Produtividade (g PE/mmol Ti)
1	Ti(O- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄	40	6	3400
2	Ti(O- <i>i</i> -C ₄ H ₉) ₄	220	0,04	4430

Temperatura de Polimerização: 85°C; Solvente: óleo diesel; Tempo de polimerização: 3600 min; Cocatalisador: Al(C₂H₅)₃

Em 1981, a *Solvay*⁷³ apresentou método de preparação de catalisadores que permite obter polietilenos com alta resistência ao impacto. De um modo geral, a preparação envolve reação entre o di-etoxil magnésio – Mg(OC₂H₅)₂, tetra-butóxido de titânio – Ti(O-C₄H₉)₄ e dicloreto de etilalumínio – Al(C₂H₅)Cl₂. Variações nas quantidades de Al(C₂H₅)Cl₂ e/ou Ti(O-C₄H₉)₄ acarretam diferentes valores de produtividade e MFR (190/5,0) (taxa de fluidez), conforme observa-se na Tabela V e nas Figuras 12 e 13.

Tabela V: Resultados da polimerização de eteno utilizando diferentes quantidades de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e/ou $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ ⁷³.

Ex.	$\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (mol)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (mol)	Razão Al/Ti	Produtividade (g PE/mmol Ti)	MFR 190/5,0 (g/10 min.)
1	0,5	1,25	2,5	756	0,2
2	0,5	2,5	5	3072	0,77
3	0,5	5	10	11700	1,06
4	0,5	6,22	14	10672	0,56
5	0,5	10	20	2395	0,27
6	0,25	5	20	20673	0,37
7	1	10	10	7548	0,34
8	2	20	10	207	0,09

Cocatalisador: $\text{Al}(i-\text{C}_4\text{H}_9)_3$; Temperatura de polimerização: 85°C; Pressão eteno: 10 bar; Pressão de H_2 : 4 bar; Tempo de polimerização: 60 min

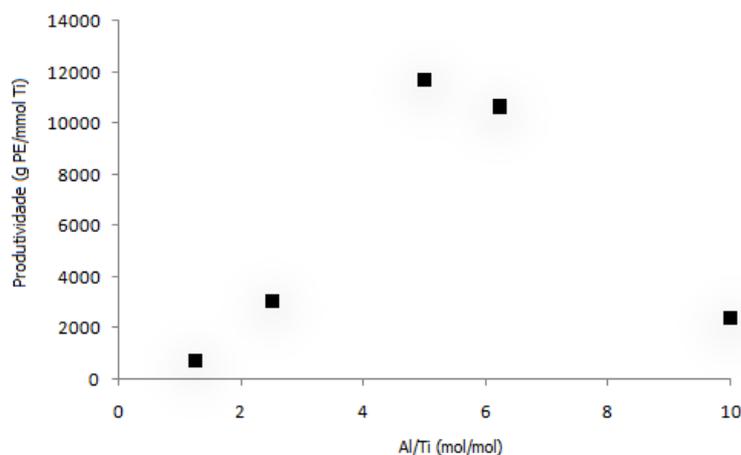


Figura 12: Influência da quantidade de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ sobre a produtividade para os sistemas dos exemplos 1 a 5 da Tabela V.

Considerando a produtividade dos catalisadores, verifica-se como ponto ótimo o emprego de uma relação Al/Ti igual 10, com variação apenas na quantidade de Al (Figura 12). Em contrapartida, verifica-se que o polímero produzido apresenta aumento de taxa de fluidez (Figura 13), de modo que o aumento na atividade catalítica promoverá redução na massa molar do polímero. Estes resultados estão de acordo com o obtido industrialmente, isto é, catalisadores que promovem menores valores de atividade catalítica normalmente são empregados na produção de produtos que necessitem elevado inchamento, enquanto

que o aumento na atividade permite que o material seja extrudado, por exemplo, e utilizado na confecção de filmes e embalagens.

As Figuras 14 e 15 mostram que há um ponto ótimo, em função da quantidade de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ empregada, ou da razão Al/Ti empregada, uma vez que o teor de $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ foi mantido fixo, proporcionando valores distintos para produtividade e taxa de fluidez (MFR). Com base nos dados apresentados, observa-se que os maiores resultados de produtividade e a maior resposta hidrogênio (maior MFR) foram obtidos para relação Al/Ti próximo a 10.

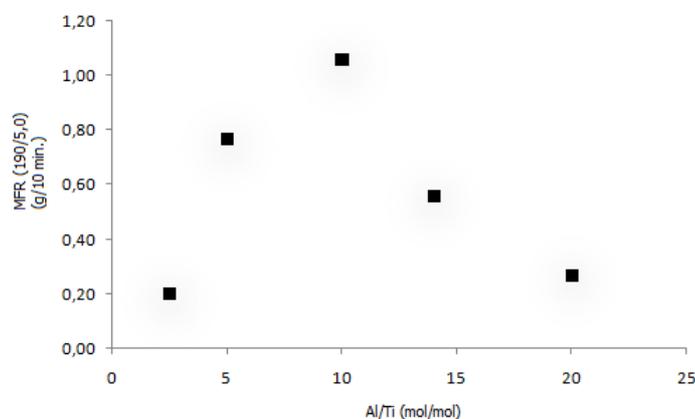


Figura 13: Influência da quantidade de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ sobre o MFR (190/5,0) do polímero obtido com os sistemas catalíticos dos exemplos 1 a 5 da Tabela V.

Nos exemplos 3, 7 e 8 da Tabela V, observa-se que a utilização da relação Al/Ti fixa e igual a 10 pode levar a variações significativas da produtividade e do MFR (Figuras 14 e 15). Ou seja, não apenas a relação Al/Ti deve ser otimizada, mas também a quantidade dos compostos $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$ utilizada na preparação do catalisador. A utilização de uma quantidade adequada de um composto de alumínio clorado permite que seja formado o suporte MgCl_2 , além de contribuir para formação de uma fração de Ti^{+3} . Entretanto, em quantidades suficientemente altas, pode ocorrer sobre-redução (*over-reduction*) do catalisador (formação de Ti^{+2}), reduzindo a atividade catalítica do mesmo. Da mesma forma, uma menor quantidade de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ pode contribuir para uma má formação da partícula do catalisador, com possível formação de um catalisador heterogêneo⁸⁶.

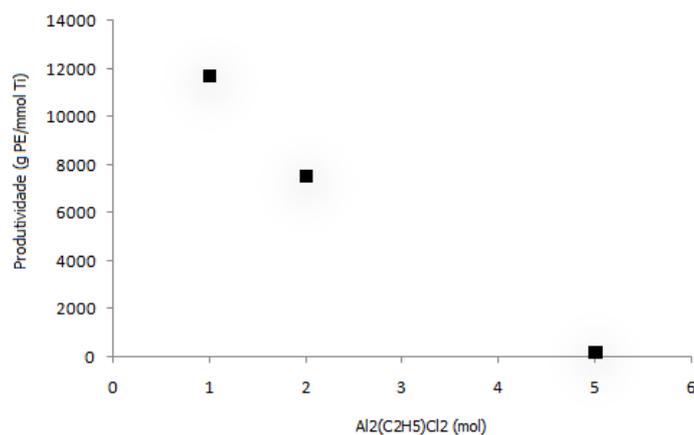


Figura 14: Variação da produtividade dos sistemas catalíticos dos exemplos 3, 7 e 8 da Tabela V.

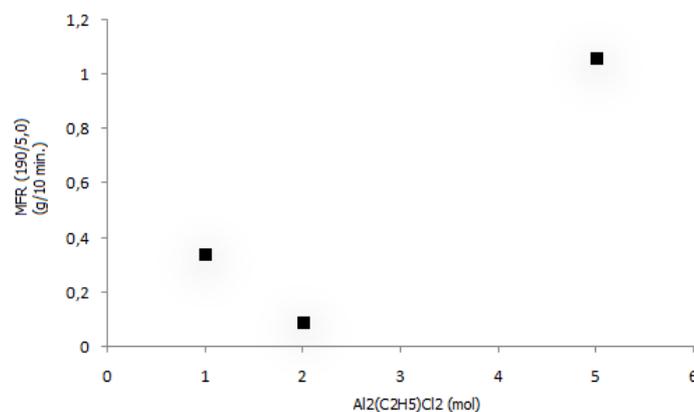


Figura 15: Variação do MFR dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos dos exemplos 3, 7 e 8 da Tabela V.

Em 1993, a *Enichem Polimeri* depositou uma patente (BR 9.202.665)⁷⁴ para polimerização de eteno utilizando um catalisador de alto rendimento bissuportado em SiO₂ e MgCl₂. A preparação envolve inicialmente a ativação da SiO₂ (d₅₀ = 40 μm) reagindo-a com um composto de magnésio - Mg(C₄H₉)_{1,5}(C₈H₁₇)_{0,5} sob temperatura e agitação controladas. Posteriormente, em outro reator, é feita a reação do suporte MgCl₂ com composto (s) de titânio também sob temperatura e agitação controladas empregando acetato de etila como solvente. A SiO₂ ativada é adicionada a esta suspensão, a qual é refluxada por determinado tempo e posteriormente seca. O pó obtido é suspenso em hexano seco, adicionado sesquicloreto de etilalúminio (EASC) e o sistema é aquecido durante 1 hora. No final deste período, o sólido é recuperado da suspensão e seco, sendo

obtido um catalisador microesferoidal. A Tabela VI mostra as diferentes variáveis testadas nos 8 catalisadores sintetizados e os resultados percentuais de titânio, magnésio, cloro e alumínio no catalisador final.

Tabela VI: Correlação entre as variáveis testadas com o percentual de Ti, Mg, Cl e Al no catalisador final⁷⁴.

Exemplo	Mg(C ₄ H ₉) _{1,5} (C ₈ H ₁₇) _{0,5} (mmol) - 20%	SiO ₂ (mmol)	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ (mmol)	TiCl ₄ (mmol)	MgCl ₂ (mmol)	EASC (mmol)	Ti total (%)	Ti ³⁺ (%) ^a	Mg (%)	Cl (%)	Al (%)
1	17,5	283	14,6	14,5	29,4	35,6	4,3	19,0	3,8	18,4	2,2
2						5,7	4,3	12,0	3,9	17,0	1,8
3						53,3	4,3	38,0	3,4	19,3	3,5
4			29,1	-		35,6	3,7	43,0	3,8	12,4	1,7
5			71,2	4,4		51,0	3,7	19,7	3,2		
6			12,3	4,2		24,0	3,5	17,0	2,1		
7			-	29		-	4,4	-	3,8	13,7	-
8			25,5	4,1		35,0	3,6	19,4	2,4		

^a O valor % do Ti³⁺ deve ser aplicado ao valor de Ti total.

A Tabela VII apresenta os resultados de polimerização de eteno dos diferentes catalisadores sintetizados em termos de produtividade (massa de PE/massa de titânio), taxa de fluidez, (ASTM D 1238) e densidade aparente do polímero (ASTM D 1895). O número do catalisador é correlato ao número da polimerização. Para as polimerizações dos exemplos 9 a 11 foi utilizado apenas o catalisador do exemplo 1.

Tabela VII: Resultados de polimerização de eteno dos catalisadores dos exemplos 1 a 8⁷⁴.

Exemplo	H ₂ /C ₂ (bar/bar)	Tempo de polim. (min.)	Al/Ti (mol/mol)	Produtividade (kg PE/ g Ti)	MFR 190/2,16 (g/10 min.)	MFR 190/21,6 (g/10 min.)	Densidade aparente (g/cm ³)
1	0,47	90	50	184	6,5	208	0,36
2				44	1,2	34,4	0,35
3				71	7,0	160	0,32
4	0,47			113	2,7	78,3	0,34
5	0,64			65	4,8	137	0,36
6				53	3,5	104	0,33
7	0,47			17	0,82	25,9	0,34
8	0,64			48	4,0	116	0,33
9	0,96	180	50	163	32,8	ND	0,35
10	0,30			420	4,1	130	0,39
11	0,21			794	0,7	25	0,37

Condições de reação: reator de 5 L, 2 L de hexano, pressão de operação de 15 bar, 90°C, TEA. ND = não determinado

A partir dos resultados de polimerização é possível correlacionar a produtividade do catalisador em função da razão molar EASC/Ti. O tipo de componente do titânio tem influência nos resultados de polimerização, sendo recomendada uma relação equimolar TiCl₄ e Ti(OC₄H₉)₄. A utilização de apenas um dos componentes de titânio na síntese do

catalisador promove redução de produtividade, sem variação significativa nos valores de taxa de fluidez e densidade aparente. Os testes realizados permitem plotar uma correlação entre o comportamento típico de produtividade de polietileno em função da razão molar $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/\text{Ti}$ (Figura 16).

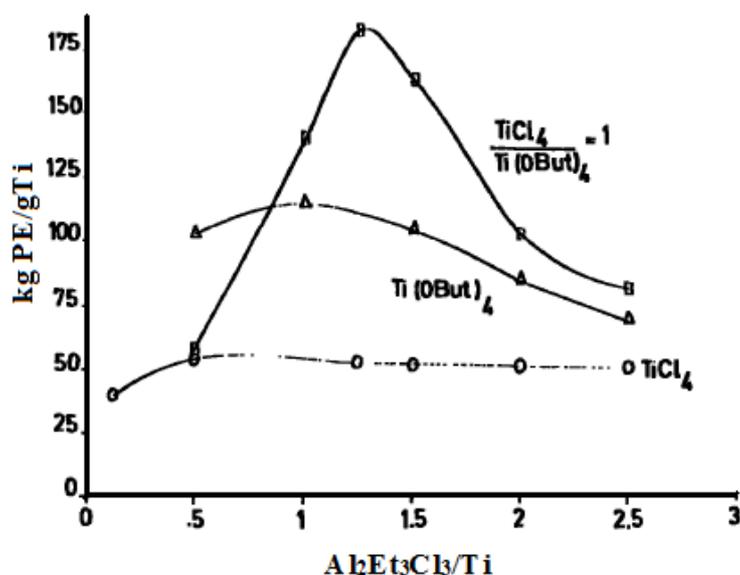


Figura 16: Produtividade de polietileno em função da razão EASC/Ti⁷⁴.

A patente US 5.648.309⁷⁵ da *Hoescht* publicada em 1997 teve como objetivo avaliar a influência dos diferentes tamanhos de partícula do $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ na síntese do catalisador e nas propriedades dos polietileno obtidos. Dentre os exemplos apresentados na patente destaca-se a síntese de um catalisador ZN a partir da reação entre $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (0,5 mol) e TiCl_4 (1,25 mol), o qual é adicionado em 5,5 horas, a 85 °C, utilizando óleo diesel como solvente. Depois de concluída a adição do TiCl_4 , o catalisador é mantido por 1 hora a 65 °C e posteriormente lavado até que o conteúdo de Ti na fase sobrenadante seja inferior a 5 mmol/L. À suspensão resultante, é adicionado $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (0,06 mol) e mantido o sistema por 20 horas em agitação a temperatura de 65 °C. O catalisador final apresentou relação Mg:Ti:Cl de 1:0,135:2,15 e recebeu identificação CAT1. Foi também preparado outro catalisador, porém utilizando apenas TiCl_4 (1 mol), o qual foi dosado em 4 horas. O catalisador final apresentou relação Mg:Ti:Cl igual a 1:0,085:2,1 e apresentou

identificação CAT2. Os resultados de polimerização são apresentados na Tabela VIII a seguir.

Tabela VIII: Resultados de polimerização de eteno do catalisador CAT1 e CAT2⁷⁵.

Catalisador	Cocatalisador	Temp. (°C)	H ₂ /C ₂ (% vol.)	Produtividade (kg PE/g cat.)	MFR (190/5,0) (g/10 min.)	Densidade aparente (g/cm ³)	d ₅₀ (µm)
CAT1	TIBA	85	0,7	30	6,0	0,34	150
CAT2	TEA		0,6	25	3,0	0,38	160

Embora os resultados de polimerização dos 2 catalisadores sintetizados não possam ser comparados, verifica-se que a presença de Ti(OC₂H₅)₄ (CAT1) permite que sejam produzidos polímeros com resultados expressivos em termos de massa molar. A utilização de TIBA como cocatalisador contribuiu para aumento da produtividade do catalisador assim como aumento da taxa de fluidez, fato este que deveria ser mais pronunciado pelo TEA, já que trata-se de um agente de transferência de cadeia mais eficiente que o TIBA⁷⁶.

Em suma, verifica-se que na síntese de catalisadores ZN, a substituição parcial de TiCl₄ por um composto orgânico de titânio parece acarretar ganhos significativos em produtividade além de ser possível produzir polímeros com variação de massa molar, os quais podem ser aplicados nos mais diferentes segmentos do mercado. De acordo com a patente da *Enichem Polimeri*, a combinação equimolar destes dois componentes de titânio, associada a uma razão Al/Ti de 1,5, favorece ganho significativo na produtividade, o que não seria obtido usando-os de forma isolada.

Dessa forma-se surgiu-nos o seguinte questionamento: seria possível propor um novo catalisador ZN heterogêneo, sem promover significativas modificações do processo industrial e dos insumos, salvo para o caso de desenvolver um vaso de armazenamento de tetra-alcóxido de titânio interligado ao reator de síntese do catalisador? As etapas de síntese do catalisador ZN deveriam ser otimizadas, promovendo redução de insumos, não havendo necessidade de remover subprodutos das reações e, principalmente, podendo ser aplicado na produção de diferentes tipos de PEAD?

3. OBJETIVOS

A presente dissertação tem como objetivo geral investigar a preparação de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos a partir de MgCl_2 gerado *in situ*, através da substituição parcial do TiCl_4 por tetra-alcóxidos de titânio, visando a produção de PEADs com massas molares, polidispersão e taxa de inchamento semelhantes aos PEADs obtidos a partir de um catalisador de referência. Paralelamente, busca-se desenvolver uma rota de síntese que permita produzir diferentes tipos de PEADs a partir de pequenos ajustes nas quantidades e/ou ordem de adição dos insumos, gerando economia tanto no tempo de preparação quanto na quantidade de matérias-primas.

Os objetivos específicos são:

- correlacionar a rota de síntese e a natureza química das espécies geradas;
- avaliar o efeito da rota de síntese na produtividade dos sistemas;
- correlacionar a natureza das espécies com as características poliméricas dos PEADs resultantes.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Os reagentes, solventes e gases utilizados na preparação dos catalisadores e nas polimerizações estão descritos na Tabela IX. Os tetra-alcóxidos de titânio utilizados na síntese dos catalisadores são apresentados na Tabela X.

Tabela IX: Reagentes e compostos usados na preparação dos catalisadores e polímeros.

Composto	Pureza	Fornecedor	Finalidade
$Mg(OC_2H_5)_2$	Mínimo 97,5%	Sivento	Suporte
$TiCl_4$	Mínimo 99,8% em massa	Akzo Nobel	Catalisador
TEA (triethylaluminio)	Mínimo 94,0% em massa	Akzo Nobel	Cocatalisador
IPRA (isoprenilaluminio)	70 - 80 % em massa em hexano		
Exxsol D-30*	> 99% em massa	Exxon Chemicals	Solvente
Hexano	Mínimo 99,4% C_6 em mol	Phillips	
Eteno	Mínimo 99,9% em mol	Braskem UNIB-RS	Monômero
Hidrogênio	Mínimo 95% em volume	Aga	Agente de transferência
Argônio	Mínimo 99,999% em volume		Gás inerte
Nitrogênio	$\geq 99,9995\%$ em mol	Braskem UNIB-RS	

* Hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos hidrogenados com faixa de destilação de 130 a 166°C.

Tabela X: Especificação dos tetra-alcóxidos de titânio utilizados na síntese dos catalisadores.

Tetra-alcóxido de titânio	CAS number	Fornecedor	Densidade (g/cm³)	Massa molar (g/mol)
Tyzor ET ⁷⁷ Tetra-etóxido de titânio - Ti(OC ₂ H ₅) ₄	3087-36-3	DuPont™	1,09	228,11
Tyzor IPT ⁷⁸ Tetra-isopropóxido de titânio - Ti(OC ₃ H ₇) ₄	546-68-9		0,955	284,22
Tyzor TnBT ⁷⁹ Tetra-butóxido de titânio - Ti(OC ₄ H ₉) ₄	5593-70-4		0,996	340,32

Na Tabela XI são descritos os demais reagentes utilizados na purificação dos solventes e na caracterização dos catalisadores e polímeros.

Tabela XI: Reagentes utilizados na purificação dos solventes e análise dos catalisadores e polímeros.

Composto	Pureza	Fornecedor	Finalidade
Acetofenona	99% em massa	Vetec	Purificação do hexano
Sódio metálico	Não indicada	Merck	
KC Trockenperlen (Peneira molecular 10 Å)	Não indicada	Engelhard	
Sílica Grace 564 CS		Grace	
TCB (1,2,4 - triclorobenzeno)	99,90%	Fischer Scientific	GPC - solvente
Ácido sulfúrico	95-97%	Merck	Análise dos catalisadores
Solução de água oxigenada	Mín. 30% de água oxigenada		
Dióxido de titânio	98,60%		
Nitrato de prata	Mín. 99,8%		
Sal dissódico de EDTA	> 99%		
Acetato de amônio	Mín. 98%		
Estearato de cálcio	Não indicada	CHO	Aditivção do PEAD para análise reológica
Antioxidante primário tetra- fenólico		Ciba	
Antioxidante secundário fosfito			

Na preparação e manipulação dos catalisadores Ziegler-Natta foi empregada a técnica de Schlenk, utilizando argônio como gás de inertização. Nos procedimentos no reator de polimerização (inertização, pressurização, transferências e descargas) e na câmara de luvas utilizou-se nitrogênio seco.

O Exxsol D30, solvente de preparação dos catalisadores, foi seco em peneira molecular (10 Å) por 12h antes da utilização, sendo inertizado pela passagem de gás inerte, argônio ou nitrogênio, por pelo menos duas horas.

O hexano, solvente de polimerização, foi seco inicialmente em peneira molecular Grace 564 CS por 12h, seguido de secagem mediante refluxo com sódio metálico com acetofenona como indicador do final do processo e finalmente destilado para um

recipiente com a mesma peneira molecular. Borbulhou-se nitrogênio ou argônio por 1 hora para manter o hexano sob atmosfera inerte.

Nos dois processos, a peneira molecular foi previamente seca a $\pm 200^{\circ}\text{C}$ por 4h antes da utilização.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho procedeu-se a síntese e caracterização dos catalisadores, testes de polimerização e a caracterização dos polímeros obtidos conforme detalhado no fluxograma da Figura 17.

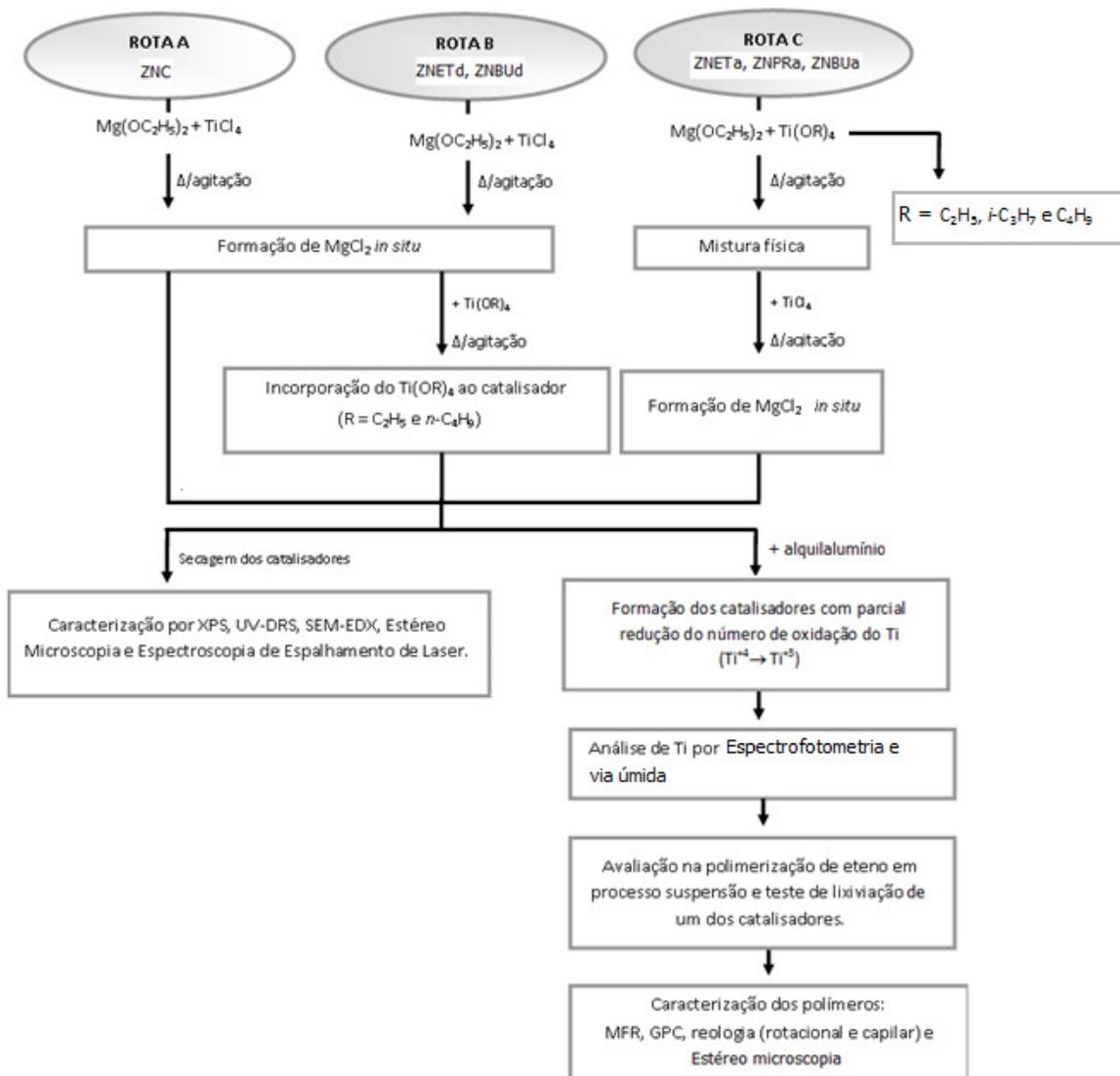


Figura 17: Fluxograma do procedimento experimental

As diferentes etapas da Figura 17 estão detalhadas a seguir.

4.3 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A Figura 18 ilustra o sistema de preparação dos catalisadores empregado, sendo este procedimento realizado no laboratório de polimerização (*Bunker*) da Braskem. Basicamente empregou-se balão de 1 L de 4 bocas (A) com manta de aquecimento dotado

de sensor (B) e programador de temperatura (C), sistema de agitação mecânica (D), tubulação para alimentação de baixo fluxo de argônio (E), funil de adição graduado (F) para dosagem do solvente hidrocarboneto, TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OR})_4$ e alquilalumínio e condensador (G) através do qual os gases/vapores liberados migravam para 2 vasos seladores (H).

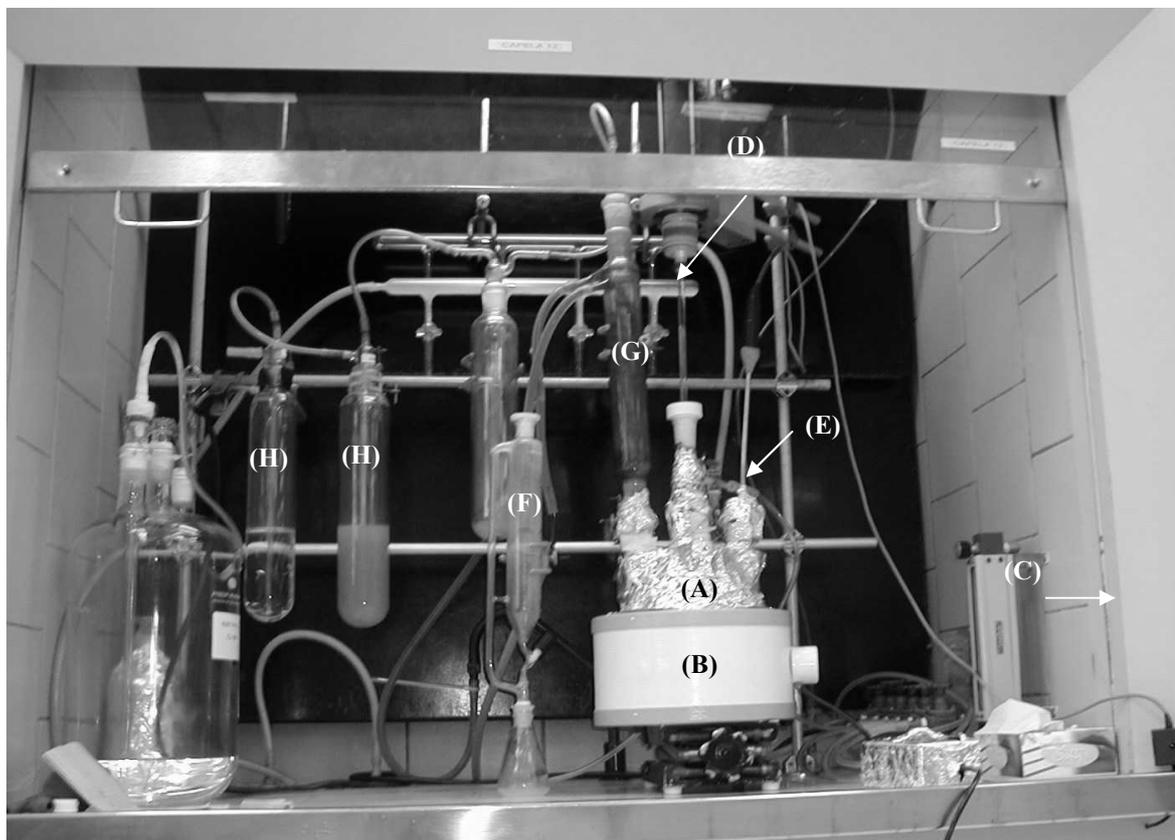


Figura 18: Sistema de preparação do catalisador em laboratório.

Foram preparados os seguintes catalisadores: ZNETa, ZNPRa e ZNBUs, catalisador em que o tetra-alcóxido de titânio é adicionado antes do TiCl_4 (Rota C), e ZNETd e ZNBUD, catalisador em que o tetra-alcóxido de titânio é adicionado depois do TiCl_4 (Rota B). Inicialmente adicionou-se o $\text{Mg}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ao Exxsol D30 seguido de agitação do sistema. Posteriormente, cada composto de titânio - TiCl_4 ou $\text{Ti}(\text{OR})_4$ - foi adicionado em um tempo de uma hora mantendo a temperatura acima de 60°C . Nesta etapa se forma o MgCl_2 *in situ* e o catalisador suportado. Antes da polimerização, os catalisadores foram pré-ativados com ativador específico, etapa na qual o número de oxidação do titânio é reduzido de +4 para +3. Foram também inseridos outros dois catalisadores sendo que em um deles empregou-se o mesmo procedimento descrito

anteriormente, porém não foi utilizado tetra-alcóxido de titânio (Rota A). O outro catalisador, que é usualmente utilizado em planta industrial e servirá como referência, também consistiu em formar o $MgCl_2$ *in situ* pela reação do $Mg(OCH_2CH_3)_2$ com $TiCl_4$ à temperatura superior de $60^\circ C$. O procedimento de redução do catalisador foi então realizado, seguido de pré-ativação do mesmo com alquilalumínio.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores envolveu um conjunto de técnicas analíticas complementares descritas a seguir. Nas análises utilizaram-se os catalisadores antes da redução (catalisador branco), ou seja, os catalisadores não foram pré-ativados. Como estes catalisadores no final da preparação são dispersões em solvente hidrocarboneto, faz-se necessário a secagem prévia dos mesmos antes da análise.

4.4.1 Secagem dos Catalisadores

A Figura 19 ilustra o procedimento de secagem do catalisador utilizado. Em um tubo de Schlenk contendo na base um filtro de vidro sinterizado e bocal macho foi conectado a um balão com saída lateral. Na saída lateral do tubo de Schlenk alinhou-se argônio e na saída lateral do balão vácuo. Com o vácuo mantido fechado e sob atmosfera de argônio, transferiu-se a quantidade desejada da dispersão do catalisador não reduzido, conforme a capacidade do tubo de Schlenk. Após, o tubo de Schlenk foi tampado, o fluxo de argônio foi interrompido e o vácuo aberto. Todo sistema foi vedado com parafilme e o tubo de Schlenk foi coberto com papel alumínio, deixando-se o sistema sob vácuo por no mínimo 12h. Após, na câmara de luvas e sob atmosfera inerte, transferiu-se o catalisador seco para frascos apropriados com a ajuda de espátula, bastão de vidro e placa de alumínio com capacidade de 100 mL.

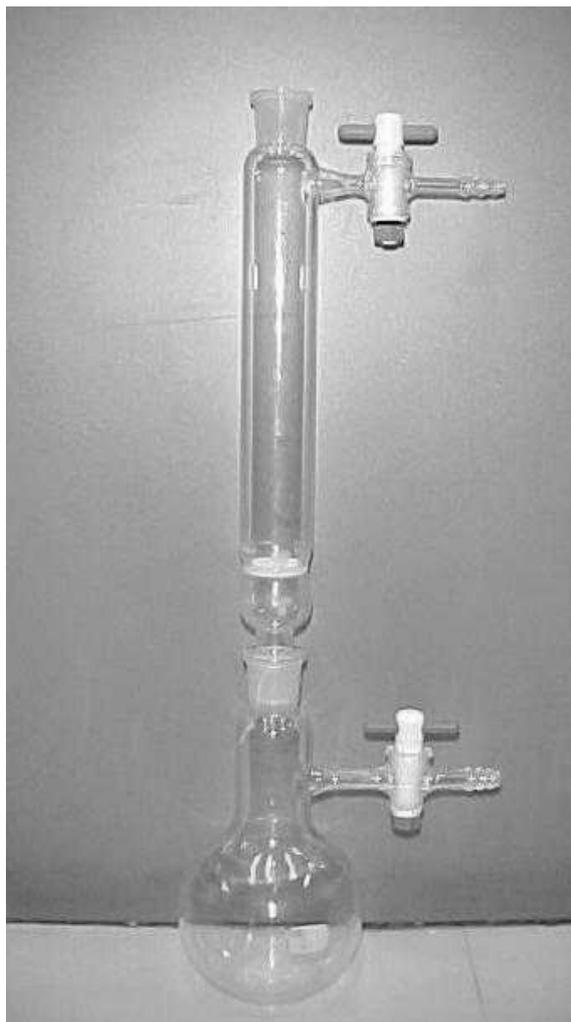


Figura 19: Sistema de secagem do catalisador branco em laboratório

4.4.2 Análises de Ti por Espectrofotometria na região visível e Via Úmida

A determinação de Ti foi realizada no laboratório de controle de qualidade (LCQ) da Braskem, empregando técnicas de via úmida descritas a seguir, utilizando um volume de amostra de catalisador suspensão de 10 mL (aproximadamente 0,1 g a 1,0 g)⁸⁰.

Para determinar o teor de Ti total, a amostra de catalisador foi digerida em H₂SO₄ 6N, sendo que a solução ácida de Ti (IV) na presença de H₂O₂ produz espécies de diferentes colorações. As espécies coloridas formadas têm sido reconhecidas como [TiO(SO₄)₂]⁻² ou íon similar, mas também têm sido formuladas como [Ti(H₂O₂)]⁺⁴ ou um complexo análogo.

Como a intensidade da coloração é diretamente proporcional à concentração de Ti na amostra, a quantificação do teor de Ti foi feita por espectrofotometria visível (410 nm) no Espectrofotômetro Lambda 2 da Perkin-Elmer.

A determinação do Ti^{+3} é feita por oxirredução. A solução ácida de Ti foi titulada com uma solução de concentração conhecida de sulfato de cério IV. A análise deve ser executada sob atmosfera inerte, uma vez que o Ti^{+3} oxida-se facilmente.

4.4.3 Espectrometria Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Determinações da energia de ligação por XPS foram realizadas em uma estação Omicron-SPHERA, usando radiação Mg/K- α (1253,6 eV). Durante a aquisição do espectro, uma energia de passo de 50 eV foi empregada. As amostras em pó foram dispostas sobre uma fita adesiva de cobre com dupla face montadas sobre um porta amostra de tântalo.

4.4.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa (UV-DRS)

A técnica de UV-DRS baseia-se na comparação da intensidade da luz espalhada por uma camada fina de catalisador. A luz espalhada pelo catalisador e a da refletância, registrada em função do comprimento de onda, constitui o espectro de reflectância difusa. Informações como o estado de oxidação, esfera de coordenação ao redor do átomo de metal de transição, coexistência de íons com diferentes estados de oxidação, além de aspectos quantitativos que permitem avaliar as concentrações dos íons de metal de transição são obtidas a partir do UV-DRS.

As amostras de catalisadores previamente secas conforme procedimento descrito no item 4.3.1 foram depositadas em porta-amostra sob atmosfera inerte e introduzidas no aparelho Varian Cary 100.

4.4.5 Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão de Energia (SEM-EDX)

A técnica de SEM-EDX foi aplicada na quantificação dos teores de Ti e Mg e mapeamento de distribuição destes elementos na superfície dos catalisadores.

Para a preparação das amostras, uma pequena quantidade de catalisador foi depositada sobre fita de carbono dupla face fixada em porta-amostra sob atmosfera inerte, removendo-se o excesso de catalisador. O porta-amostra foi colocado em Schlenk contendo sílica sob atmosfera inerte e posteriormente conduzido para metalização com ouro por 50 a 60 s com tensão de 40 mA no equipamento Sputtering Balzers Union modelo SCD 040 (sob vácuo). A análise foi realizada no CME-UFRGS em um microscópio eletrônico de varredura-espectrômetro de energia dispersiva de Raios-X Jeol, modelo JSM 5800, operando em 20 kV. As ampliações, tensões, distância de trabalho e aumento real são descritas nas micrografias.

4.4.6 Espectroscopia de Espalhamento de Laser

A distribuição do tamanho de partículas e determinação do tamanho médio de partícula (d_{50}) das amostras de catalisador foi obtida por um analisador Malvern, modelo Mastersizer 2000 acoplado a um acessório Hydro 2000 UM (A), disponível na Braskem-RS. Os catalisadores foram inicialmente secos fluxo de nitrogênio por 24 horas. Para análise, as amostras foram diluídas em hexano a uma concentração em torno de 0,10 % (p/v).

4.5 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização em laboratório foram realizadas no *Bunker* da Braskem por processo suspensão, em reator de aço inox (tipo autoclave), com capacidade de 1,5 L (Figura 20). O mesmo possui acoplados os seguintes acessórios:

- agitador mecânico apropriado para rotações da ordem de 750 rpm;
- medidor de temperatura tipo termopar acoplado a um controlador de temperatura;

- controlador de pressão;
- válvula pneumática para controle da vazão de água fria na camisa do reator;
- válvula para entrada de gases e adição de reagentes e de despressurização do sistema.

Semanalmente, antes de iniciar uma série de polimerizações, o reator era limpo e polido com escova de aço. Após, sofria um processo de cozimento que consistia em simular uma reação, por uma hora a 85°C, dosando-se 1000 mL de hexano e 20 mL de cocatalisador (TEA). Antes de cada polimerização, o reator era purgado com nitrogênio, hidrogênio e eteno.

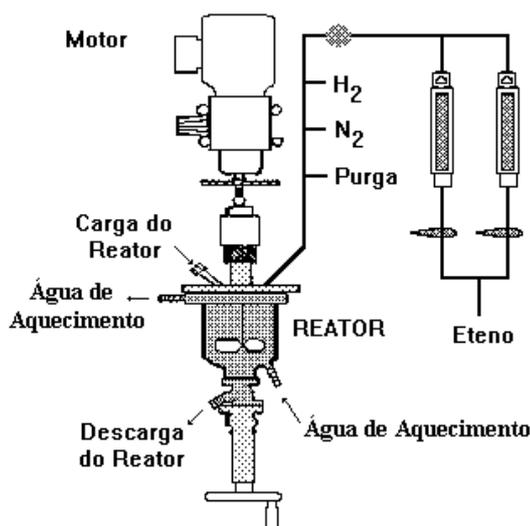


Figura 20: Representação do reator de bancada.

Sucintamente, seguiu-se o seguinte procedimento:

- prepara-se \pm 250 mL da solução diluída do catalisador em Exxsol D30, utilizando a técnica de Schlenk;
- adiciona-se ao hexano, já inertizado (volume final de 750 mL), cocatalisador em quantidade suficiente para obter-se a razão Al/Ti definida para o experimento, usualmente 50, e esta solução é então transferida para o reator. Para acerto da razão

Al/Ti, o teor de Ti é quantificado previamente por espectrofotometria visível, conforme item 4.4.2;

- c) uma quantidade da diluição do catalisador preparada anteriormente é dosada diretamente ao reator, através de pipetagem desta, em meio inerte. Fecha-se o reator, zerando o manômetro. Inicia-se a agitação (750 rpm) e o aquecimento;
- d) após atingida a temperatura de 85°C, alimenta-se H₂ conforme pressão desejada;
- e) a polimerização é mantida por duas horas, a partir da estabilização da temperatura no valor ajustado e abertura das válvulas dosadoras de etileno (através de uma válvula controla-se a pressão de etileno a ser mantida);
- f) no final do tempo, descarrega-se o reator, que é lavado com hexano;
- g) a massa de polímero obtida é filtrada à pressão reduzida e seca por no mínimo uma hora em estufa a vácuo (90-100°C);
- h) pesa-se o produto para se obter o rendimento. A amostra está pronta para os demais ensaios de caracterização.

As quantidades dos reagentes, bem como as condições de teste e condição padrão de polimerização, estão descritas de forma sucinta na Tabela XII. A condição padrão serve de reação referência, para controle das condições gerais de polimerização ou checagem do sistema. A massa de polímero obtida em cada reação de polimerização deve ser suficiente para posterior caracterização.

Tabela XII: Condições de reação da polimerização de eteno

Reagentes / Parâmetros	Teor / Condição de teste	Teor / Condição padrão
Catalisador	Variável	0,02 mmol
Hidrogênio		0,63 bar
Eteno	6,2 bar	
Razão molar Al/Ti	Variável	50
Temperatura de reação	85 °C	
Tempo de reação	2 h	
Agitação	750 rpm	

4.6 TESTE DE LIXIVIAÇÃO

O teste de lixiviação também foi realizado no *Bunker* da Braskem a fim de avaliar a efetividade na heterogeneização, através da migração do titânio suportado no $MgCl_2$ para o solvente de reação após transcorrido o período de pré-contato com alquilalumínio. O reator de polimerização deve estar previamente preparado conforme descrito no item 4.4. O catalisador utilizado para este ensaio foi o ZNETd, com teor de Ti total igual a 134 mmol/L. O procedimento utilizado para o teste de lixiviação é descrito a seguir:

a) em um reator de vidro de impregnação previamente inertizado, alinhado baixo fluxo de nitrogênio e contendo funil de sinterização, transferir ± 25 mL de catalisador final pré-ativado;

b) adaptar um agitador mecânico ao reator de impregnação e transferir o cocatalisador (TEA) empregando a relação Al/Ti igual a 50 (mol/mol), a mesma utilizada na reação de polimerização descrita no item 4.5. Este procedimento de pré-contato só foi realizado externamente, pois o interesse era avaliar a migração do titânio para a fase sobrenadante;

c) deixar em agitação por aproximadamente 10 - 15 minutos e transferir (garantindo que a pressão no interior do reator esteja positiva) o filtrado para um Schlenk inertizado com argônio utilizando uma cânula de material inerte;

d) determinar o teor de titânio total no filtrado do catalisador;

e) uma quantidade da solução filtrada é dosada diretamente ao reator à temperatura de 60 °C, através de pipetagem desta, em meio inerte. Fecha-se o reator, zerando o manômetro. Inicia-se a agitação (750 rpm) e aumenta-se a temperatura do reator até 85 °C, na qual será iniciada a dosagem do monômero. As operações subseqüentes devem ser realizadas conforme descrito nos itens “d” até “h” e Tabela XII do item 4.5.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DO PEAD

As metodologias empregadas na caracterização do PEAD são detalhadas a seguir, sendo que se aborda de forma mais aprofundada as técnicas de MFR, GPC, taxa de inchamento, reometria rotacional, densidade aparente e estereo microscopia.

O pó obtido na reação de polimerização utilizando o catalisador previamente lixiviado foi caracterizado pela técnica de GPC.

4.7.1 Taxa de Fluidez

A taxa de fluidez (*Melt Flow Rate* - MFR) é o parâmetro comumente utilizado para avaliação da fluidez de um polímero, sendo utilizado como parâmetro de classificação dos tipos de PEAD. Apresenta também importância como controle da ordem de grandeza da massa molar durante o processo de polimerização e é determinada utilizando-se um plastômetro de extrusão.

A taxa de fluidez foi determinada em um plastômetro da marca Göttfert, modelo MP-E, disponível no LCQ da Braskem, e a análise consiste em determinar a quantidade de massa polimérica fundida que escoar num determinado tempo por um orifício de 2,1 mm ao ser submetida à pressão de uma carga de 2,16 kg, 5 kg ou 21,6kg a 190°C. O resultado é expresso em g/10min.

A razão da taxa de fluidez (*Flow Rate Ratio* – FRR) é a razão do MFR obtido com a carga maior pelo obtido com a carga menor. O FRR permite ter-se uma noção da distribuição de massas molares do polímero, e quanto maior este valor, mais larga é a distribuição de massas molares.

4.7.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As médias das massas molares e a polidispersão dos polímeros foram determinadas por cromatografia líquida por permeação em gel (GPC) no CTI Braskem-RS.

Na análise por GPC, foi utilizado um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno, para montagem da curva de calibração. Para checagem da curva, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Foi usado um conjunto com quatro colunas Toso-Hass (HT³, HT⁴, HT⁵ e HT⁶) e uma pré-coluna 500 Å.

As amostras foram injetadas em solução a 0,1% em 1,2,4-triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1 g/L de BHT, com fluxo de 1,0 mL/min a 140 °C.

As curvas de GPC foram deconvoluídas, utilizando-se planilha do Microsoft Excel. A solução numérica das deconvoluções foi feita a partir do aplicativo *Solver*, que usa o código de otimização não linear chamado *Generalized Reduced Gradient (GRG2)*^{81,82}. Os resultados obtidos são as massas molares médias e a proporção de massa produzida por cada sítio ativo, as quais são calculadas como sendo curvas integrantes da curva de distribuição de massa molar do polímero. Em todos os casos, para estabelecer a melhor deconvolução buscou-se o menor resultado do parâmetro⁸³, que representa a diferença entre pontos da curva real e da curva ajustada ou teórica, sem que, com isso, houvesse sobreposição de picos.

4.7.3 Taxa de Inchamento

A taxa de inchamento consiste da razão entre o diâmetro do extrusado e o diâmetro do capilar e este parâmetro é utilizado na determinação da aplicabilidade do PEAD obtido.

Os ensaios para determinação da taxa de inchamento do polietileno foram realizados à temperatura de 190°C, em reômetro capilar marca Instron, modelo 3210, com cilindro reto e polido com diâmetro interno de 0,375 polegadas, tendo acoplado um capilar com diâmetro de 0,0201 e comprimento de 0,2484 polegadas, com relação de comprimento por diâmetro (L/D) de 12, disponível no LCQ da Braskem. A célula de carga de 25 kN pressiona o polímero fundido através do capilar, sendo realizadas medidas da taxa de inchamento do extrusado em velocidades de extrusão de 1, 4 e 7 mm min⁻¹, o que representa taxas de cisalhamento de 90, 358 e 627 s⁻¹, respectivamente. Os polímeros na forma de pó foram aditivados com estearato de cálcio, antioxidante primário tetra-fenólico e antioxidante secundário fosfito, a fim de protegê-los da degradação durante a preparação dos corpos-de-prova e/ou realização dos ensaios.

4.7.4 Reometria Rotacional (Reômetro de Placas Paralelas)

Os ensaios de reometria rotacional foram realizados no CTI da Braskem em um reômetro de placas paralelas SR Rheometrics modelo SR 5000 a 190 °C, conforme norma ISO/FDIS 6721-10⁸⁴. Os corpos-de-prova (placas) com 1 mm de espessura e 30 mm de diâmetro, foram obtidos através de moldagem por compressão, dos pós dos polímeros aditivados, conforme norma ASTM D 1928⁸⁵. Através desta técnica foram obtidos dados relativos à viscosidade dos polímeros obtidos.

Na determinação da viscosidade zero, foram realizados testes com tensão constante de 500 Pa e faixa de frequências entre 0,1 e 250 rad s⁻¹. A viscosidade zero foi obtida projetando-se a curva de viscosidades em frequência zero (eixo x = 0).

4.7.5 Densidade aparente

O ensaio de densidade aparente consiste em introduzir uma quantidade conhecida da amostra de polímero pela borda superior do funil, mantendo a borda inferior fechada. Escoar o pó de polímero para dentro de uma proveta graduada de volumes conhecidos e determinar a massa de amostra escoada. A densidade aparente do pó de polímero é obtida pela razão entre a massa de polímero escoada para dentro da proveta pelo volume de ocupado pela amostra. Importante observar que as dimensões do funil e da proveta são conhecidas e que a borda inferior do funil fica a uma distância de 3,8 cm da borda da proveta.

4.8 MORFOLOGIA DOS CATALISADORES E POLÍMEROS

4.8.1 Estéreo Microscopia

O estéreo microscópio foi empregado na obtenção de dados morfológicos, tais como formato e tamanho de partícula dos catalisadores e polímeros. A análise foi realizada no CTI da Braskem em um estéreo microscópio, modelo Z216 da Leica, empregando luz incidida e ampliação de 40 vezes. As amostras em pó foram dispostas

sobre uma lâmina de vidro, sendo verificadas as semelhanças e diferenças entre as partículas de catalisador e polímero.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

No presente estudo, uma série de catalisadores Ziegler-Natta (ZN) heterogêneos foram preparados, nos quais foram variadas a natureza da fonte de Ti (TiCl_4 e $\text{Ti}(\text{OR})_4$), a natureza do tetra-alcóxido (R = etila, isopropila ou butila), bem como a ordem de adição dos reagentes. Disso resultaram 5 catalisadores ZN, gerados a partir de diferentes tetra-alcóxidos, a saber: etila (ET), isopropila (PR) e butila (BU), que foram adicionados antes (a) ou depois (d) do TiCl_4 . A notação empregada no decorrer desse manuscrito leva em conta essas informações. Assim, ZNETa significa um catalisador Ziegler-Natta, que empregou inicialmente $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, seguido da adição de TiCl_4 . Para fins de comparação, dois outros catalisadores foram também empregados: um utilizando apenas TiCl_4 como fonte de Ti (ZNC) e outro, de referência, empregado em processo industrial (ZNT). Foi também avaliada a lixiviação do catalisador para a fase sobrenadante, sendo utilizado o sistema catalítico ZNETd-TEA.

Os teores de titânio e magnésio presentes nos catalisadores foram determinados, inicialmente, por espectroscopia dispersiva de Raios-X acoplado a microscópio eletrônico de varredura (SEM-EDX). Os teores de titânio também foram determinados por absorciometria no UV-Vis, via úmida, espectroscopia fotoelétrica de Raios-X e espectroscopia de reflectância difusa (UV-DRS). A morfologia dos catalisadores foi determinada por estéreo microscopia.

Os catalisadores sintetizados foram testados na polimerização de eteno, tendo como parâmetros avaliados a atividade catalítica, a resposta ao hidrogênio (obtida pela determinação da taxa de fluidez dos polímeros), massa molar, polidispersão e reologia. Foi também determinada a morfologia do polímero por estéreo microscopia a fim de correlacionar com a morfologia do catalisador heterogêneo.

Foi também determinado o diâmetro médio (d_{50}) dos catalisadores utilizando espectroscopia de espalhamento de laser e a densidade aparente dos polímeros.

5.2 ANÁLISE DO TEOR DE TITÂNIO NOS CATALISADORES POR ABSORCIOMETRIA NO UV-VIS (410 nm) E VIA ÚMIDA

Os valores de Ti total e percentual de Ti^{+3} dos catalisadores ZNETa, ZNPra, ZNBUs, ZNETd, ZNBUD, ZNT e ZNC, determinados conforme descrito na metodologia do item 4.4.2, são apresentados na Tabela XIII. Para os catalisadores ZNBUs e ZNBUD, foram também empregadas outras duas razões molares $Ti(OR)_4/TiCl_4$.

Tabela XIII: Composição química dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	$Ti(OR)_4/TiCl_4$	Tetraalcóxido de titânio	Ti total (mmol/L)	% Ti^{+3}
ZNBUs	3,0	$Ti(OC_2H_5)_4$	76 ± 4	$23,2 \pm 0,7$
	1,0		307 ± 13	$95,0 \pm 1,1$
	0,3		130 ± 7	$99,3 \pm 0,3$
ZNBUD	3,0	$Ti(OC_2H_5)_4$	31 ± 2	$92,5 \pm 0,5$
	1,0		20 ± 3	$97,1 \pm 1,5$
ZNPra	0,3	$Ti(OC_3H_7)_4$	108 ± 15	$89,7 \pm 0,1$
ZNETa		$Ti(OC_3H_7)_4$	108 ± 9	$86,0 \pm 1,0$
ZNETd		$Ti(OC_2H_5)_4$	148 ± 10	$85,0 \pm 0,9$
ZNETd			134 ± 11	$92,0 \pm 1,7$
ZNC - TEA			117 ± 6	$97,3 \pm 0,8$
ZNT - TEA	-	-	ND	$82,5 \pm 1,9$

ND: não determinado

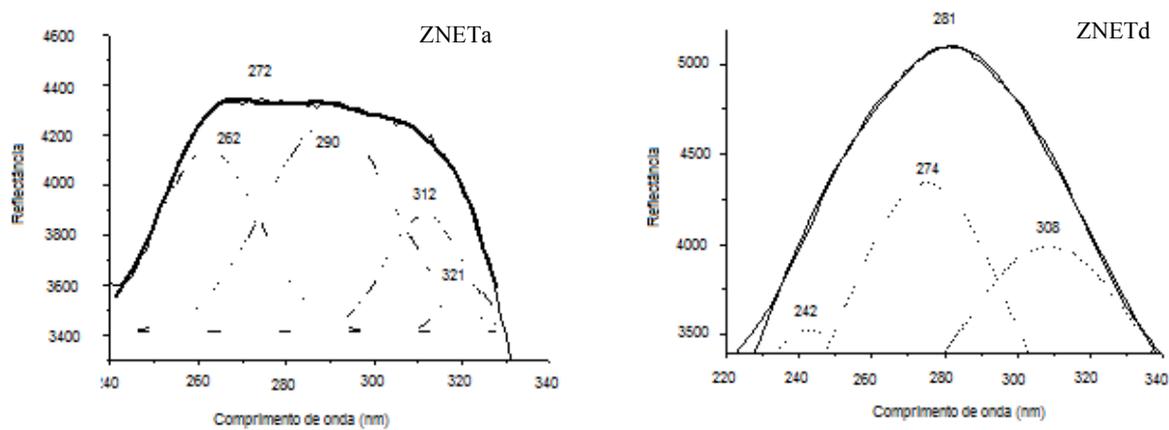
Com exceção do catalisador ZNBUs, no qual foi utilizado razão molar $Ti(OR)_4/TiCl_4$ igual a 3,0, todos os catalisadores apresentaram percentual de titânio com número de oxidação superior a 85 %, indicando que grande parte do titânio adicionado foi efetivamente reduzido pelo alquilalumínio adicionado na etapa de redução. Cabe salientar que os catalisadores são pré-ativados através da reação com alquilalumínio para melhorar a capacidade da reação e o comportamento inicial da polimerização²⁷. Estudos em escala industrial ratificam que existem outras implicações relacionadas à pré-ativação dos catalisadores com alquilalumínio tais como reduzir a densidade aparente do polímero obtido e minimizar a geração de finos durante a polimerização, tendo como premissa o emprego de uma razão Al/Ti ótima⁸⁶. O fato do catalisador ZNBUs, com razão

$\text{Ti(OR)}_4/\text{TiCl}_4$ igual a 3,0, apresentar pequena quantidade de Ti^{+3} pode ser justificada pelo excesso de tetra-butóxido de titânio. Além disso, o fato de tratar-se de uma molécula volumosa, o acesso do TiCl_4 e demais insumos pode ter sido dificultado, e a formação dos sítios ativos ficou prejudicada devido a uma provável má formação de MgCl_2 *in situ*. O MgCl_2 gerado *in situ* ocorre através da cloração do magnésio pelo TiCl_4 , com subsequente redução no tamanho de partícula, precipitação e aglomeração de sub-partículas deste cloreto de magnésio. Durante a formação das partículas do catalisador ocorre a fixação neste de moléculas de compostos de titânio gerados na reação. As transições eletrônicas ocorridas durante esta etapa foram avaliadas por XPS e os resultados serão apresentados no item 5.5. Em presença de alquilalumínio pode ter ocorrido sobre-redução do titânio, levando à formação de Ti^{+2} .

Por tratarem-se de catalisadores em suspensão, foi realizada análise da fase sobrenadante. Essa análise é realizada após a adição dos compostos de titânio a fim de garantir que todo o titânio adicionado reagiu com o $\text{Mg(OC}_2\text{H}_5)_2$ e que não é necessária uma etapa de lavagem adicional antes da adição do alquilalumínio. Estima-se que a existência de titânio solúvel possa ocasionar sobre-redução do metal de transição pela ação do alquilalumínio, com redução na valência de +4 para +2, dificultando as reações de transferência do monômero⁸⁶. Na presente investigação, verificou-se que o catalisador ZNBu_a (razão $\text{Ti(OR)}_4/\text{TiCl}_4$ igual a 3,0) apresentou teor de titânio solúvel superior a 20 mmol/L. Este valor é referencial na síntese do catalisador ZNT, cujo teor de Ti sobrenadante não pode ser superior a este valor, sob risco de comprometer toda a batelada de catalisador preparada. Mesmo assim, optou-se por não adicionar uma etapa de lavagem, pois trata-se de uma receita totalmente diferente da receita do catalisador ZNT. Com excessão do catalisador ZNC, cujo valor de Ti total na fase sobrenadante foi nula, os demais catalisadores sintetizados apresentaram teor de Ti solúvel inferior a 2 mmol/L, indicando que a quantidade total de titânio adicionada reagiu plenamente.

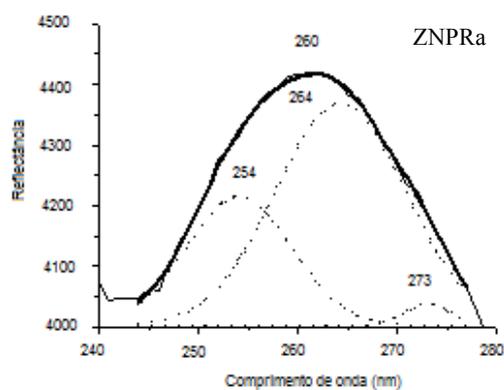
5.3 ANÁLISE DA NATUREZA DOS SÍTIOS CATALÍTICOS NOS CATALISADORES ZNT, ZNC, ZNETa, ZNPRa, ZNBuA, ZNETd e ZNBuD por UV-DRS

Os espectros obtidos da relação da refletância com o comprimento de onda estão mostrados na Figura 21.



(a)

(b)



(c)

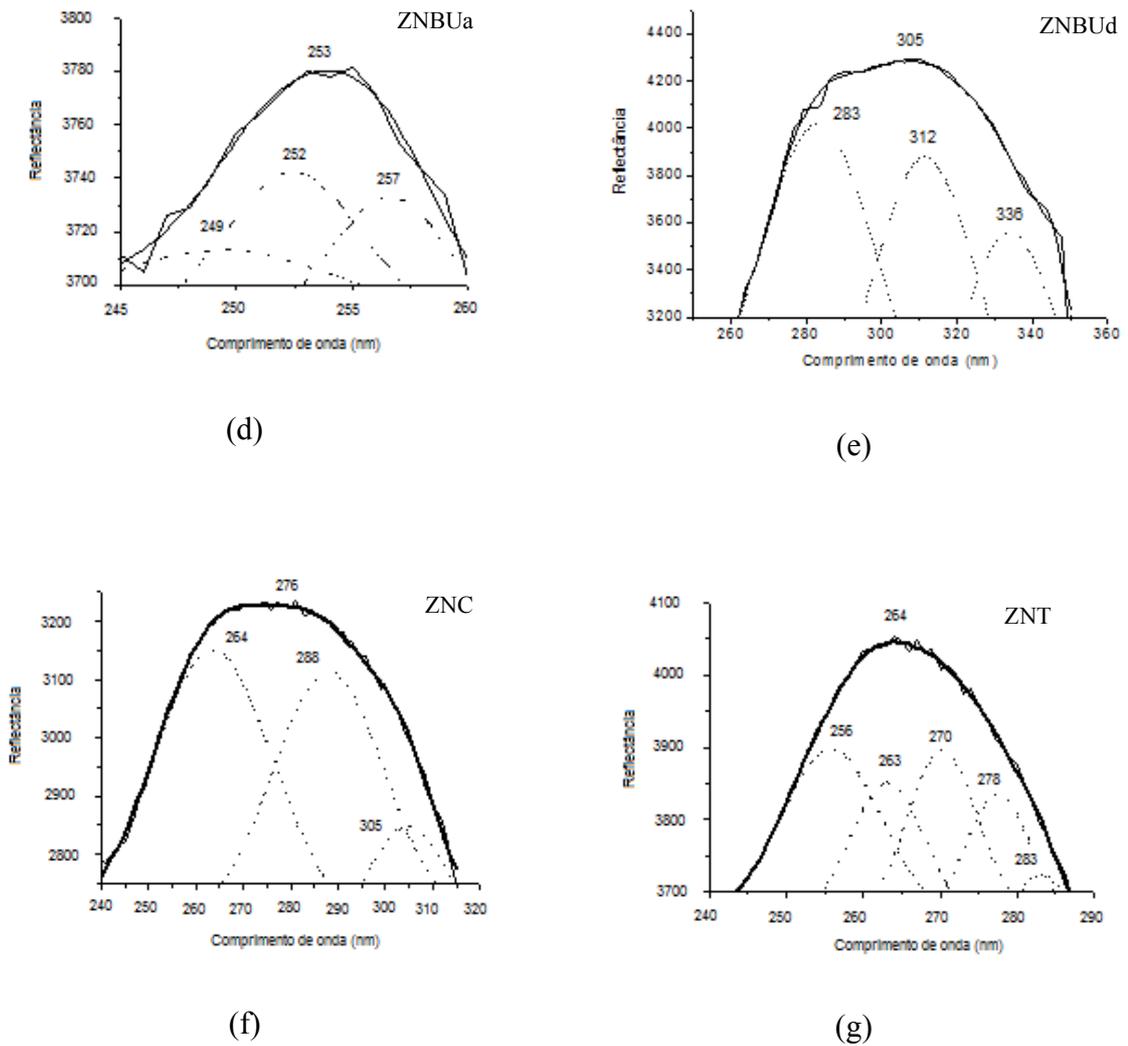


Figura 21: Espectro de UV-DRS dos catalisadores ZNETa (a), ZNETd(b), ZNPRa (c), ZNBuA (d), ZNBuD (e), ZNC (f) e ZNT (g) (linhas sólidas) e suas deconvoluções usando um número mínimo de curvas Gaussianas (linhas pontilhadas)

Nos sete espectros, nota-se a presença de uma banda larga com comprimento de onda entre 250 e 280 nm, sendo esta atribuída, muito provavelmente, às bandas de transferência de carga do O^{2p} proveniente do tetra-alcóxido para o orbital d vazio do Ti^{+4} ⁸⁷. A fim de identificar as espécies de titânio presentes na superfície do catalisador, os espectros de UV-DRS foram deconvoluídos. Cabe ressaltar que a deconvolução é uma ferramenta matemática que permite determinar as espécies químicas presentes em cada catalisador, sendo utilizando o menor número possível de curvas Gaussianas buscando

manter o formato do espectro original. A Tabela XIV apresenta o comprimento de onda, o percentual relativo e a atribuição designada para cada banda.

Tabela XIV: Resultados de deconvolução dos espectros de UV-DRS para os catalisadores sintetizados e para o catalisador ZNT.

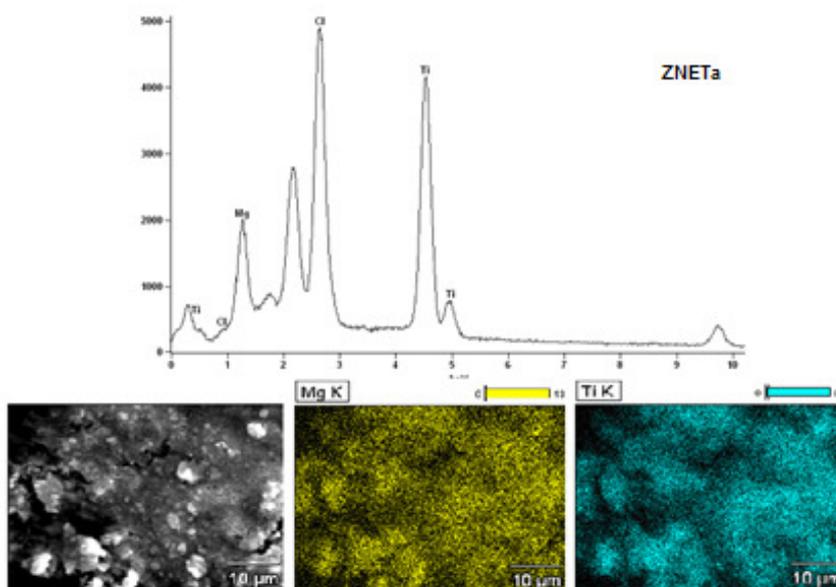
Catalisador	Comprimento de onda (nm)	% relativo	Atribuição
ZNETa	262	23	Ti pentacoordenado
	290	38	
	312	29	Ti (IV) octaédrico em espécies oligoméricas
	321	9	
ZNETd	242	7	Ti pentacoordenado
	274	49	Ti (IV) octaédrico em espécies oligoméricas
	308	44	
ZNPRa	254	32	Ti pentacoordenado
	264	66	
	273	2	
ZNBUs	249	22	Ti pentacoordenado
	252	43	
	257	35	
ZNBUD	283	53	Ti (IV) octaédrico em espécies oligoméricas
	312	32	
	335	15	
ZNC	264	38	Ti pentacoordenado
	288	50	
	305	12	Ti (IV) octaédrico em espécies oligoméricas
ZNT	256	38	Ti pentacoordenado
	263	19	
	270	21	
	278	18	
	283	5	

Verifica-se a existência de duas categorias com diferentes espécies químicas: a deconvolução dos espectros de UV-DRS dos catalisadores ZNC, ZNETa, ZNETd e ZNBUD indicou a presença tanto de espécies de Ti pentacoordenadas quanto Ti (IV) octaédrico em espécies oligoméricas, sugerindo que os sítios ativos formados em ambos catalisadores possam apresentar comportamento semelhante na polimerização de eteno com similar atividade catalítica e resposta ao hidrogênio. Para os catalisadores ZNPRa, ZNBUs e ZNT, a deconvolução dos espectros de UV-DRS indicou apenas a presença de espécies de Ti pentacoordenadas de modo que este grupo de catalisadores forma sítios ativos de polimerização completamente diferentes dos catalisadores ZNETa e ZNC.

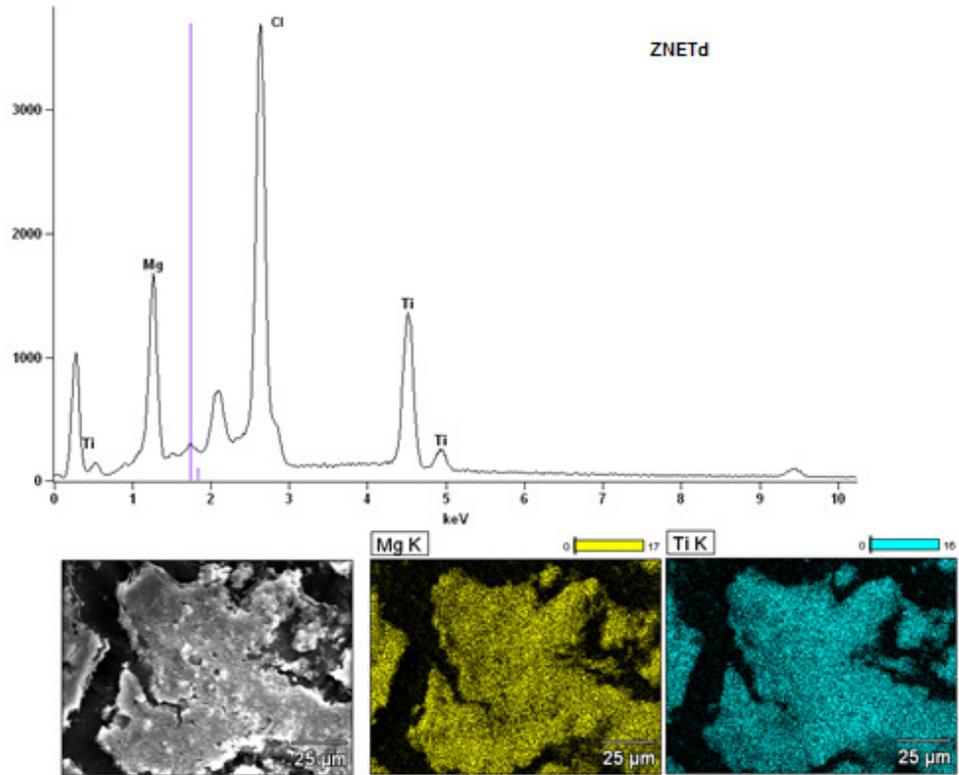
Cabe salientar que o alargamento das bandas observado para os espectros dos catalisadores ZNC, ZNETa, ZNETd e ZNBUD pode estar relacionado à menor rigidez das espécies nos sítios de coordenação, de modo que um maior número de níveis vibracionais acaba sobrepondo as transições eletrônicas⁸⁸. Outra possibilidade para tal alargamento pode estar relacionada a um maior número de espécies distintas na superfície, ou seja, uma natureza mais heterogênea desses catalisadores. Caracterização complementar por espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X, através de medidas da largura a meia altura do sinal do Ti^{2p} , poderão fornecer indícios da heterogeneidade relativa das espécies entre esses catalisadores.

5.4. ANÁLISE DOS CATALISADORES ZNC, ZNT, ZNETa, ZNETd, ZNPRa, ZNBUs e ZNBUD POR SEM-EDX

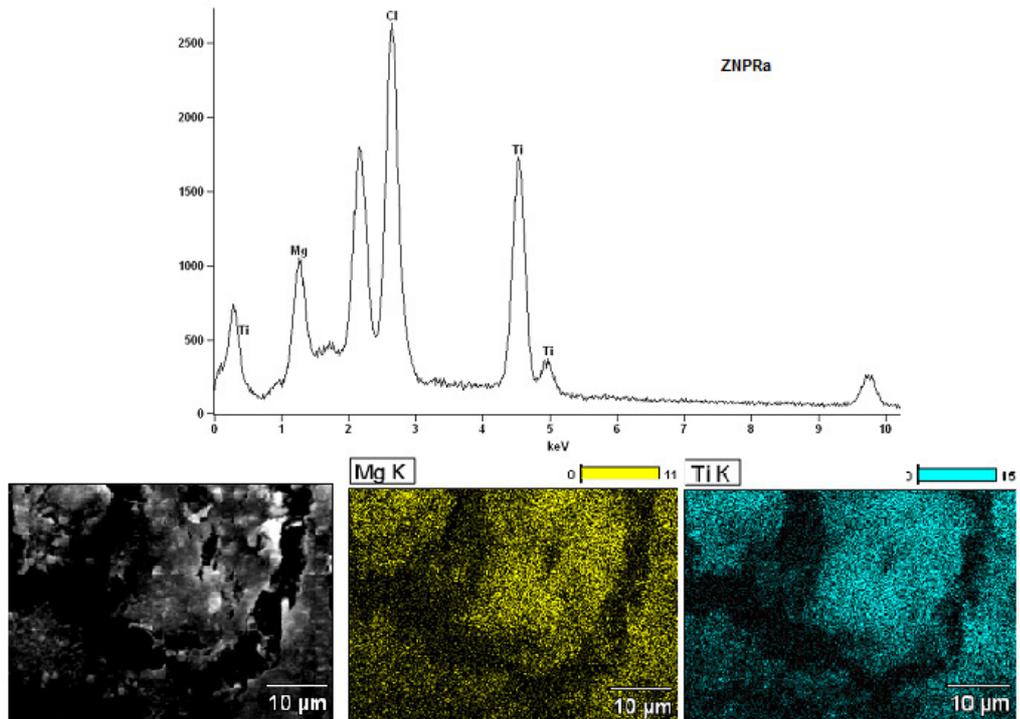
Com o objetivo de avaliar a distribuição dos átomos de Mg e Ti, determinar a razão Ti/Mg na superfície dos catalisadores e, posteriormente, correlacionar com os resultados de atividade catalítica e/ou propriedades dos PEADs, os mesmos foram analisados por SEM-EDX. Para cada catalisador, foi realizada varredura em vinte pontos para determinar uma relação média Ti/Mg para cada catalisador. A Figura 22 apresenta o perfil típico do espectro de EDX de um ponto e o mapeamento na superfície do catalisador.



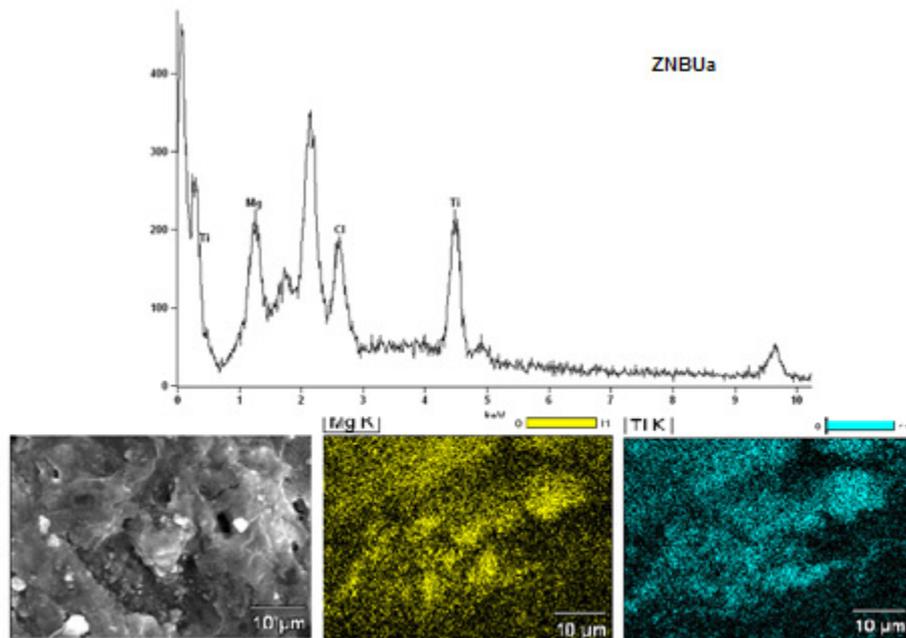
(a)



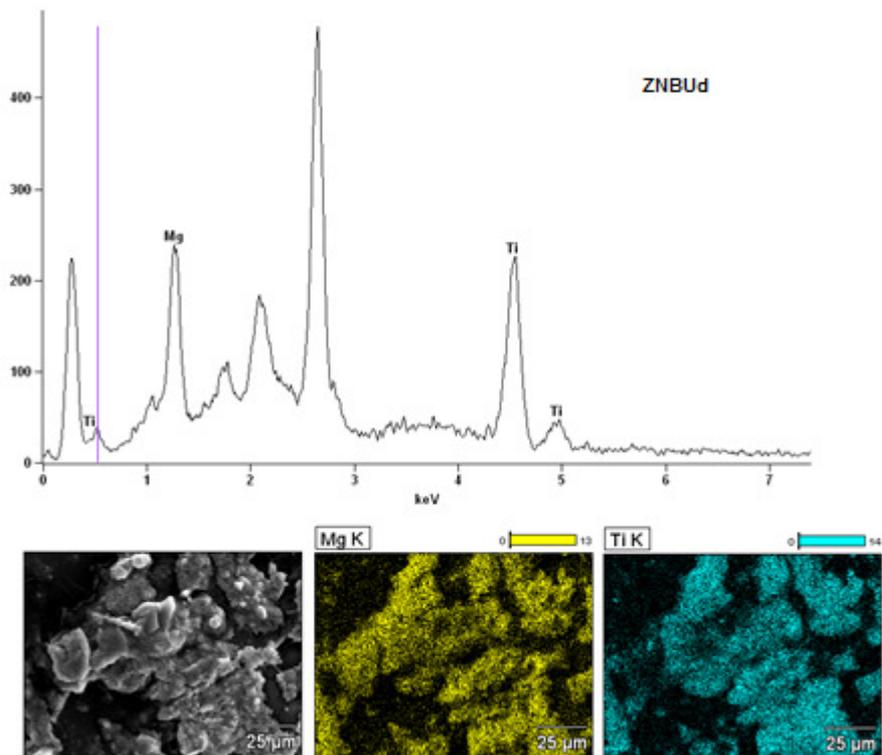
(b)



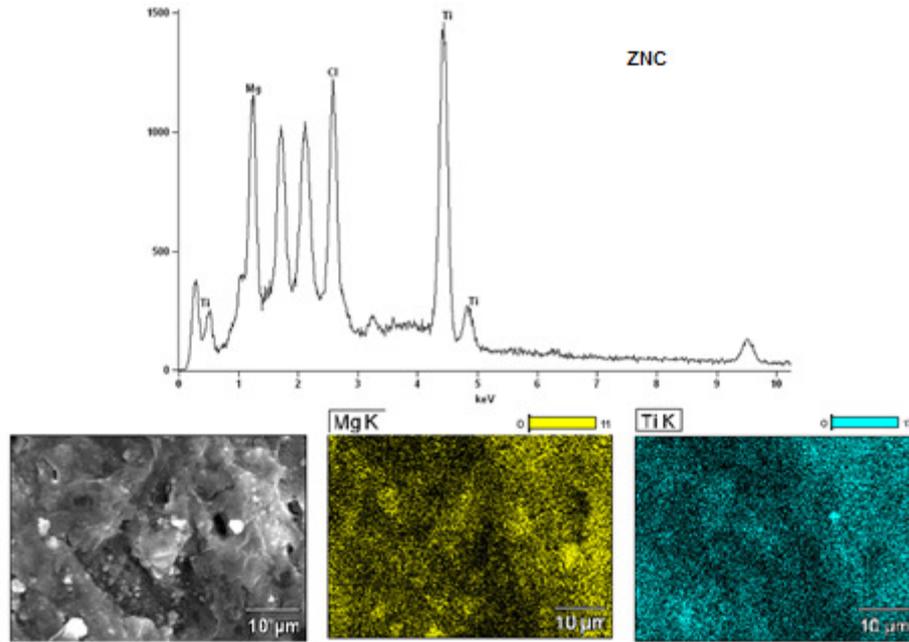
(c)



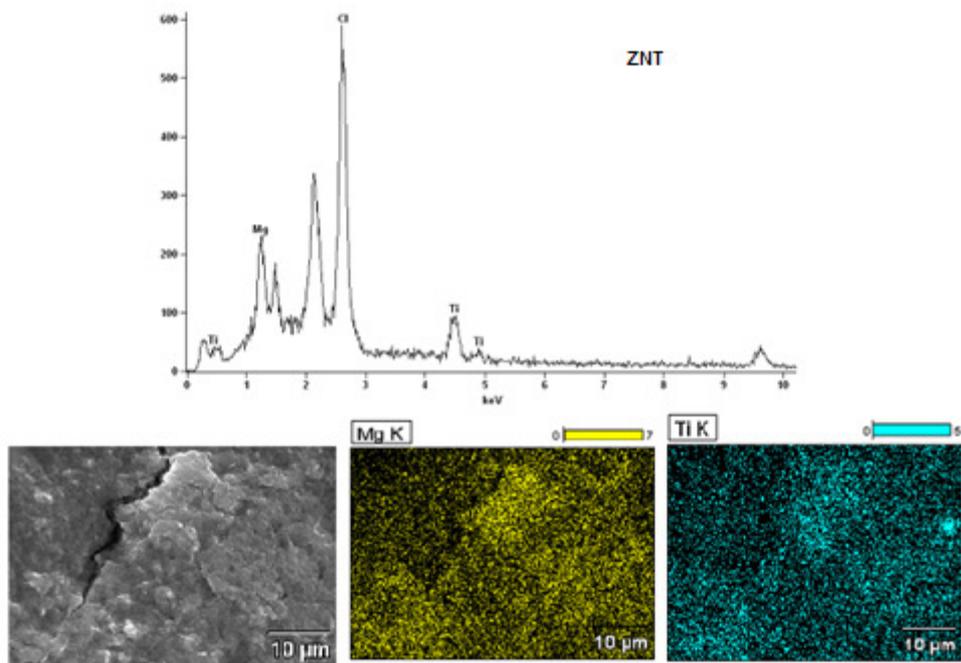
(d)



(e)



(f)

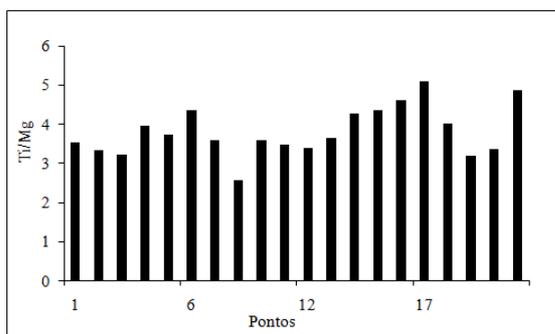


(g)

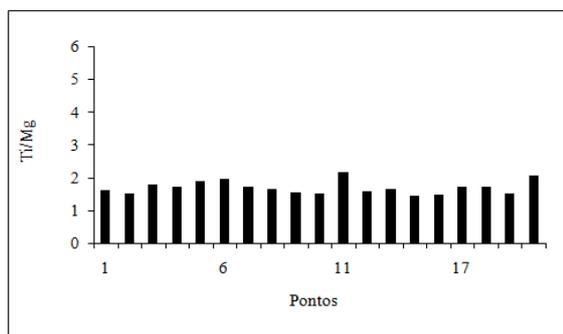
Figura 22: Espectro de SEM-EDX e mapeamento dos catalisadores ZNETa (a), ZNETd (b), ZNPRa (c), ZNBUa (d), ZNBUD (e), ZNC (f) e ZNT (g).

Pelas micrografias de mapeamento dos elementos químicos obtidos por EDX, aparentemente todos os sistemas catalíticos dispõem de distribuição atômica de Mg e Ti

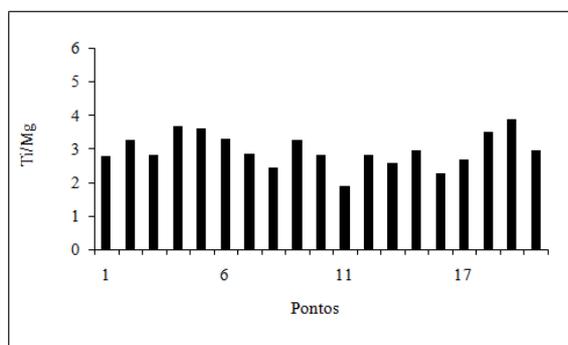
relativamente uniforme. Na Figura 23, é apresentada a relação Ti/Mg obtida para cada catalisador.



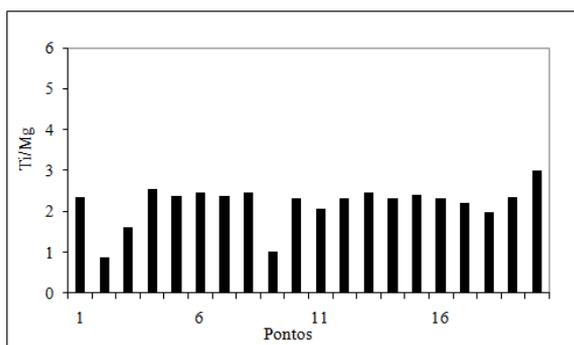
(a)



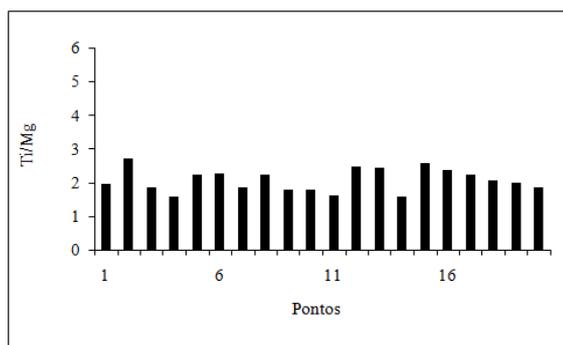
(b)



(c)



(d)



(e)

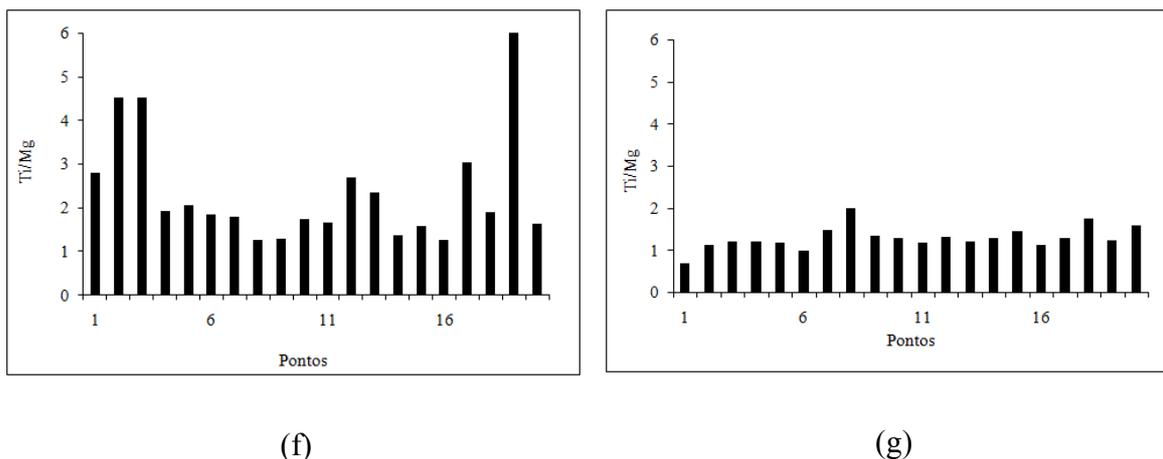


Figura 23: Relação Ti/Mg na superfície dos catalisadores ZNETa (a), ZNETd (b), ZNPRa (c), ZNBUa (d), ZNBUD (e) ZNC (f) e ZNT (g).

A Tabela XV apresenta os resultados médios e desvio padrão da relação Ti/Mg encontrados na superfície dos sete catalisadores.

Tabela XV: Resultados médios e desvio padrão da relação Ti/Mg na superfície dos catalisadores determinados por SEM-EDX.

Catalisador	Ti/Mg	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
ZNETa	3,8	0,6	17
ZNETd	1,7	0,2	12
ZNPRa	3,0	0,5	17
ZNBUa	2,2	0,6	26
ZNBUD	2,1	0,3	16
ZNC	2,4	1,3	54
ZNT	1,3	0,3	21

Tanto pelos resultados da Tabela XV quanto pelo perfil dos histogramas da Figura 23, verifica-se, na ordem, que os catalisadores ZNETd, ZNBUD, ZNETa e ZNPRa apresentaram coeficiente de variação inferior a 20 %, indicando melhor homogeneidade e distribuição dos átomos de Ti e Mg em relação aos demais catalisadores. O catalisador ZNT foi o que apresentou menor relação Ti/Mg, pois trata-se de um catalisador que apresenta protocolo de preparação diferente dos demais catalisadores sintetizados (menor quantidade de titânio e/ou lavagem do catalisador, podendo esta última remover parte do titânio já fixado ao suporte). Para os catalisadores em que o tetra-alcóxido de titânio foi

utilizado, verifica-se que à medida que o tamanho da cadeia do radical alquila é aumentada, menor é a quantidade de Ti na superfície do catalisador, independente da ordem de adição desse insumo. Além disso, seria esperado que o catalisador ZNC, no qual não foi dosado tetra-alcóxido de titânio, apresentasse a maior relação Ti/Mg em comparação aos demais catalisadores, já que os tetra-alcóxidos de titânio podem oferecer restrições estéricas em função das ramificações alquila. A ordem de adição do tetra-alcóxido de titânio parece não ter promovido variação significativa na quantidade de Ti na superfície do catalisador quando comparam-se os catalisadores ZNBu_a e ZNBu_d. Entretanto, verifica-se comportamento bastante diferente quando comparam-se os resultados de Ti/Mg entre os catalisadores ZNET_a e ZNET_d, havendo uma redução superior a 50% na quantidade de átomos de Ti na superfície do catalisador ZNET_d. Considerando apenas os resultados de Ti/Mg dos catalisadores sintetizados, verifica-se que naqueles que apresentaram relação Ti/Mg entre 1,7 e 2,4 (ZNC, ZNET_d, ZNBu_a e ZNBu_d) os percentuais de Ti⁺³ foram maiores ou iguais a 90 %, enquanto que os catalisadores ZNET_a e ZNPRA, cuja relação Ti/Mg está entre 3,0 e 3,8, os percentuais de Ti⁺³ ficaram em torno de 85 %. Provavelmente, a quantidade de alquilalumínio adicionada durante a etapa de redução não tenha sido suficiente para reduzir o número de oxidação do titânio de +4 para +3 nos catalisadores ZNET_a e ZNPRA. Deve-se levar em consideração que a técnica de SEM-EDX explora apenas a superfície do catalisador, de modo que Ti contido no interior de cada partícula do catalisador não é determinado.

5.5 XPS

As superfícies dos catalisadores foram analisadas por XPS a fim de determinar a energia de ligação ou *binding energy* (BE) e a largura à meia altura do pico de intensidade máxima ou *full width at half maximum intensity* (FWHM) do átomo de Ti e os resultados obtidos são apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI: BE e FWHM do sinal do Ti 2p_{3/2} nos catalisadores

Catalisador	BE Ti 2p _{3/2} (eV)	FWHM Ti 2p _{3/2} (eV)
ZNETa	458,0	2,0
ZNETd	459,2	2,3
ZNPRa	458,2	2,0
ZNBUs	458,3	1,9
ZNBUs	458,8	2,3
ZNC	458,4	2,2
ZNT	459,0	2,2

Os resultados de BE próximos a 458,0 eV indicam que o estado de oxidação dos átomos de Ti no catalisador é Ti⁺⁴^{5, 89-92}. Este estado de oxidação está coerente com o tipo de Ti fixado nos catalisadores, já que estes não foram ainda ativados com cocatalisador, para obtenção da forma ativa de Ti⁺³. Verifica-se que os catalisadores ZNETa e ZNPRa são os que apresentam menor BE, ou seja, os átomos de Ti encontram-se em um ambiente mais rico em densidade eletrônica em relação aos demais catalisadores. O valor de FWHM está relacionado à quantidade de sítios de Ti e os maiores valores para os catalisadores ZNETd e ZNBUs sugerem que estes dois catalisadores poderão apresentar maior heterogeneidade de sítios dispostos nas superfícies dos catalisadores, conforme já visualizado para outros catalisadores⁸⁹⁻⁹². Em contrapartida, os menores valores de FWHM para os catalisadores ZNETa, ZNPRa e ZNBUs pode estar relacionado à dificuldade de fragmentação do Mg(OC₂H₅)₂ pelo TiCl₄ com conseqüente exposição de um maior número de Ti na superfície do suporte. O tamanho da cadeia carbônica da ramificação do tetra-alcóxido parece não influenciar significativamente a BE e FWHM, tendo apenas relevância a ordem de adição do tetra-alcóxido.

5.6 EFEITO DO TIPO E DA ORDEM DE ADIÇÃO DE TETRA-ALCÓXIDOS DE TITÂNIO NO DESEMPENHO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Nesta etapa foram preparados catalisadores conforme descrito no item 4.3 visando avaliar o efeito do tamanho da cadeia do radical alquila do tetra-alcóxido de titânio e a influência em adicioná-lo antes ou após ao TiCl₄ na atividade catalítica e nas características dos polietilenos obtidos.

As polimerizações foram realizadas conforme procedimento padrão descrito no item 4.5, utilizando TEA como cocatalisador. As propriedades dos polímeros foram determinadas no mínimo para duas amostras.

A Tabela XVII mostra a influência do tipo de tetra-alcóxido de titânio e da ordem de adição do mesmo sobre a atividade catalítica, taxa de fluidez (MFR 190/2,16, 190/5,0 e 190/21,6) e polidispersão (FRR 21,6/5,0), determinada a partir dos resultados médios de MFR 190/21,6 e 190/5,0.

Tabela XVII: Influência do tipo e da ordem de adição do tetra-alcóxido de titânio no desempenho do sistema catalítico

Sistema catalítico	Ti(OR) ₄ / TiCl ₄	Tetraalcóxido de titânio	Atividade catalítica (g PE/mmol Ti)	MFR 190/2,16 (g/10 min.)	MFR 190/5,0 (g/10 min.)	MFR 190/21,6 (g/10 min.)	FRR (21,6/5,0)
ZNETa - TEA	0,3	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	4929 ± 455	5,3 ± 0,8	13,7 ± 2,5	55 ± 17	4
ZNPRa - TEA		Ti(OC ₃ H ₇) ₄	4728 ± 1423	9,1 ± 0,9	26,5 ± 3,5	199 ± 4	8
ZNBUs - TEA		Ti(OC ₄ H ₉) ₄	15667 ± 7708	7,3 ± 3,3	25,7 ± 15,0	300 ± 10	11
ZNETd - TEA		Ti(OC ₂ H ₅) ₄	8362 ± 3714	10,0 ± 1,8	22,0 ± 4,0	196 ± 24	9
ZNBUs - TEA		Ti(OC ₄ H ₉) ₄	8822 ± 788	8,0 ± 0,1	21,5 ± 0,7	222 ± 4	10
ZNC-TEA		-	-	5451 ± 1141	4,1 ± 0,8	13,0 ± 3,0	108 ± 30
ZNT-TEA	-	-	4789 ± 654	1,6 ± 0,2	5,1 ± 0,6	54 ± 5	11

NR: não realizado

ND: não determinado

Analisando-se os resultados de atividade catalítica para os sistemas catalíticos em que o tetra-alcóxido de titânio foi adicionado antes do TiCl₄, verifica-se que o tetra-butóxido de titânio, utilizado na preparação do catalisador ZNBUs, proporcionou aumento no valor de atividade catalítica em relação aos catalisadores sintetizados com Ti(OC₂H₅)₄ e Ti(O-*i*C₃H₇)₄. Este comportamento possivelmente esteja associado a mudanças estruturais dos sítios ativos do catalisador, já que o sistema catalítico ZNBUs-TEA apresentou atividade catalítica pelo menos três vezes superior. Por outro lado, quando o tetra-butóxido de titânio foi adicionado após o TiCl₄, ou seja, formação inicial de MgCl₂ *in situ*, seu efeito não foi tão pronunciado, em comparação ao sistema ZNETd.

Para os catalisadores ZNETa e ZNC é possível correlacionar os resultados de atividade catalítica e MFR (190/5,0) com os valores de comprimento de onda obtidos para estes catalisadores por UV-DRS (Figura 21 (a) e (g)). Da mesma forma, verifica-se que os catalisadores ZNPRa e ZNT apresentam semelhanças em termos de percentual de Ti⁺³ e atividade catalítica, cujos resultados são ligeiramente inferiores em relação ao ZNETa e ZNC. Desta forma, evidenciam-se semelhanças entre os valores máximos de comprimento de onda dos quatro catalisadores com o resultado de atividade catalítica média,

verificando-se existir uma relação direta com a natureza das espécies, conforme mostrado na Figura 24. Entretanto, para o catalisador ZNBUa não foi possível estabelecer nenhum tipo de correlação, muito provavelmente porque os sítios formados sejam diferentes dos demais catalisadores sintetizados. Este catalisador apresentou um pico de menor comprimento de onda no espectro de UV-DRS.

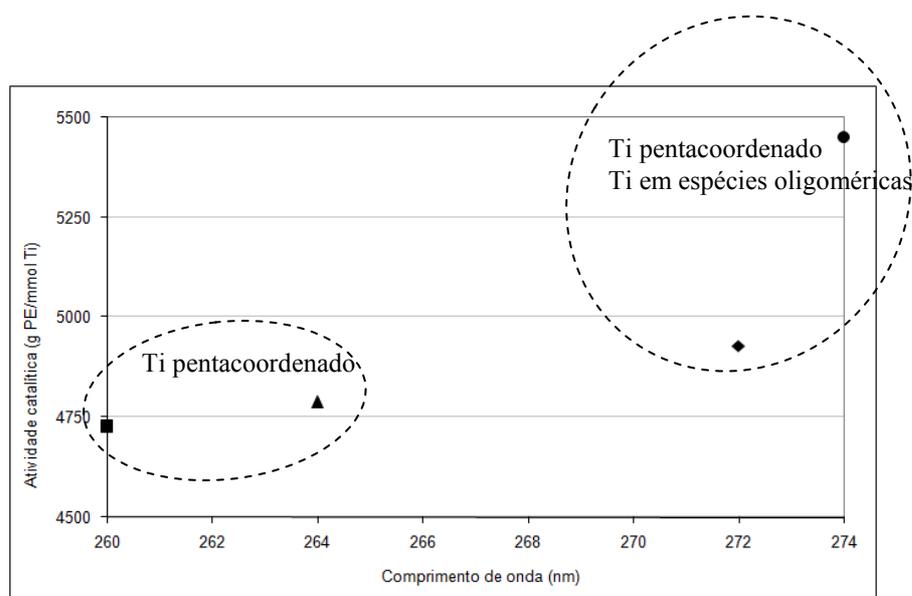


Figura 24: Correlação entre os valores de comprimento de onda obtidos por UV-DRS com os resultados de atividade catalítica para os catalisadores ZNETa (◆), ZNPRa (■), ZNC (●) e ZNT (▲).

Em função do tetra-butóxido de titânio produzir catalisadores com atividade catalítica pelo menos duas vezes superior ao catalisador ZNT, foram selecionadas três razões molares $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4$ e três razões molares $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ para verificar qual ordem e que razão molar resultaria em um maior valor de atividade. A Figura 25 mostra os resultados obtidos para os dois sistemas catalíticos.

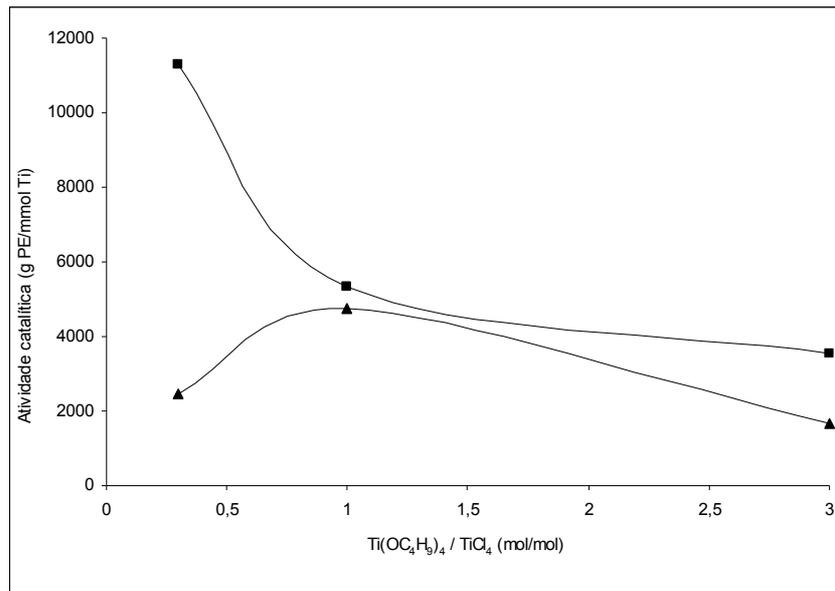


Figura 25: Efeito da razão $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ sobre a atividade catalítica dos sistemas ZNBuUa-TEA (■) e ZNBuUd-TEA (▲)

Verifica-se que a adição de tetra-butóxido de titânio antes do $TiCl_4$ promove maiores resultados de atividade catalítica independente da razão $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ utilizada. Para o sistema catalítico ZNBuUd-TEA, cuja razão molar $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ foi 0,3, o baixo valor de atividade pode estar atrelada à dificuldade de acesso do $Ti(OC_4H_9)_4$, ou seja, grande parte do $TiCl_4$ já está coordenado ao $MgCl_2$. O elevado impedimento estérico do tetra-butóxido de titânio pode também dificultar o acesso do monômero aos centros de coordenação, promovendo baixos valores de atividade.

5.6.1 Efeito da estrutura do catalisador na taxa de fluidez e na polidispersão dos PEADs produzidos

Com o objetivo de avaliar o efeito da estrutura do catalisador sobre as características do PEAD produzido, os mesmos foram analisados quanto à taxa de fluidez (MFR) e a polidispersão foi estimada pelo FRR.

Como pode ser visto na Tabela XVII, avaliando-se os resultados de MFR a $190^\circ C$ com 2,16, 5,0 e 21,6 kg, comparativamente ao ZNT, observa-se que os polímeros obtidos com o sistemas catalíticos ZNETa-TEA, ZNPra-TEA e ZNC-TEA apresentaram menor

resposta ao hidrogênio (menor MFR), ou seja, as reações de transferência de cadeia são mais lentas, acarretando aumento da massa molar. Sabendo-se que a taxa de fluidez depende da massa molar, polidispersão e ramificações e considerando que todos os polímeros sintetizados são PEAD, portanto com baixo teor de ramificações, pode-se estimar que estes sistemas catalíticos apresentaram sítios ativos mais semelhantes ao sistema ZNT-TEA.

De todos os sistemas catalíticos avaliados, o ZNETa-TEA e o ZNC-TEA foram os que apresentaram os resultados de MFR mais próximos ao ZNT-TEA. Com relação a estimativa da polidispersão, os sistemas catalíticos ZNBUs-TEA e ZNBUD-TEA apresentaram amplitudes semelhantes ao ZNT-TEA. Por outro lado, os demais sistemas catalíticos avaliados apresentaram MFR superior ao sistemas ZNT-TEA, ZNC-TEA e ZNETa-TEA, ou seja, as reações de transferência de cadeia foram mais pronunciada, sendo produzidos polímeros com menor massa molar.

É possível correlacionar os resultados de FRR (21,6/5,0) dos PEADs produzidos com os sete sistemas catalíticos, com os resultados de relação Ti/Mg obtidos por SEM-EDX, conforme é apresentado na Figura 26. Verifica-se que para os maiores teores de Ti/Mg na superfície do catalisador propiciam a formação de polímeros com polidispersão mais estreita (estimada por FRR).

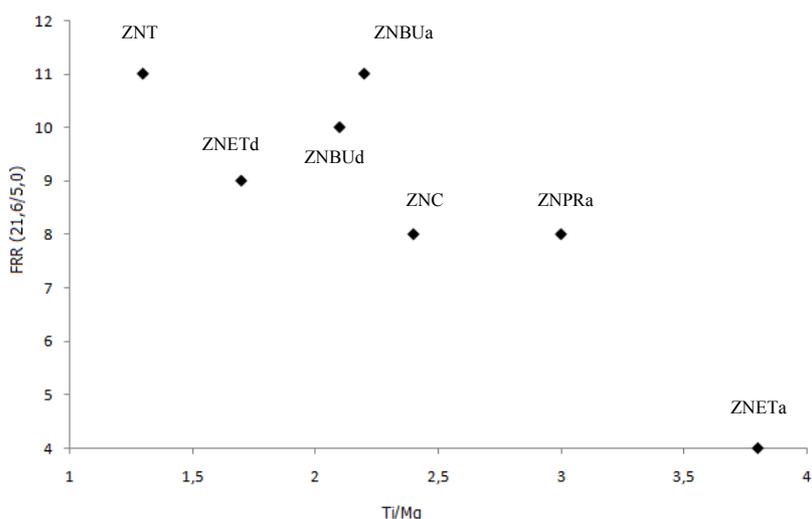


Figura 26: Correlação entre os resultados de relação Ti/Mg, obtidos por SEM-EDX e FRR (21,6/5,0) dos polímeros obtidos a partir dos sistemas catalíticos ZNETa-TEA (◆), ZNPRa-TEA (●), ZNBUs-TEA (■) e ZNC-TEA (▲).

Foram realizados testes de polimerização para os catalisadores ZNBuA e ZNBuD em diferentes razões molares $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4$ e os PEADs produzidos também foram caracterizados quanto à taxa de fluidez (MFR 190/5,0). A Figura 27 apresenta os valores obtidos para os sistemas catalíticos ZNBuA-TEA e ZNBuD-TEA.

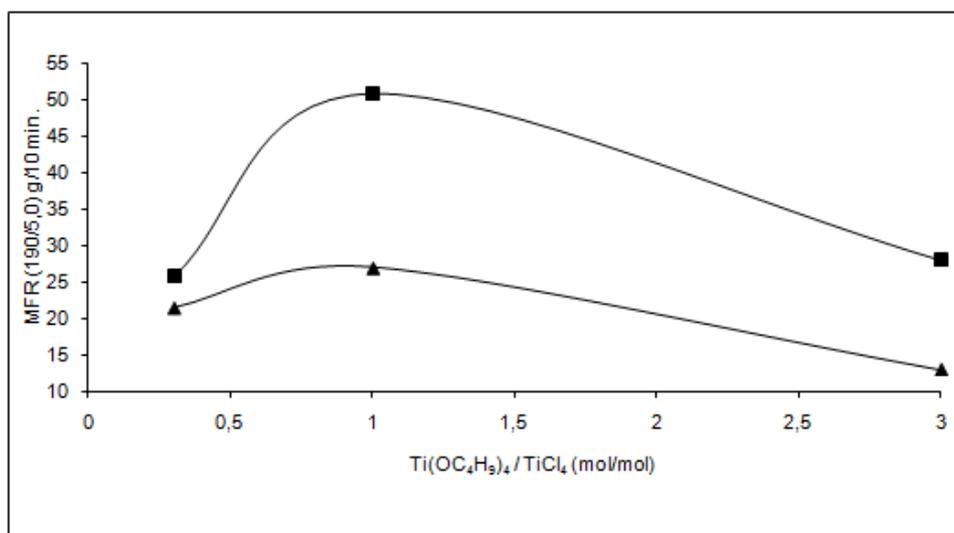


Figura 27: Efeito da razão $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4$ sobre o MFR 190/5,0 para os sistemas ZNBuA-TEA (■) e ZNBuD-TEA (▲)

Pela Figura 27 verifica-se que independente do teor de tetra-butóxido de titânio, a adição após o TiCl_4 promove redução no MFR, ou seja, aumento da massa molar do PEAD. Os sistemas catalíticos preparados com razão molar $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4$ igual a 0,3 e 3,0 produziram polímeros com maior massa molar e o sistema ZNBuD-TEA com razão $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4$ igual a 3 foi o que apresentou menor resposta ao hidrogênio. Muito provavelmente o tetra-alcóxido de titânio adicionado após o TiCl_4 promove mudanças estruturais dos sítios ativos, através de efeitos eletrônicos e/ou estéricos, sendo obtidos sítios formadores de polímeros com frações de maior massa molar. Outra justificativa para tal comportamento pode estar relacionada ao fato que a adição de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ antes do TiCl_4 promova a formação de sítios formadores de polímeros com baixa massa molar, os quais estejam mais suscetíveis à ação do agente de transferência³⁹.

5.7 EFEITO DA ADIÇÃO DE TETRA-ALCÓXIDOS DE TITÂNIO NA PRODUTIVIDADE

Conforme esperado, devido ao fato de cada catalisador testado possuir diferente composição e características estruturais próprias, os sistemas catalíticos apresentaram comportamentos distintos em função do tipo de catalisador utilizado. O sistema catalítico ZNT-TEA, que consta na Tabela XVII, é considerado um sistema padrão com relação às propriedades do PEAD obtido, ou seja, deseja-se obter um sistema catalítico (ZNETa-TEA, ZNPra-TEA, ZNBua-TEA, ZNETd-TEA, ZNBud-TEA ou ZNC-TEA) com o qual seja possível produzir polímeros com similares valores de massa molar, distribuição de massa molar e, se possível, ganho em produtividade.

Nesta etapa buscou-se avaliar o efeito do grupamento R do tetra-alcóxido de titânio na produtividade dos sistemas catalíticos em polimerizações de eteno. Em função do maior valor de atividade catalítica obtida para o sistema catalítico ZNBua-TEA, foi avaliado o efeito de diferentes teores e a ordem de adição do tetra-butóxido de titânio (anterior ou posterior ao $TiCl_4$) na produtividade.

As polimerizações foram realizadas de acordo com as condições citadas no item 4.5, variando apenas o tipo de catalisador utilizado. Destaca-se que para fins de comparação, em todo o trabalho foram considerados somente dados das polimerizações realizadas no mesmo período de tempo com intuito de evitar variações devido a condições do sistema de polimerização, tais como lotes dos insumos.

5.7.1 Influência de tipo de tetra-alcóxido de titânio na produtividade

A Figura 28 apresenta as curvas cinéticas de polimerização de eteno em reator de bancada para os sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNC-TEA, ZNETa-TEA, ZNPra-TEA e ZNBua-TEA. Estas curvas foram obtidas a partir da razão entre o consumo mássico de eteno e produto entre a quantidade total de catalisador adicionada e o tempo de polimerização.

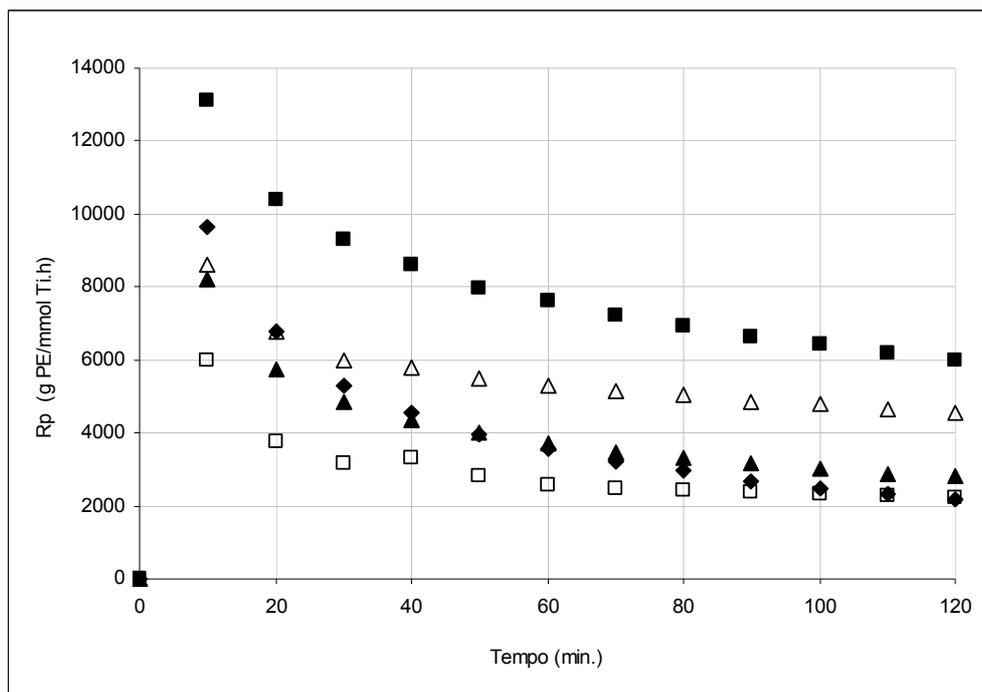


Figura 28: Comportamento cinético da polimerização de eteno para os sistemas catalíticos ZNC-TEA (Δ), ZNT-TEA (\blacklozenge), ZNETa-TEA (\blacktriangle), ZNPRa-TEA (\square) e ZNBUs-TEA (\blacksquare).

Verifica-se que em torno dos 10 primeiros minutos de polimerização todos os cinco sistemas catalíticos apresentaram uma produtividade máxima no início da polimerização, e após este período, ocorre um decaimento desta, o que pode ser atribuído, por exemplo, ao decréscimo no número de sítios ativos disponíveis²⁴. Percebe-se que os sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNETa-TEA e ZNPRa-TEA apresentaram decaimento superior a 40 % nos primeiros 30 minutos de reação, enquanto que para os outros dois sistemas (ZNC-TEA e ZNBUs-TEA) o decaimento da velocidade de polimerização neste mesmo período foi em torno de 30 %. Após os primeiros 60 minutos de polimerização verificou-se que o decaimento na velocidade de polimerização para os sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNETa-TEA e ZNPRa-TEA é superior a 50% enquanto que para os sistemas ZNC-TEA e ZNBUs-TEA o decaimento foi da ordem de 40 %. Com base nestes dados, estima-se que os sistemas ZNT-TEA, ZNETa-TEA e ZNPRa-TEA apresentam um tipo de comportamento cinético (perfil da curva de polimerização semelhante) enquanto que os sistemas ZNC-TEA e ZNBUs-TEA apresentam comportamento cinético diferenciado.

As hipóteses para justificar esta desaceleração na velocidade de polimerização, observada em todos os sistemas catalíticos testados, são várias, podendo ser atribuído à desativação ou destruição química dos sítios ativos, até uma concentração mínima, a qual mantém-se constante durante o período estacionário. Estima-se haver correlação entre os resultados de relação Ti/Mg obtidos por SEM-EDX e o perfil cinético dos sistemas catalíticos ZNETa-TEA, ZNPRa-TEA, ZNBUsa-TEA e ZNC-TEA. Para os sistemas ZNETa-TEA e ZNPRa-TEA, cuja desaceleração na cinética de polimerização foi ligeiramente mais acentuada do que para os outros dois sistemas, os valores de Ti/Mg para os catalisadores ZNETa e ZNPRa são maiores do que para os catalisadores ZNBUsa e ZNC. Isto indica que o excesso de Ti na superfície do catalisador pode ser prejudicial, favorecendo uma maior desativação dos sítios de polimerização.

A atividade catalítica média dos sistemas catalíticos ao final das duas horas de polimerização está atrelada ao comportamento cinético verificado nas curvas da Figura 28. Assim, o sistema ZNBUsa-TEA propiciou maior atividade (15667 ± 7708 g PE/mmol Ti), seguido por ZNC-TEA (5451 ± 1141 g PE/mmol Ti) e pelos sistemas ZNETa-TEA (4929 ± 455 g PE/mmol Ti), ZNT-TEA (4789 ± 654 g PE/mmol Ti) e ZNPRa-TEA (4728 ± 1423 g PE/mmol Ti).

5.8 EFEITO DA ORDEM DE ADIÇÃO E DO TEOR DE $Ti(OC_4H_9)_4$ NA PRODUTIVIDADE

As Figuras 29 e 30 apresentam as curvas cinéticas de polimerização de eteno em reator de bancada para os sistemas catalíticos ZNBUsa-TEA e ZNBUsa-TEA, respectivamente. Em ambas Figuras, foi acrescentado o perfil cinético dos sistemas ZNC-TEA e ZNT-TEA. As razões molares $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4$ (ZNBUsa-TEA) e $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4$ (ZNBUsa-TEA) foram 0,3, 1,0 e 3,0. Assim como para os dados da Figura 28, as curvas também foram obtidas a partir da medida do consumo de eteno durante o período de polimerização.

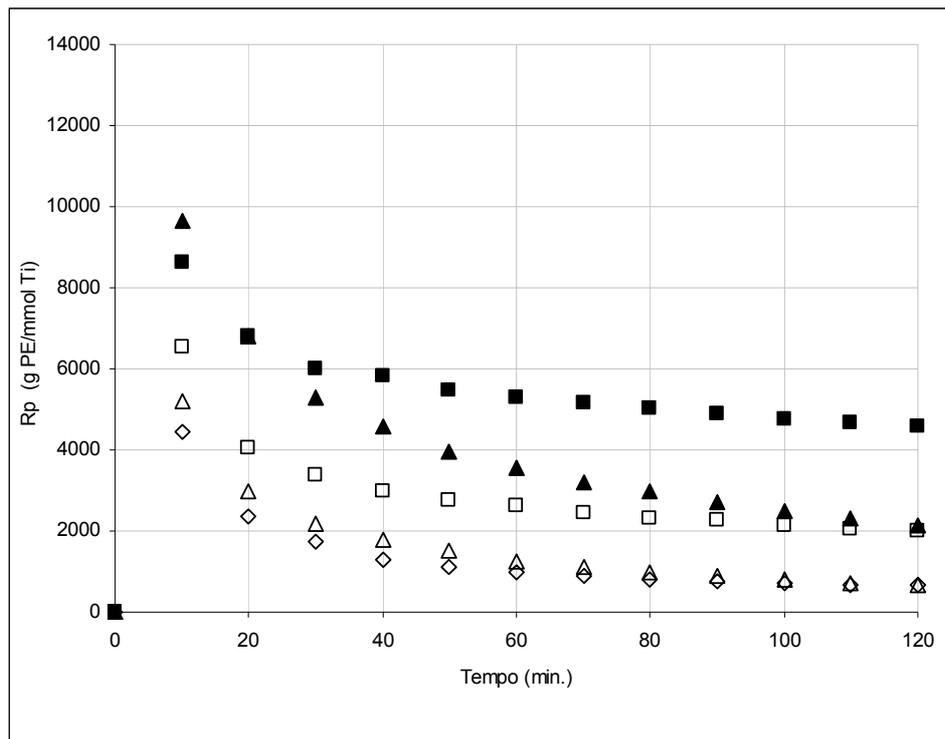


Figura 29: Comportamento cinético da polimerização de eteno para os sistemas catalíticos ZNC-TEA (■), ZNT-TEA (▲), ZNBUD-TEA, $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4 = 0,3$ (◇), ZNBUD-TEA, $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4 = 1,0$ (□), ZNBUD-TEA, $TiCl_4/Ti(OC_4H_9)_4 = 3,0$ (△)

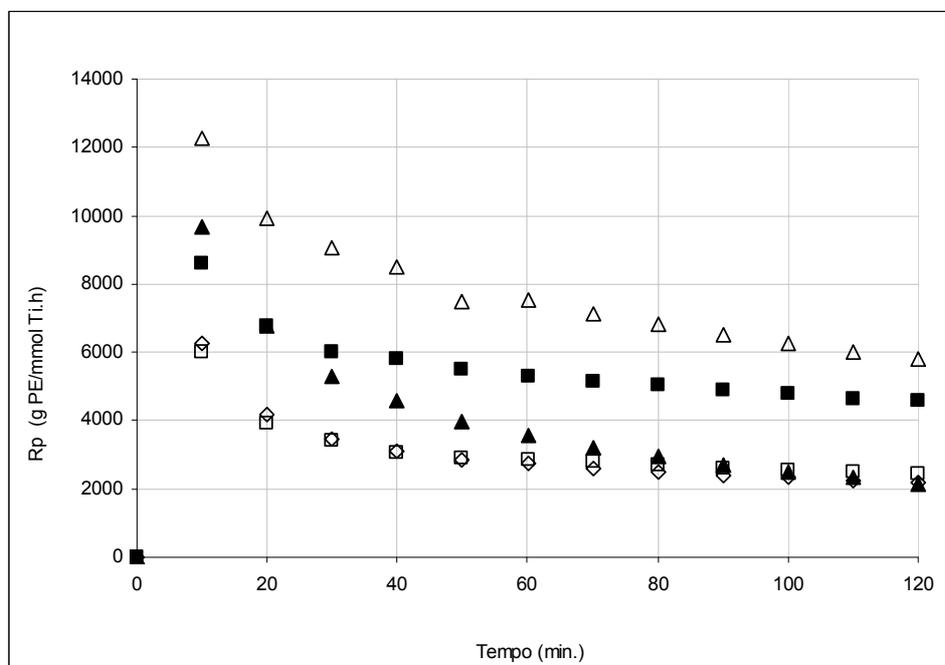


Figura 30: Comportamento cinético da polimerização de eteno para os sistemas catalíticos ZNC-TEA (■), ZNT-TEA (▲), ZNBUA-TEA, $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4 = 3,0$ (◇), ZNBUA-TEA, $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4 = 1,0$ (□), ZNBUA-TEA, $Ti(OC_4H_9)_4/TiCl_4 = 0,3$ (△)

Conforme descrito no item 5.7.1, nos 10 primeiros minutos de polimerização, todos os sistemas catalíticos apresentaram uma produtividade máxima no início da polimerização, independente da ordem de adição do $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Comparando-se o perfil das curvas da Figura 29, verifica-se que a adição de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ após o TiCl_4 , nas razões molares de 3,0 e 0,3, promove redução na produtividade do catalisador. Provavelmente, a formação inicial de MgCl_2 *in situ* dificulta a posterior reação com $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, de modo que este componente modifique e/ou minimize os sítios ativos de polimerização. Entretanto, esse efeito não é observado quando emprega-se uma relação equimolar entre os compostos de titânio, independente da ordem de adição, pois o comportamento cinético durante a polimerização é bastante semelhante.

Por outro lado, a adição do $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ antes do TiCl_4 , numa razão molar igual a 0,3, promove um efeito diferenciado, ocasionando a formação sítios ativos distintos em relação aos demais sistemas catalíticos (Figura 30). Verifica-se que com 120 minutos de polimerização, o sistema catalítico ZNBUa-TEA, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{TiCl}_4 = 0,3$ apresenta produtividade de aproximadamente 6000 g PE/mmol Ti.h, enquanto que para os demais sistemas catalíticos este valor é da ordem 2000 a 3000 g PE/mmol Ti.h.

Comparando o traçado das curvas da Figura 30, é importante destacar que para o sistema catalítico ZNT-TEA, a redução na produtividade é muito mais acentuada do que para os demais sistemas catalíticos, de modo que seja possível estimar que o tempo de residência deste catalisador em um reator deva ser menor.

5.9 MASSA MOLAR

A Tabela XVIII mostra os valores de massa molar numérica média (\overline{M}_n), massa molar mássica média (\overline{M}_w) e polidispersão ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) dos polímeros produzidos com os sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNC-TEA, ZNETa-TEA, ZNPRa-TEA, ZNBUa-TEA, ZNETd-TEA e ZNBUD-TEA.

Tabela XVIII: Massas molares médias e polidispersão dos sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNC-TEA, ZNETa-TEA, ZNPRa-TEA, ZNBUsa-TEA, ZNETd-TEA e ZNBUsd-TEA.

Sistema catalítico	Ti(OR) ₄ / TiCl ₄	Tetraalcóxido de titânio	\overline{M}_n (kg/mol)	\overline{M}_w (kg/mol)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
ZNETa-TEA	0,3	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	12 ± 2	81 ± 1	7 ± 0
ZNETd-TEA			22 ± 1	80 ± 2	4 ± 0
ZNPRa-TEA		Ti(OC ₃ H ₇) ₄	18 ± 3	81 ± 7	5 ± 1
ZNBUsa-TEA		Ti(OC ₄ H ₉) ₄	10 ± 2	75 ± 4	7 ± 1
ZNBUsd-TEA			14 ± 1	70 ± 1	5 ± 1
ZNC-TEA		-	-	10 ± 0	47 ± 2
ZNT-TEA	-	-	19 ± 1	124 ± 3	6 ± 1

Com relação aos polímeros produzidos com os sistemas catalíticos ZNETa-TEA e ZNC-TEA observam-se valores similares de \overline{M}_n , similar ao que foi observado nos resultados de MFR (190/5,0), ou seja, mesmo apresentando estruturas diferentes ambos têm resposta similar ao hidrogênio na condições testadas. Comportamento semelhante é observado para os sistemas ZNETd-TEA e ZNPRa-TEA que também apresentaram valores de \overline{M}_n , MFR (190/5,0) e MFR (190/21,6) semelhantes, cujos valores \overline{M}_n são equivalentes ao resultado obtido para o sistema catalítico referência (ZNT-TEA). Quanto aos resultados de \overline{M}_w , observa-se tendência de produção de polímeros com maior quantidade de frações de alta massa molar quando Ti(OC₂H₅)₄ - antes ou após o TiCl₄ - e Ti(O-*i*C₃H₇)₄ são utilizados na preparação dos catalisadores, conferindo certas propriedades ao polímero, tais como, taxa de inchamento com valores mais elevados.

Os PEADs produzidos com os catalisadores ZNBUsa-TEA e ZNC-TEA apresentaram valores de \overline{M}_n levemente inferiores aos obtidos para os demais sistemas catalíticos, sugerindo que a adição de um tetra-alcóxido de titânio tem influência na resposta ao hidrogênio, mas este deve ter uma cadeia carbônica inferior a quatro carbonos.

Com relação aos resultados de polidispersão, verifica-se que os polímeros obtidos com os sistemas catalíticos ZNETa-TEA e ZNBUsa-TEA apresentaram os maiores valores, seguido por ZNT-TEA, ZNC-TEA, ZNBUsd-TEA, ZNPRa-TEA e ZNETd-TEA. É importante destacar que os valores de FRR (21,6/5,0) e $(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$ não podem ser comparados, pois os valores de FRR são obtidos através da análise dos polímeros no estado fundido, enquanto que na técnica de GPC estes são obtidos dos polímeros analisados em solução. Entretanto, por ambos resultados, pode-se estimar que o PEAD obtido com o sistema catalítico ZNBUsa-TEA apresentou uma maior polidispersão.

Excetuando o catalisador ZNPRa, é possível propor uma correlação entre os resultados de \overline{M}_n com os dados de energia de ligação obtidos por XPS. Verifica-se uma tendência na qual um aumento na energia de ligação (aumento do caráter catiônico) do centro metálico promove um aumento na massa molar numérica média do polímero. O aumento do caráter catiônico pode estar afetando a cinética de polimerização, estabilizando a espécie ativa e propiciando o crescimento da cadeia por um tempo maior, ou seja, favorecendo aumento no \overline{M}_n . Além disso, quanto maior o caráter catiônico do centro metálico, menor é efeito do cocatalisador TEA sobre a massa molar, já que este apresenta característica de produzir polímeros com menor massa molar em relação aos cocatalisadores com ramificações mais volumosas, devido ao seu efeito redutor⁷⁶.

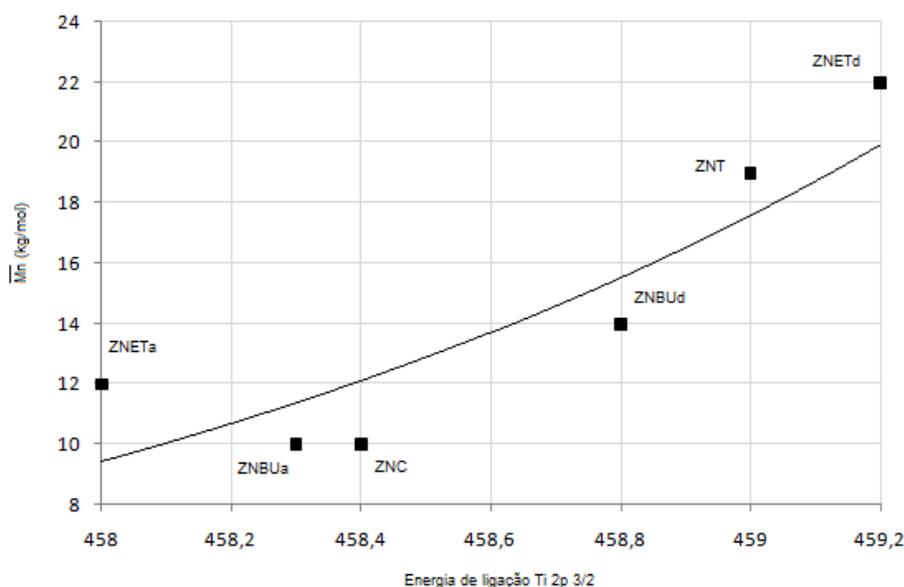


Figura 31: Correlação entre energia de ligação do Ti 2p $_{3/2}$ e Mn.

Com o intuito de avaliar como os diferentes catalisadores poderiam influenciar o número de sítios ativos, bem como a massa molar, polidispersão e quantidade de polímero formada em cada sítio, foi realizada a deconvolução das curvas de GPC.

Poliolefinas obtidas com catalisadores ZN heterogêneos apresentam polidispersão larga, a qual é atribuída aos vários tipos de sítios de Ti nestes catalisadores, que se diferenciam pela estabilidade, capacidade em produzir cadeias com diferentes massas molares e de copolimerizar. É geralmente aceito que cada sítio de Ti produz uma população de cadeias de polímero com diferentes massa molar média, as quais seguem a

distribuição mais provável de Flory. Esta hipótese foi confirmada em uma série de trabalhos realizados em polimerização de olefinas⁴⁶.

Assim, a polidispersão de PEAD obtido com catalisadores ZN com diferentes tipos de sítios de Ti pode ser modelada como a massa molar média de várias distribuições de Flory, uma para cada sítio, conforme a Equação 6:

$$W(r) = \sum_{i=1}^n m_i w_i(r) \quad \text{Equação 6}$$

O termo $W(r)$ é a polidispersão do polímero e é representada pela curva de GPC, r é o comprimento da cadeia, m_i é a fração em massa do polímero feito no sítio do tipo i e $w_i(r)$ é a distribuição mais provável para o sítio do tipo i definida por:

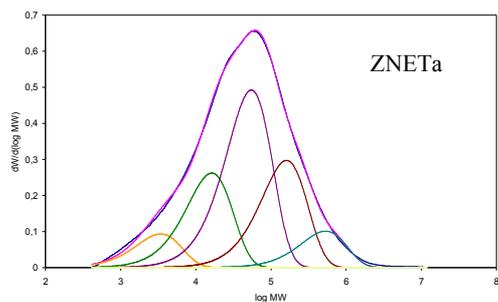
$$w(r) = \tau^2 \cdot r \exp(-\tau \cdot r) \quad \text{Equação 7}$$

O parâmetro τ é a razão entre as taxas de transferência de cadeia e a taxa de propagação de cadeia, sendo que o valor de M_n e M_w de cada componente da distribuição de Flory é, respectivamente, igual a $1/\tau$ e $2/\tau$. Assim, com a utilização deste tipo de abordagem, o número de sítios ativos pode ser estimado através da deconvolução da curva de GPC do polímero⁴⁶.

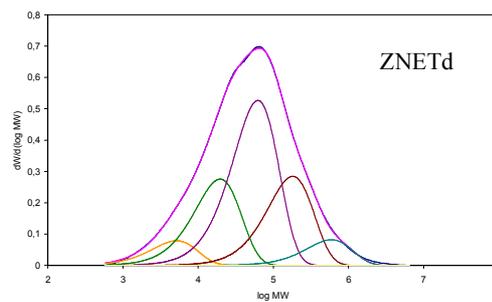
Deve-se ressaltar que esta ferramenta matemática permite propor o número de sítios ativos que estão influenciando a polidispersão e que existem vários fatores que influenciam a polidispersão, como a restrição à difusão do eteno, considerando o modelo híbrido físico-químico de formação da partícula polimérica²⁵. Assim, ao se utilizar a deconvolução da curva de GPC para determinar os possíveis tipos de sítios ativos no catalisador, outros fatores que possam estar influenciando a polidispersão não são levados em consideração, atribuindo-se aos mesmos efeito insignificante.

A Figura 32 mostra a deconvolução das curvas de GPC dos PEADs produzidos com os sistemas catalíticos ZNETa-TEA, ZNETd-TEA, ZNPRa-TEA, ZNBUs-TEA, ZNBUD-TEA, ZNC-TEA e ZNT-TEA nas condições padrão. A Tabela XIX apresenta os valores de $\overline{M_n}$ e a proporção de massa relativa a cada curva em função do tipo de sítio ativo formado em cada sítio catalítico.

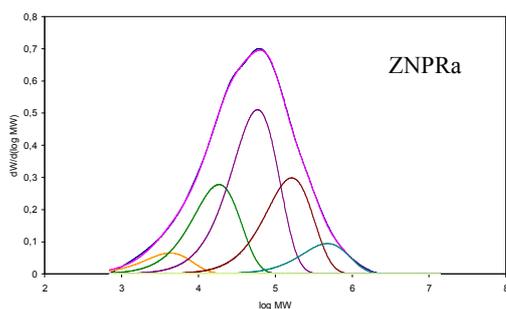
Na Figura 32 pode-se observar a curva original obtida por GPC, as curvas da deconvolução relacionadas a cada sítio ativo e a curva teórica, que corresponde ao somatório das áreas das curvas de deconvolução. Verifica-se que o melhor ajuste entre as curvas de distribuição de massas molares experimental e teórica foi obtido levando-se em consideração a presença de cinco tipos de sítios ativos no catalisador e, portanto, cinco curvas de distribuição de massas molares identificadas como I, II, III, IV e V.



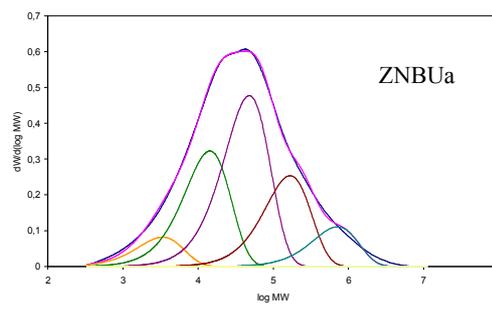
(a)



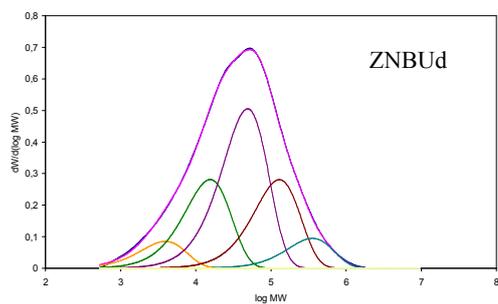
(b)



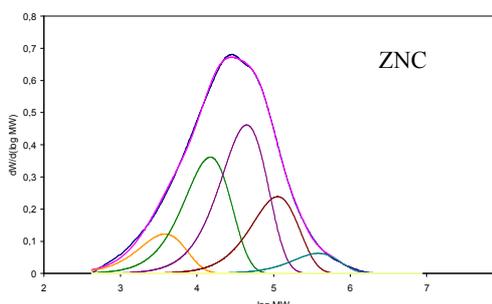
(c)



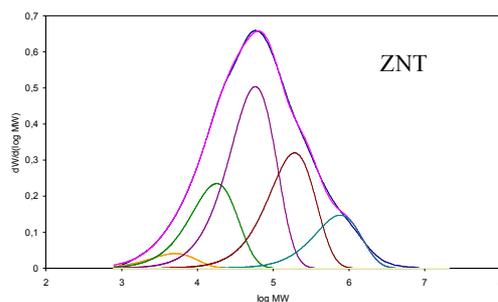
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 32: Curvas de GPC e deconvolução dos PEADs produzidos com os sistemas catalíticos (a) ZNETa-TEA, (b) ZNETd-TEA, (c) ZNPRa-TEA, (d) ZNBUs-TEA, (e) ZNBUD-TEA, (f) ZNC-TEA e (g) ZNT-TEA

Tabela XIX: \overline{Mn} e massa relativa das curvas de deconvolução em função do tipo de sítio ativo

Pico/Sítio	ZNETa-TEA		ZNETd-TEA		ZNPRa-TEA		ZNBUs-TEA		ZNBUD-TEA		ZNC-TEA		ZNT-TEA	
	\overline{Mn} (kg/mol)	(%)												
I	1,7	7	2,6	6	2,1	5	1,7	7	2,0	7	1,9	10	2,6	3
II	8,2	21	9,8	22	9,2	22	7,2	26	7,8	22	7,5	29	9,0	19
III	27	40	31	42	29	41	24	38	24	40	22	37	29	40
IV	80	24	91	23	82	24	84	20	65	23	56	19	96	26
V	266	8	295	7	237	8	357	9	178	8	191	5	385	12

Para todos os PEADs obtidos com os sete sistemas catalíticos obteve-se uma boa deconvolução matemática das curvas de GPC com cinco curvas de polidispersão considerando-se então a existência de cinco sítios ativos responsáveis pela produção do PEAD.

Comparando-se as curvas de deconvolução dos sistemas catalíticos ZNETa-TEA *versus* ZNETd-TEA e ZNBUs-TEA *versus* ZNBUD-TEA verifica-se que os valores de \overline{Mn} dos sítios I a III dos sistemas catalíticos em que o tetra-alcóxido de titânio foi adicionado após o $TiCl_4$ é maior ou igual aos valores de \overline{Mn} dos catalisadores em que o tetra-alcóxido de titânio foi adicionado antes do $TiCl_4$. Este comportamento ainda é mantido nos sítios IV e V apenas na comparação entre os sistemas catalíticos ZNETa-TEA e ZNETd-TEA.

Conforme descrito anteriormente, o catalisador ZNT é um catalisador de referência, preparado e utilizado em planta industrial, cujo procedimento de preparação é

diferente aos demais catalisadores que estão sendo avaliados. Dos seis sistemas catalíticos avaliados, verificou-se que o sítio V do sistema ZNBuA-TEA, responsável pela formação das frações de alta massa molar dos polímeros, foi o que apresentou proporção de massa relativa mais próxima ao do sistema de referência (ZNT-TEA) apresentam semelhança entre os resultados de \overline{M}_n do sítio V, o sistema ZNBuA-TEA foi o que apresentou semelhança em termos de \overline{M}_n . Muito provavelmente exista uma semelhança entre ambos os sítios, o que corrobora a possibilidade em se preparar um catalisador com capacidade de produzir polímeros com propriedades físico-mecânicas semelhantes às obtidas a partir do sistema ZNT-TEA.

Os sistemas catalíticos ZNPra-TEA, ZNBuD-TEA e ZNC-TEA foram os que apresentaram menores valores de \overline{M}_n do sítio V. No catalisador ZNPra, a adição do tetra-isopropóxido de titânio pode não ter sido efetiva, já que o mecanismo de ligação ocorre em um carbono secundário contendo duas metilas ligadas, podendo dificultar o acesso dos demais insumos, impedindo que os sítios responsáveis pelas frações de elevada massa molar sejam formados. Para o catalisador ZNBuD, a inicial formação do $MgCl_2$ *in situ* pode ter prejudicado o acesso do tetra-butóxido de titânio, por tratar-se de uma molécula volumosa, impedindo a formação dos sítios responsáveis pelas frações de elevada massa molar. Já o catalisador ZNC, no qual foi adicionado apenas $TiCl_4$, provavelmente não houve tempo suficiente de reação capaz de produzir sítios de elevada massa molar⁸⁶.

5.10 INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DO CATALISADOR NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PEAD PRODUZIDO

A Tabela XX apresenta os resultados de taxa de inchamento e viscosidade dos polímeros produzidos com os sistemas catalíticos ZNT-TEA, ZNC-TEA, ZNETa-TEA, ZNPra-TEA, ZNBuA-TEA, ZNETd-TEA e ZNBuA-TEA, sendo que para todos os catalisadores contendo tetra-alcóxidos de titânio a razão $Ti(OR)_4/TiCl_4$ foi de 0,3.

Tabela XX: Propriedades reológicas dos PEADs obtidas com diferentes sistemas catalíticos

Sistema catalítico	Ti(OR) ₄ / TiCl ₄	Alcóxido de titânio	Taxa de inchamento (mm/min.)		Viscosidade zero (Pa.s)
			4	7	
ZNETa-TEA	0,3	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	1,60	1,73	6902
ZNETd-TEA			1,29	1,39	1585
ZNPRa-TEA		Ti(OC ₂ H ₇) ₄	1,53	1,62	4871
ZNBUs-TEA			1,49	1,55	2169
ZNBUsd-TEA		Ti(OC ₄ H ₉) ₄	1,22	1,31	1492
ZNC-TEA	-	-	1,46	1,54	2534
ZNT-TEA	-	-	1,61	1,71	7437

Em relação aos resultados de viscosidade zero, observa-se concordância entre os resultados obtidos por reologia e os dados de massa molar obtidos via GPC, visto que é citado em literatura⁹³⁻⁹⁴ que a viscosidade do fundido é influenciada principalmente pelo \overline{M}_w do polímero. O polímero produzido com o sistema catalítico ZNETa-TEA, que tem valor de \overline{M}_w igual a 81 kg/mol apresenta valor de viscosidade zero de 6902 Pa.s, sendo possível postular que este sistema é o que apresenta valores de \overline{M}_w e viscosidade zero mais parecido ao sistema catalítico ZNT-TEA, tido como referência, cujos valores são, respectivamente, 125 kg/mol e 7437 Pa.s. Pode-se estimar que a adição de tetra-alcóxido de titânio antes do TiCl₄ produz polímeros com maior massa molar, conforme pode-se verificar nos resultados de viscosidade zero para os sistemas catalíticos ZNETa-TEA *versus* ZNETd-TEA e ZNBUs-TEA *versus* ZNBUsd-TEA.

Com relação à taxa de inchamento, alguns pesquisadores têm correlacionado esta propriedade com a polidispersão, ou seja, polímeros com maior polidispersão apresentam maior inchamento devido à fração de maior massa molar^{4,95}. Entretanto, muitos autores ponderam que, como vários parâmetros são necessários para descrever a estrutura molecular adequadamente, correlações entre taxa de inchamento usando somente \overline{M}_w e \overline{M}_n podem, em alguns casos, levar a conclusões conflitantes⁹⁶⁻⁹⁸. Koopmans⁹⁹ desenvolveu um estudo sobre blendas de dois polietilenos de alta densidade, um com \overline{M}_w maior que o outro, e verificou que a variável determinante na variação da taxa de inchamento foi a massa molar do componente de maior massa molar. Visto que, todos os fatores que provocam um aumento da resistência do fundido tendem a aumentar a taxa de inchamento¹⁰⁰. Neste trabalho, os polímeros foram avaliados, para fins de comparação, em duas velocidades distintas 4 e 7 mm/min.

Observando os valores de taxa de inchamento da Tabela XX, percebe-se que os maiores valores foram obtidos para os polímeros obtidos a partir dos catalisadores em que o tetra-alcóxido de titânio foi adicionado antes do TiCl_4 . Este maior valor provavelmente esteja relacionado ao maior percentual da fração de alta massa molar dos polímeros.

Correlacionando os resultados de taxa de inchamento com os resultados de FWHM do $\text{Ti } 2p_{3/2}$ obtido por XPS (Tabela XVI) verifica-se que os catalisadores ZNETd e ZNBUD, que apresentam maior heterogeneidade dos sítios dispostos na superfície dos catalisadores, favorecem a produção de PEAD com menor inchamento em relação aos catalisadores nos quais o tetra-alcóxido de titânio é adicionado em etapa anterior ao TiCl_4 , ou seja, formação de sítios catalíticos mais homogêneos.

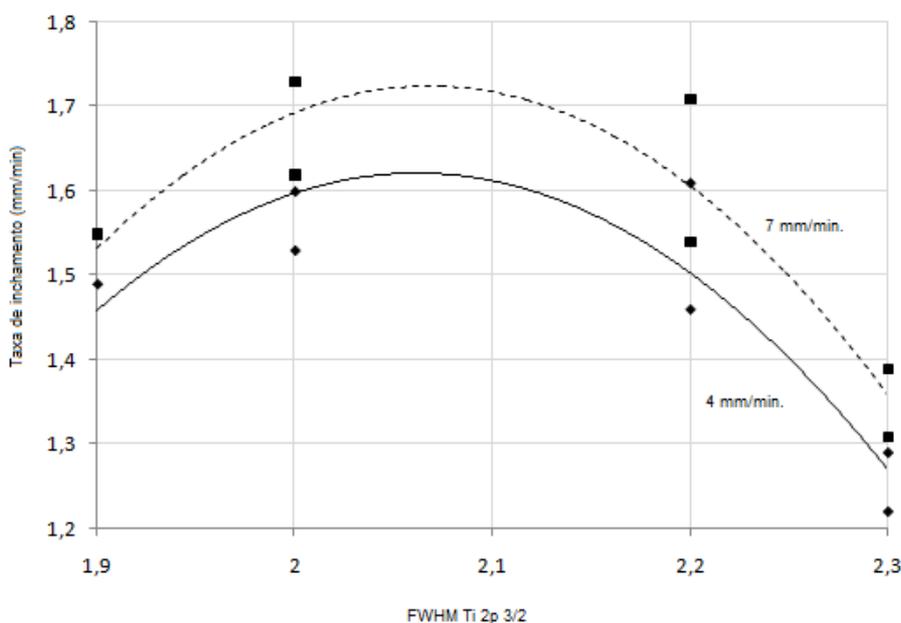


Figura 33: Correlação entre taxa de inchamento e FWHM do $\text{Ti } 2p_{3/2}$.

5.11 INFLUÊNCIA DO USO DE COCATALISADORES NO DESEMPENHO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Visando avaliar o efeito do uso de diferente cocatalisadores sobre a performance dos sistemas catalíticos, foram realizadas polimerizações de eteno utilizando-se os catalisadores ZNETd e ZNBUD com isoprenilalumínio (IPRA) a fim de comparar com os resultados obtidos para o cocatalisador trietilalumínio (TEA). As polimerizações foram realizadas conforme procedimento descrito no item 4.5. Destaca-se que para o sistema

catalítico ZNBUD-TEA foi realizado apenas um teste de polimerização, enquanto que para os demais sistemas, os resultados são média de duas polimerizações. A Tabela XXI apresenta os resultados de atividade catalítica, taxa de fluidez (MFR 190/21,6, 190/5,0 e 190/2,16), polidispersão (FRR 21,6/5,0), taxa de inchamento nas velocidades de 4 e 7 mm/min. e viscosidade zero.

Tabela XXI: Influência do tipo de cocatalisador no desempenho dos sistemas catalíticos

Sistema catalítico	Alcóxido de titânio	Atividade catalítica (g PE/mmol Ti)	MFR 190/2,16 (g/10 min.)	MFR 190/5,0 (g/10 min.)	MFR 190/21,6 (g/10 min.)	FRR (21,6/5,0)	Taxa de inchamento (190 °C)		Viscosidade zero (Pa.s)
							4 mm/min.	7 mm/min.	
ZNETd-TEA	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	8362 ± 3714	10,0 ± 1,8	22,0 ± 4,0	196 ± 24	9 ± 1	1,29	1,39	1585
ZNETd-IPRA		8708 ± 1524	4,2 ± 0,4	14,0 ± 0,7	121 ± 17	9 ± 1	1,41	1,53	2657
ZNBUD-TEA	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	8822 ± 788	8,0 ± 0,1	21,5 ± 0,7	222 ± 4	10 ± 0	1,22	1,31	1492
ZNBUD-IPRA		7804	5,0	14,0	141	10	1,43	1,49	2497

Como pode ser observado na Tabela XXI, não foi observada diferença significativa nos valores de atividade catalítica, variando-se o cocatalisador utilizado na reação de polimerização, ou seja, tanto IPRA quanto TEA, na razão Al/Ti utilizada, geram estruturas catalíticas com performance similar para polimerização de eteno.

Em relação à taxa de fluidez, os polímeros obtidos com os sistemas catalíticos que utilizaram IPRA como cocatalisador apresentaram redução dos valores de MFR, em torno de 40 %, quando comparados aos polímeros produzidos com TEA como cocatalisador. Isto indica que o sistema catalítico resultante da ativação por TEA apresenta maior sensibilidade ao hidrogênio se comparado àquele gerado em presença de IPRA. A presença de grupamentos etila no TEA promove menor efeito estérico em comparação ao IPRA, que apresenta uma estrutura mais complexa, representada por $(C_5H_{10})_x(i-C_4H_9)_yAl_z$, onde a quantidade de (C_5H_{10}) é cerca de quatro vezes maior que os substituintes $i-C_4H_9$ ⁷⁶. Portanto, a velocidade de polimerização em presença de TEA é maior do que a de IPRA, aumentando as reações de transferência de cadeia e, conseqüentemente, reduzindo a massa molar do polímero (maior MFR). Quando o cocatalisador utilizado na polimerização é fixado, e variando o tetra-alcóxido de titânio, não se observou variação significativa na taxa de fluidez. Quanto aos resultados de FRR (21,6/5,0), não foram observadas variações destes valores com o uso dos diferentes cocatalisadores na polimerização.

Quanto aos valores de viscosidade zero, obtidos por reologia rotacional observa-se tendência ao aumento destes, da ordem de 60 %, quando IPRA foi utilizado como cocatalisador, para os polímeros produzidos com todos os sistemas catalíticos. Tal fato indica que ocorre um aumento da massa molar dos polietilenos produzidos com os

sistemas catalíticos ZNETd-IPRA e ZNBUD-IPRA, sugerindo, novamente, que o cocatalisador TEA atua melhor como agente de transferência de cadeia se comparado ao IPRA. Cabe salientar, que os resultados de viscosidade zero ratificam o que havia sido discutido no parágrafo anterior para a taxa de fluidez.

Com relação à taxa de inchamento, foi verificado que os polímeros produzidos com o cocatalisador IPRA apresentam maiores valores desta propriedade, quando comparados ao PEAD obtido com TEA como cocatalisador. Polímeros obtidos a partir de IPRA como cocatalisador apresentam alto percentual de frações de elevada massa molar, característica que está associada aos resultados elevados de taxa de inchamento⁷⁶.

5.12 DENSIDADE APARENTE (DA) DOS PEADs OBTIDOS A PARTIR DOS SISTEMAS CATALÍTICOS SINTETIZADOS

A Tabela XXII apresenta os resultados de densidade aparente dos PEADs produzidos no reator de bancada, via processo em suspensão, em função do sistema catalítico utilizado.

Tabela XXII: Resultados de densidade aparente dos PEADs

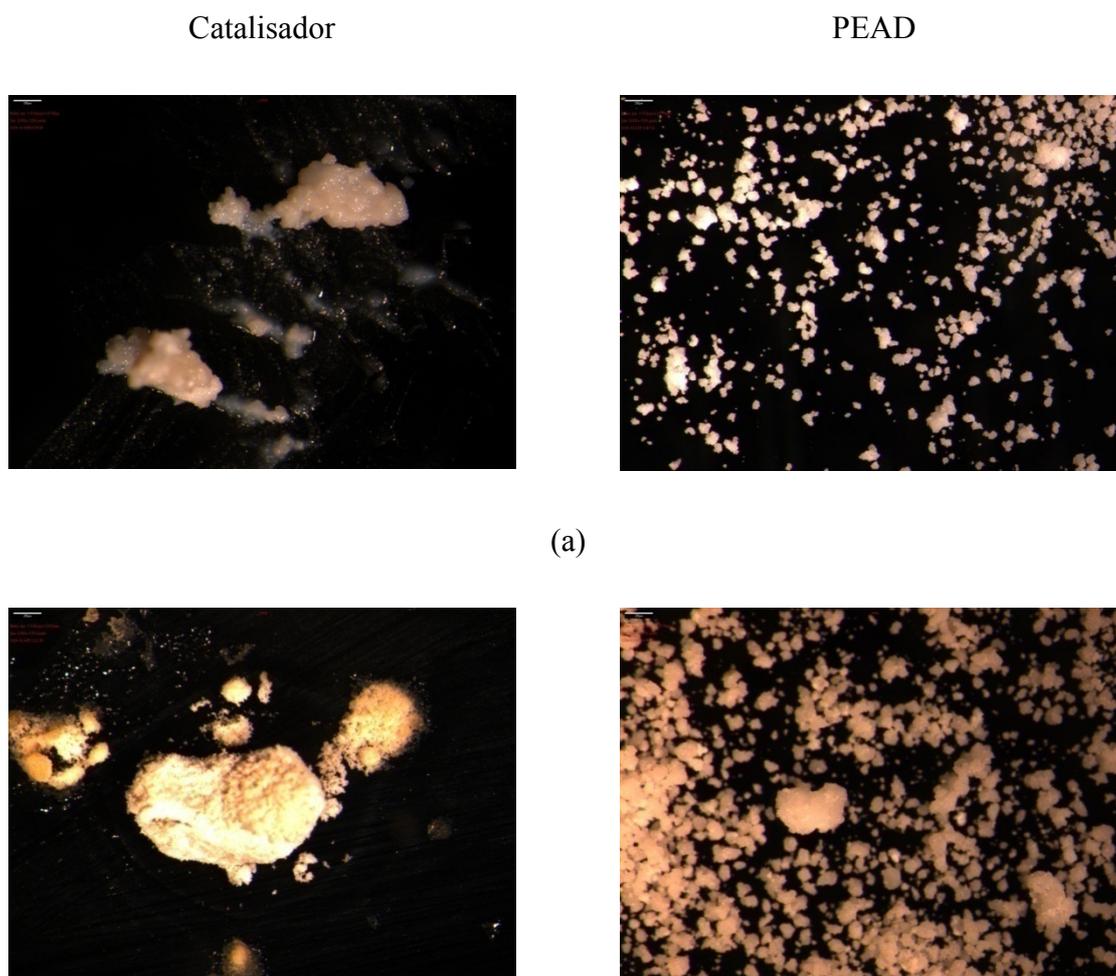
Sistema catalítico	Densidade aparente do PEAD (g/cm³)
ZNETa-TEA	0,323
ZNETd-TEA	0,370
ZNPRa-TEA	0,272
ZNBUs-TEA	0,349
ZNBUD-TEA	0,359
ZNC-TEA	0,350
ZNT-TEA	0,363

As amostras de PEAD obtidas a partir dos sistemas catalíticos ZNPRa-TEA e ZNETa-TEA foram as que apresentaram menores resultados de DA, sendo um provável indicativo que o polímero produzido apresente tamanho médio de partícula maior e/ou não tenha ocorrido produção significativa de polímeros de tamanho de partícula pequeno (finos). A produção de finos pode comprometer um processo industrial, tendo em vista que os processos de transferência do polímero do reator de polimerização para os silos de

homogeneização e aditivção são realizados empregando nitrogênio gasoso como veículo. Industrialmente, este comportamento é conhecido como *flowability*, ou seja, a partícula do polímero apresenta baixa massa, dificultando sua transferência entre os processos industriais.

5.13 ANÁLISE DE IMAGENS DOS CATALISADORES E POLÍMEROS POR ESTÉREO MICROSCOPIA

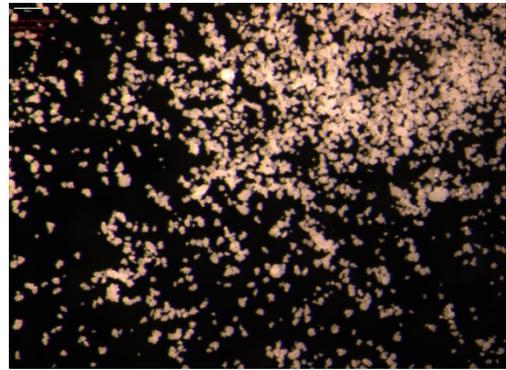
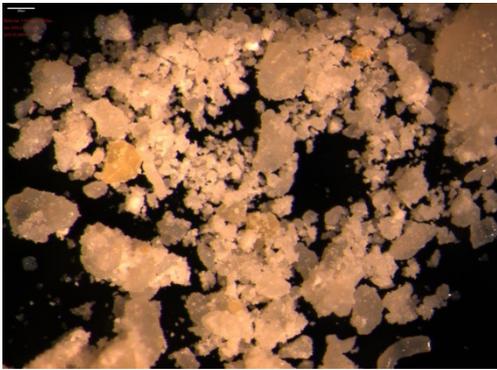
A Figura 34 apresenta as imagens de partícula dos seis catalisadores sintetizados mais o catalisador industrial após a etapa de pré-ativação. Foram também inseridas as imagens dos PEADs obtidos com cada um dos catalisadores, utilizando TEA como cocatalisador.



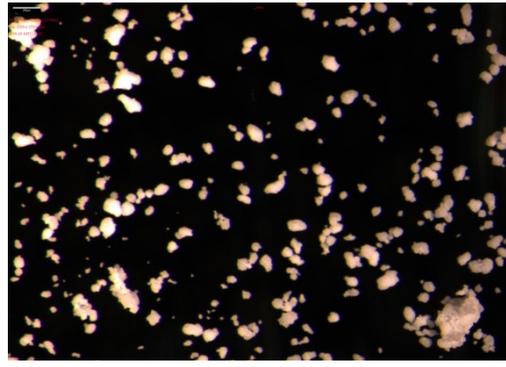
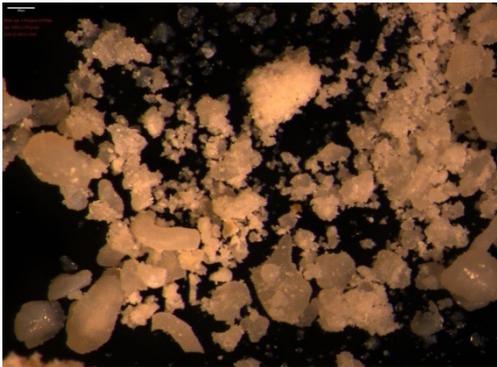
(b)



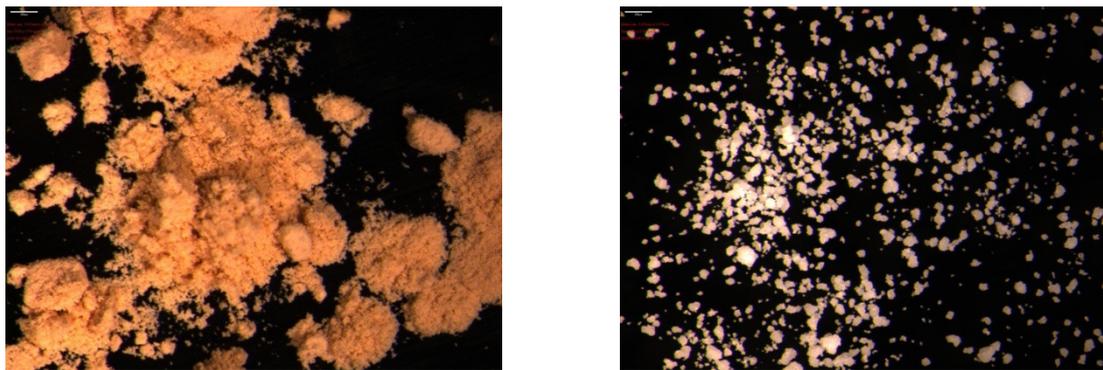
(c)



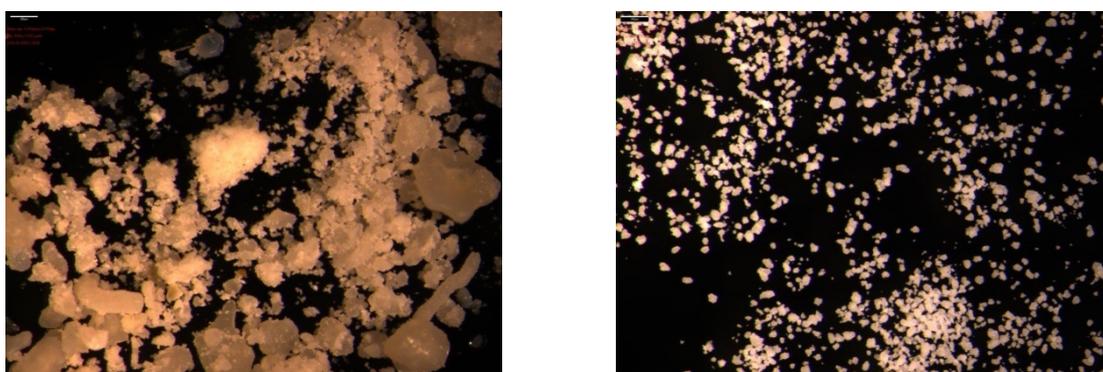
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 34: Imagens de estéreo microscopia (ampliação de 40 vezes) dos catalisadores e dos PEADs obtidos: (a) ZNETa, (b) ZNETd, (c) ZNPRa, (d) ZNBUa, (e) ZNBUD, (f) ZNC e (g) ZNT.

Pelas micrografias apresentadas, verifica-se que as partículas dos catalisadores não apresentaram forma definida, sendo disformes, e com tamanho de partícula variado. Algumas partículas dos catalisadores apresentam coloração devido ao diferente ângulo de incidência da luz incidida durante o ensaio. Comparando-se as micrografias dos PEADs, verifica-se que o PEAD obtido a partir do sistema ZNETd-TEA apresentou, visualmente, maior tamanho de partícula e com característica mais heterogênea. Para os demais PEADs produzidos, verifica-se certo grau de homogeneidade no tamanho de partícula. Como durante a polimerização ocorre fragmentação nas partículas do catalisador, favorecendo a exposição de novos sítios, a avaliação da existência de réplica morfológica³²⁻³⁶ não pôde ser avaliada.

5.14 AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA DOS CATALISADORES POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO DE LASER

O ensaio de espectroscopia de espalhamento de laser foi realizado apenas para os catalisadores ZNBu_a e ZNT, tendo em vista que os demais catalisadores apresentaram aglomerados mesmo após 24 horas de secagem com nitrogênio. Este comportamento é esperado, pois tanto durante a solubilização dos insumos quanto na síntese dos catalisadores, são utilizados solventes e/ou óleos com densidade elevada, o que dificulta a etapa de secagem. Para os dois catalisadores em que foi possível realizar este procedimento, verificou-se que o tamanho médio de partícula dos catalisadores foi bastante semelhante (aproximadamente 8 μm), de modo que a incorporação de um tetra-alcóxido de titânio não promove aumento na partícula do catalisador, conforme pode-se visualizar na Figura 35.

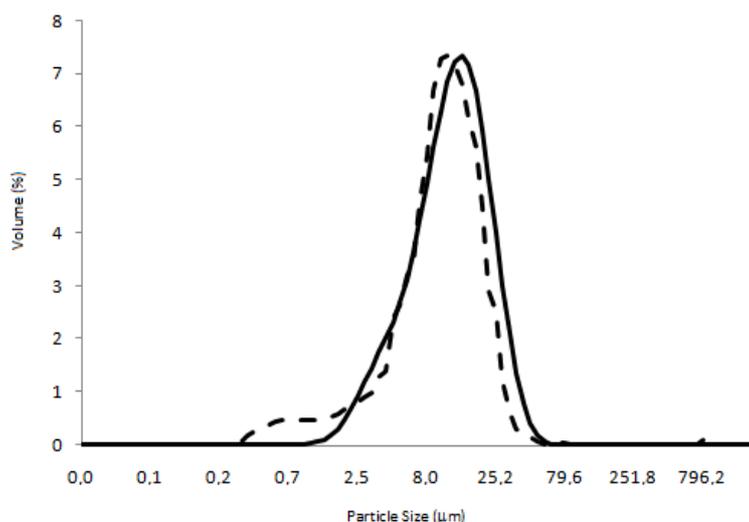


Figura 35: Distribuição do tamanho de partícula dos catalisadores ZNBu_a (linha tracejada) e ZNT (linha inteira).

A imperfeição verificada na curva de distribuição de tamanho de partícula do catalisador ZNBu_a entre os valores de 0,2 e 2,5 μm pode ser atribuída a maior quantidade de partículas finas em relação ao catalisador ZNT.

A área específica superficial dos catalisadores, determinada por espectroscopia de espalhamento de laser, foi 0,801 e 0,788 m²/g para os catalisadores ZNT e ZNBu_a,

respectivamente. Estes valores são justificados pela redução do tamanho de partícula do sólido formado, uma vez que o $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, com tamanho médio de partícula superior a $300\ \mu\text{m}$ e área superficial próxima a $10\ \text{m}^2/\text{g}$, reage com TiCl_4 com formação de novas partículas com tamanho médio inferior a $15\ \mu\text{m}$ ⁸⁶.

5.15 AVALIAÇÃO DO CATALISADOR LIXIVIADO NA POLIMERIZAÇÃO DE ETENO

Com o objetivo de avaliar se ocorre lixiviação nos catalisadores sintetizados com tetra-alcóxido de titânio, selecionou-se um catalisador (ZNETd) para realizar o teste de lixiviação, ou seja, avaliar se ocorre migração de Ti para a fase sobrenadante, após tratamento com TEA (cocatalisador da polimerização). O teor de Ti total e Ti^{+3} no sobrenadante após o tempo de pré-contato foi $10,9\ \text{mmol/L}$ e $44,9\ \%$, respectivamente. Isto indica que $8,1\ \%$ do total de Ti determinado no catalisador heterogêneo migrou para fase sobrenadante após tratamento com TEA. É importante ressaltar que o resultado de Ti total trata apenas da quantidade de Ti lixiviada do catalisador, tendo em vista que durante a síntese foi realizada análise de Ti^{+4} na fase sobrenadante e encontrado um valor inferior a $2\ \text{mmol/L}$, conforme descrito no item 5.2. O percentual de Ti^{+3} determinado na fase sobrenadante corresponde a praticamente metade do valor determinado no catalisador heterogeneizado ($92\ \%$), podendo ser um indício de que o Ti presente na fase sobrenadante tenha sido parcialmente sobre-reduzido a Ti^{+2} .

O catalisador lixiviado foi avaliado em polimerização de eteno, sendo obtido um valor de atividade de $2163 \pm 172\ \text{g PE/mmol Ti}$, o que representa aproximadamente $26\ \%$ do rendimento total do sistema catalítico ZNETd-TEA heterogeneizado. Com relação aos resultados de GPC, foi encontrado um valor de \overline{M}_n de $12 \pm 1\ \text{kg/mol}$ e \overline{M}_w de $87 \pm 2\ \text{kg/mol}$, sendo o valor de \overline{M}_w bastante semelhante ao encontrado para o PEAD produzido com o catalisador heterogeneizado. O polímero obtido a partir do catalisador lixiviado apresentou polidispersão mais larga ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 7 \pm 0$) em comparação ao catalisador heterogeneizado ($\overline{M}_w / \overline{M}_n = 4 \pm 0$). Uma possível justificativa para um valor superior de massa molar mássica média (\overline{M}_w) em relação ao catalisador heterogeneizado pode estar atrelado que em meio homogêneo o sítio catalítico está mais acessível para inserção da

olefina favorecendo o crescimento da cadeia. Em contrapartida, o catalisador não consegue ser estabilizado pelo suporte o que acaba acarretando redução na atividade catalítica do sistema. Além disso, com estes resultados é possível ainda destacar as seguintes observações:

- parte do Ti utilizado na síntese do catalisador pode estar fracamente ligado ao suporte, de modo que a ação de um agente redutor (TEA) possa proporcionar migração deste para a fase sobrenadante do catalisador formando um catalisador homogêneo;

- independente da ordem de adição dos tetra-alcóxidos de titânio, estes podem estar parcialmente fixados ao suporte, e podem estar contribuindo para a formação de catalisadores com pequena fração homogênea, já que somente o catalisador ZNC, no qual não foi adicionado $Ti(OR)_4$, o valor de Ti total na fase sobrenadante foi nulo.

CONCLUSÃO

Neste estudo, foram sintetizados diferentes catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos a partir de $MgCl_2$ gerado *in situ* e verificada a influência de duas diferentes fontes de Ti ($TiCl_4$ e $Ti(OR)_4$) sobre a natureza química dos sítios ativos e comportamento em polimerização de eteno via processo suspensão, bem como as características dos polímeros produzidos. A natureza do tetra-alcóxido de titânio (R = etila, isopropila e butila), a ordem de adição destes insumos em relação ao $TiCl_4$ e a razão $Ti(OR)_4/TiCl_4$ permitiu a síntese de catalisadores com densidades eletrônicas, teores de Ti e/ou sítios catalíticos diferenciados.

Com relação aos teores de Ti^{+3} , praticamente todos os catalisadores apresentaram resultados superiores a 85 %, indicando que a quantidade de Ti adicionada durante a síntese foi efetivamente reduzida pelo alquilalumínio adicionado na etapa de pré-ativação e que o catalisador apresenta Ti sobrenadante mínimo. Com isso, são eliminadas etapas intermediárias de remoção do Ti sobrenadante do catalisador, normalmente presentes na síntese de muitos catalisadores industriais, gerando tanto economia de insumos quanto maior eficiência do catalisador.

A performance dos catalisadores sintetizados foi avaliada na polimerização de eteno, empregando TEA como cocatalisador, tendo como parâmetro inicial de avaliação a atividade catalítica, a qual variou segundo a seguinte ordem (considerado apenas os resultados médios): $ZNBu_a > ZNBu_d > ZNET_d > ZNC > ZNET_a > ZNPR_a$. O catalisador utilizado como referência (ZNT) apresentou atividade catalítica entre os catalisadores $ZNET_a$ e $ZNPR_a$.

A proposição de cinco sítios ativos foi satisfatória na deconvolução matemática das curvas de GPC dos PEADs obtidos com sete sistemas catalíticos avaliados.

Os sistemas catalíticos $ZNET_a$ -TEA e $ZNPR_a$ -TEA foram os que mais se aproximaram em termos de \overline{Mn} , \overline{Mw} e $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ do sistema ZNT-TEA, cujo valor de \overline{Mn} do sítio V (responsável pelas frações de elevada massa molar) se assemelhou ao resultado encontrado para o sistema $ZNBu_a$ -TEA, o que corrobora com a possibilidade em se preparar um catalisador com capacidade de produzir polímeros com propriedades

físico-mecânicas semelhantes às obtidas a partir do sistema referência.

Foram estabelecidas correlações para alguns sistemas catalíticos, sendo verificado que quanto maior a razão Ti/Mg na superfície do catalisador menor a polidispersão do polímero produzido (estimada por FRR). A absorção dos catalisadores ZNETa, ZNPRA, ZNC e ZNT no UV-Vis pode ser correlacionada com a atividade destes sistemas catalíticos, empregando TEA como cocatalisador, sendo verificada uma relação direta entre estes dois resultados.

Verificou-se que os resultados de viscosidade zero e taxa de inchamento, obtidos por reologia, apresentam concordância com os resultados de massa molar obtidos GPC, sendo verificado que o PEAD produzido com sistema ZNETa-TEA foi o que apresentou $\overline{M_w}$ e viscosidade zero mais próximos ao catalisador utilizado como referência.

O tipo de alquilalumínio utilizado para polimerização de eteno, nas condições testadas, não teve influência no desempenho dos catalisadores ZNETa, ZNETd, ZNBu_a e ZNBu_d, com relação à atividade catalítica. Porém, quanto às propriedades foram produzidos polímeros com menores resultados de MFR e maiores valores de viscosidade e taxa de inchamento, quando IPRA foi utilizado como cocatalisador.

O polímero obtido a partir do catalisador lixiviado (ZNETd) apresentou polidispersão mais larga em comparação ao catalisador heterogeneizado. Este comportamento pode estar atrelado ao fato que em meio homogêneo o sítio catalítico está mais acessível para inserção da olefina favorecendo o crescimento da cadeia. Entretanto, o catalisador não é estabilizado pelo suporte o que acaba acarretando redução na atividade catalítica do sistema.

Contraopondo os resultados analíticos de caracterização dos catalisadores com os resultados de polimerização e de caracterização dos polímeros, verifica-se que o PEAD produzido com o catalisador ZNETa foi o que apresentou maior similaridade ao PEAD produzido com o catalisador ZNT sintetizado e utilizado em planta industrial. Entretanto, são necessárias algumas otimizações tanto no procedimento de síntese do catalisador quanto nos parâmetros de processo, tendo em vista que os polímeros foram produzidos em reator de bancada empregando processo batelada. Normalmente as plantas petroquímicas apresentam de dois a três reatores de polimerização em série (escala piloto e/ou industrial), permitindo que sejam obtidos PEADs com características diferentes pelo controle de

massa molar. Tanto os reatores de síntese dos catalisadores quanto os reatores de polimerização devem operar em condições adequadas, sem a realização de manobras operacionais não previstas e/ou paradas operacionais não programadas. O catalisador ZNETa foi sintetizado em condições controladas, sem a ocorrência de exotermia e utilizado em polimerização de eteno em condições adequadas de operação.

O presente trabalho agregou, além de conhecimento técnico referente à síntese de catalisadores Ziegler-Natta para processo suspensão, a possibilidade de desenvolvimento de uma nova rota de síntese para utilização em escala industrial, gerando economia de insumos, tempo de preparação e possibilidade de utilização na síntese de PEADs para outros segmentos do mercado.

REFERÊNCIAS

1. Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Santa Maria, C.L. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n.1, p. 1-13, 2003.
2. Medeiros, L.C. Consumo de resinas plásticas aumentou 8 % ano passado. *Comunicado Abiquim*, COPLAST, 2009.
3. Reto, M.A. de S. Resinas apontam crescimento, ABIQUIM, 2009.
4. Peacock, A.J. *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*. New York: Marcel Dekker, 534p, 2000.
5. Soga, K.; Shiono, T. *Prog. Polym. Sci.* v. 22, p. 1503-1546, 1997.
6. Böhm, L.L.; Franke, R.; Thum, G. The microreactor as a Model for the Description of the Ethylene Polymerization with Heterogeneous Catalysts. *Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization*, p. 391-403, 1988.
7. Kono, H.; Tomisaka, M.; Matsuoka, H.; Liu, B.; Terano, M. *Catalysts for a New Millennium*, Springer, p. 198-205, 2001.
8. Ballard, D.H. *History of polyolefins*. Dordrecht: R. B. Seymour and T. Chang, Reidel, 1986.
9. Ziegler, K. et al. High molecular weight of linear polyethylenes. Patente alemã n. 1.016.022. *Chem. Abs.* v. 53, n. 20912 c, 1959.
10. Moore, E.G.; Hansen, C. *Polypropylene Handbook*. 3. ed. Nova York: Hanser, 1996.
11. Mano, E.B. *Introdução à polímeros*. 5. ed. Edgard Blücher Ltda, 1994.
12. Chacon, P. A. S. Estudo do aproveitamento de compostos de Nióbio e Magnésio na síntese de catalisador do tipo Ziegler-Natta e sua avaliação em reação de polimerização de eteno. *Dissertação de mestrado* (Mestrado em Ciências - Química) Universidade Federal da Bahia, 1992.
13. Chien, J.C.W. *Coord. Polym.*. New York: Academic Press, 1975.

14. Huang, J.; Rempel L.G. *Polym. Sci.*, v. 20, p. 459-526, 1995.
15. Jenny, C.; Maddox, P. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 3, p. 94-103, 1998.
16. Spitz, R. Les Procédés Industriels de Polymérisation des Olefines. Initiation à la Chimie et à la Physico-chimie Macromoléculaires. Villeurbanne: Roger Spitz, p. 415-437, v. 11, cap. 14, 1996.
17. Tait, P.J.T.; Kells, A.M. *New trends in polyolefin science and technology*. Japan: [s.n.], 1996.
18. Galli, P.; Vecellio, G. In: BLOM, R. et al. (Org.). *Organom. Cat. and Olefin Polym.: catalysts for a new millenium*. Berlin: Springer, p. 169-195, 2001.
19. Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G. Advances in the polymerization of polyolefins with coordination catalysts. Montedison Polimeri S.p.a, Centro Ricerche Giulio Natta, Ferrara (1980). In: GDCH - Face Group Makromolekulare Chemie on Polymerization with Metal Organic Catalysts, Bad Nauheim, Germany, April 21/22 (1980).
20. Solvay Company & Cie; Henriouille, P.; Hermans, J.P. Catalytic complexes. Pat. DE 2 213 086, 1972.
21. Mitsubishi Petrochemical Company Limited; Giannini, U.; Albizzati, A. Catalyst for stereospecific olefin polymerization. Pat. Jap 5.836.928, 1971.
22. Quijada, J.R. et al. Desenvolvimento de Sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta para polimerização de olefinas. CENPES – Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Petrobrás, 1988.
23. Boor, J. Ziegler-Natta Catalysts and polymerization. New York: Academic Press, 1979.
24. Kissin, Y.V. Isospecific Polymerization of Olefins. Nova York: Springer-Verlag, 1985.
25. Mckenna, T.F.; Soares, J.B.P. *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, p. 3931-3949, 2001.
26. Giannini, U. *Makrom. Chem.*, v. 5, p.216-229, 1981.
27. Mercier, J.R.; Marechal, E. Chimie des polymères. Polymérisation par complexes de métaux de transition. França: [s.n.], p. 240-284, v. 13, cap. 7, 1996.
28. Kissin, Y.V. *Journal of catalysis*, New York, n. 200, p. 232-240, 2001.
29. Tait, P.J.T. *Cat. Polym. Olefins*. Amsterdam: Elsevier, p. 305, 1986.

30. Baulin, A.A. et al. *Eur. Polym. J.*, New York, v. 16, n. 973, 1980.
31. Tait, P.J.T. *Cat. Olefin Polym.* Tokyo: Kodansha-Elsevier, p. 11, 1990.
32. Simonazzi, T.; Cecchin, G.; Mazaullo, S. *Prog. Polym. Sci.*, Grã-Bretanha, v. 16, p. 303-329, 1991.
33. Noristi, L. et al. *J. Polym. Sci.. Part A: Polymer Chemistry*, New York, v. 32, p. 3047-3059, 1994.
34. Soares, J.B.P. Effect of hydrogen and of catalyst prepolymerization. *Polymer*, Grã-Bretanha, v. 37, n. 20, p. 4599-4605, 1996.
35. Mackenna, T.F. et al. *Catalysis Today*, v. 48, p. 101-108, 1999.
36. Weickert, G. et al. *Chem. Eng. Sci.*, Holanda, v. 54, p. 3291-3296, 1999.
37. Böhm, L.L. *Polymer*, Grã-Bretanha, v. 19, p. 545-552, 1978.
38. Böhm, L.L. *Polymer*, Grã-Bretanha, v. 19, p. 553-561, 1978.
39. Odian, G. *Principles of polymerization*. 3. ed. New York: John Willey & Sons, 1991.
40. Cowie, J.M.G. *Journal of Catalysis*, Intertext Books, 296p, 1973.
41. Wanderley, A. Catalisadores Ziegler-Natta. *Petroquisa/Getec*, 73p, 1987.
42. Natta, G.; Pasquon, J. *J. Polym. Sci.*, v.51, p. 387, 1961.
43. Rodrigues, L.A.M.; Van Looy, N.M. *J. Polym. Sci. Part A-1*, n.4, 1971.
44. Böhm, L.L.; Berthold, J.; Franke, R.; Strobel, W.; Wolfmeier, U. Ziegler Polymerization of Ethylene: Catalyst Design and Molecular Mass Distribution. *Elsevier*, p. 29-42, 1986.
45. Vickroy, V.V.; Schneider, H.; Abbot, R.F. *J. Appl. Polym. Sci.*, New York, v. 50, p. 551-554, 1993.
46. Soares, J.B.P. *Polym. Reac. Eng.*, 6 (3&4), p. 225-241, 1998.
47. Petróleo Brasileiro S.A. & Polialden; Haag, R. et al. Process for preparing a Ziegler type catalytic system and process for preparing ultra high molecular weight polyethylene. Pat. US 4 983 693, 1991.
48. Mitsubishi Petrochemical Company Limited, Matsuura, M.; Fujita, T. Process for polymerization of α -olefins. Pat. US 4 985 515, 1991.
49. Boor, J. Ziegler-Natta Catalysts and polymerization. New York: Academic Press, 1979.

50. Potapov, A.G.; Terskikh, V.V.; Zakharov, V.A.; Bukatov, G.D. *J. Molec. Cat.* n.145, p. 147-152, 1999.
51. Kisson, Y.V. *J. Polym. Sci.: Part A: Polymer Chemistry*, v. 39, p. 1681-1695, 2001.
52. Saxena, P.K. *Europ. Polym. J.*, v. 35, p.1313-1317, 1999.
53. Ipiranga Petroquímica. *Moldagem por Injeção PEAD*. Triunfo: Ipiranga Petroquímica, jan. 1998.
54. Ipiranga Petroquímica. *Moldagem por Sopro PEAD*. Triunfo: Ipiranga Petroquímica, jan. 1998.
55. Ipiranga Petroquímica. *Moldagem por Filme PEAD*. Triunfo: Ipiranga Petroquímica, jan. 1998.
56. Shah, V. *Handbook of plastics testing technology*. New York: John Wiley, 1984.
57. Ipiranga Petroquímica. *Catálogo de Produtos*. Triunfo, Ipiranga Petroquímica, 2006.
58. Haward, R.N.; Roper, A.N.; Fletcher, K. *Polymer*, v.14, p.365-, 1973.
59. Hoechst Aktiengesellschaft (DE), Berthold, J. et al. Process for the preparation of a polyolefin, and a catalyst for this process. Pat. US 4 447 587, 1984.
60. Hoechst Aktiengesellschaft (DE), Diedrich B. et al. Processo para polimerização de poliolefinas, processo para produção de um catalisador de polimerização e aplicação do catalisador. Pat. BR 8 203 591-A, 1982.
61. Escalona-Munoz, A.; Hernandez, J.G.; Gallardo, J.A. *J. Applied Polym. Sci.*, v. 29, p. 1187-1202, 1984.
62. Hoechst AG (DE), Hartmut, L.; Rainer, F. Process for preparing ethylen (co-) polymers. Pat. BR 9 002 290, 1991.
63. Du Pont Company.. Tyzor organic titanates - General Brochure 11p, 2001.
64. Du Pont, Arthur, W.A.; Macmillan, B.J.J. ; Ernest, L.F. Polymerization of ethylene. Pat. US 2 862 917, 1958.
65. Du Pont, Herrick, R.A. ; Robert, E.F. Olefin polymerization catalyst. Pat. US 2 943 066, 1960.
66. Eastman Kodak Co., Harry, C.J. Olefin polymerization catalyst containing aluminium, titanium halide, and titanium alcoholate. Pat. US 2 948 712, 1960.

67. D.H. Dawes and C.A. Winkler, *J. Polymer Sci. Part A*, 2, p. 3029–3051, 1964.
68. Montendilson SPA, Sianesi, D.; Caporiccio G. Process for the polymerization of fluorinated olefins and polymeric products obtained therefrom. Pat. US 3 287 339, 1966.
69. Phillips Petroleum Co. (US), John, H. P.; Donald, W.R. Olefin polymerization with chromium and titanium containing compounds. Pat. US 3 622 521, 1971.
70. Mitsubishi Petrochemical Co., Hiroyuki, M. Butadiene oligomers and production thereof. Pat. US 3 658 926, 1972.
71. Hoechst AG (DE), Process for the polymerization of olefins. Pat. GB 1 275 142, 1972.
72. Hoechst AG. Process for the preparation of polyolefins. Pat. GB 1 357 474, 1974.
73. Solvay Company, Berger, E. Derroitte, *J. Catalyst composition for polymerization of olefins*, 1981.
74. Enichem Polimeri (IT), Luciano, L.; Frederico, M.; Renzo, I.; Maddalena, P. Supported catalyst for the (co) polymerization of ethylene. Pat. BR 9 202 665, 1993.
75. Hoechst AG (DE), Ludwig, B. Process for the preparation of a poly-1-olefin. Pat. US 5 648 309, 1997.
76. Sarmiento, R. C. da S. Avaliação de Alquilalumínios na Atividade Catalítica e nas Propriedades de PEAD obtidos com Catalisador Z-N via Processo em Suspensão, *Dissertação de Mestrado* (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
77. Disponível em:
http://chemindex.cambridgesoft.com/ChemIndex/default.asp?formgroup=basenp_form_group&dbname=ChemIndex&dataaction=query_string&formmode_override=edit&field_type=text&full_field_name=moltable.mol_rel_id&field_value=3087-36-3 -
Acessado em 27/01/2008.

78. Disponível em :

http://chemindex.cambridgesoft.com/ChemIndex/default.asp?formgroup=basenp_form_group&dbname=ChemIndex&dataaction=query_string&formmode_override=edit&field_type=text&full_field_name=moltable.mol_rel_id&field_value=546-68-9 - Acessado em 27/01/2008

79. Disponível em:

http://chemindex.cambridgesoft.com/ChemIndex/default.asp?formgroup=basenp_form_group&dbname=ChemIndex&dataaction=query_string&formmode_override=edit&field_type=text&full_field_name=moltable.mol_rel_id&field_value=5593-70-4 - Acessado em 27/01/2008

80. Chirinos, J.; Guarenas A.; Chirinos, A.; Rajmankina, T.; Parada, A. *Ciência, Venezuela*, v. 6, n. 3, p. 182-190, set.-out. 1998.

81. Fylstra, D. et al. *Interfaces*, v.28, p.29-55, 1998.

82. Lasdon, L. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v.4, n.1, p.34-49, 1978.

83. Wells, G.J.; Ray, W.H.; Kosek, J. *Reactors, Kinetics and Catalysis*, 47, n.12, p.2768-2780, 2001.

84. ISO/FDIS 6721-10:1999: Determination of dynamic mechanical properties – part 10: complex shear viscosity using a parallel-plate oscillatory rheometer.

85. ASTM D 1928-96: Standard practice for preparation of compression-molded polyethylene test sheets and test specimens.

86. Wolf, C.R. Preparação, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Ziegler-Natta na Produção de Polietileno de Alta Densidade, *Tese de Doutorado* (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

87. Murata, C.; Yoshida, H.; Kumagai, J.; Hattori, T. *J. Phys. Chem. B* 107, 4364-4373, 2003

88. Fraile, J.M.; Garcia, J.I.; Mayoral, J.A.; Vispe, E. *J. Catal.* 233, 90-99, 2005.

89. Leofanti, G. et al. *Cat. Today*, Amsterdam, v. 34, p. 307–327, 1997.

90. Moulijn, J.A.; Leeuwen, P.W.N.M.V.; Santen, R.A.V. Catalysis. Studies in surface science and catalysis. New York: *Elsevier*, p. 363-399, 79, cap. 10, 1993.
91. Mori, H.; Hasebe, K.; Terano, M. *Polymer*, Grã-Bretanha, v. 40, p. 1389-1394, 1999.
92. Hasebe, K.; Mori, H.; Terano, M. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, Amsterdam, n. 124, p. L1-L3, 1997.
93. Böhm, L.L.; Enderle, H.F.; Fleissner, M. The industrial synthesis of bimodal polyethylene grades with improved properties. In: Catalyst design for tailor-made polyolefins, March 10-12, *Proceedings*. p.351-363, 1994.
94. Wood-Adams, P.M.; DeGroot, A.W.; Redwine, O.D. *Macromol.*, v.33, p.7489-7499, 2000.
95. Guillet, J.E. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.9, p.767-, 1965.
96. Nielsen, L.E. *Polym. Rheol.*. New York: Marcel Dekker, 1977.
97. Bretas, R.E.S.; D'Avila, M.A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos: Editora da UFSCar, 2000.
98. Dealy, J.M.; Wissburn, K.F. Melt Rheology and its role in processing – theory and applications. New York: Van Nostrand Reinhold, p. 332-336, 1990.
99. Koopmans, R.J. *J. Polym. Sci. A*, v.26, p.1157, 1988.
100. Kubota, H. *J. Appl. Polym. Sci*, v.19, p.2299-, 1975.