



## ALARGAMENTO DA POLIDISPERSÃO DE POLIOLEFINAS OBTIDAS COM CATALISADORES METALOCÊNICOS

Adriano Fisch<sup>1</sup>, Nilo S. M. Cardozo<sup>1</sup>, João H. Z. dos Santos<sup>2</sup> e Argimiro R. Secchi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP)  
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: {fisch, nilo, arge}@enq.ufrgs.br

<sup>2</sup>Laboratório de Catálise Ziegler-Natta (LCZN)  
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: jhzds@iq.ufrgs.br

**Palavras Chaves:** Metaloceno, Polidispersão, Modelagem, Crescimento de Partícula, Difusão.

**Resumo:** Catalisadores metalocênicos apresentam como característica a produção de polímeros com uma estreita dispersão de massa molar, que melhora as propriedades mecânicas da resina, mas compromete a sua processabilidade. Para o alargamento desta dispersão são passíveis de serem aplicadas duas metodologias: a primeira, utiliza diferentes tipos de metalocenos na polimerização, gerando sítios com diferentes velocidades de reações e, a segunda, utiliza condições de polimerização que permitam o controle da taxa de reação por meio difusivo intrapartícula, disponibilizando diferentes concentrações de monômero aos sítios ativos em função do raio da partícula em crescimento. Neste trabalho estas metodologias são estudadas, através do emprego de um modelo matemático para a polimerização, incluindo o crescimento da partícula de polímero. Também, um novo método para a heterogeneização do catalisador metalocênico é avaliado.

### 1 INTRODUÇÃO

Catalisadores metalocênicos podem polimerizar  $\alpha$ -olefinas com alta atividade e excelente controle estereoquímico. Tais catalisadores possibilitam a produção industrial de polímeros com estrutura precisamente controlada como o polietileno linear de baixa densidade, polipropileno isotático, polipropileno sindiotático e o poliestireno sindiotático, entre outros. A razão deste sucesso é que, nestes catalisadores altamente ativos, o controle da esfera de coordenação ao redor do metal permite definir as propriedades do polímero (Alt e Köppl, 2000 e Coates, 2000). Uma importante característica deste sistema catalítico é que eles produzem polímeros com uma estreita distribuição de massa molar, isto é, polímeros com polidispersão próxima a dois. Embora uma estreita distribuição permita uma melhora nas suas

propriedades mecânicas, ela compromete a processabilidade da resina, aumentando a fratura, especialmente em altas massas molares. Consequentemente, o alargamento da distribuição de massa molar em polímeros produzidos por metalocenos representa uma importante questão na tecnologia de poliolefinas.

Atualmente, polímeros com mais larga distribuição são produzidos de duas formas (Hlatky, 2000). A primeira forma consiste no processo envolvendo um catalisador com sítio único (metalloceno) e dois reatores operando em condições diferentes. A segunda rota de produção consiste em usar dois catalisadores em um ou mais reatores. Neste último caso, a resposta do sistema ao hidrogênio, qual é um agente de controle do massa molar, deve ser diferente entre os catalisadores para possibilitar a formação de polímeros com diferentes massas



molares. Os dois métodos apresentam como base a polimerização em condições de reação distintas, tal que, ocasionam velocidades diferentes de propagação e terminação de cadeia, produzindo então, polímeros com uma distribuição mais ampla de tamanho de cadeia. Outra estratégia possível de ser aplicada, é a utilização de condições reacionais que possibilitem um controle difusivo intrapartícula da taxa de reação (Nagel *et al.*, 1980 e Sing e Merrill, 1971). Desta forma, este trabalho tem o objetivo de estudar o alargamento da distribuição de massa molar obtido quando diferentes tipos de catalisadores metalocênicos são combinados em um sistema catalítico e a importância da difusão no processo de polimerização.

## 2 SISTEMA CATALÍTICO E HETEROGENEIZAÇÃO

Com o objetivo de gerar um sistema catalítico com sítios ativos que apresentem diferentes velocidades de reação, este trabalho propõe a combinação de catalisadores metalocênicos que tenham a esfera de coordenação com diferentes estruturas, em um único sistema catalítico. A escolha do número de catalisadores necessários para a composição do sistema catalítico e informações sobre a diferença necessária entre suas constantes cinéticas, será encontrada através da solução de um problema de otimização, utilizando-se um modelo para o processo de polimerização. Tal modelo contempla, além da cinética de reação, o crescimento da partícula catalítica, onde a influência da difusão dos reagentes através da casca de polímero pode ser avaliada.

A aplicação industrial de catalisadores metalocênicos é possível somente quando estes são heterogeneizados. Neste trabalho, o método utilizado na heterogeneização do sistema catalítico, além de permitir a aplicação deste na indústria, tem por objetivo reduzir a atividade do catalisador durante os momentos iniciais da polimerização, impondo uma resistência à difusão do monômero nos poros do catalisador. Isto evitaria a necessidade de pré-polimerização do catalisador. Dentre os métodos conhecidos para a heterogeneização de catalisadores, o encapsulamento de catalisadores dentro de uma rede de óxido ou polímero apresenta algumas características peculiares. A principal vantagem deste método é preservar as características e propriedades do catalisador encapsulado, pois não envolve fenômenos químicos ou físicos para a fixação do catalisador na matriz (Livage, 1997). Neste trabalho optou-se por

trabalhar com  $\text{SiO}_2$  como matriz, obtida empregando-se um método de sol-gel não-hidrolítico (Hench e West, 1990; Hay e Raval, 1998 e Bourget *et al.* 1998).

Foram propostas 3 diferentes rotas para o estudo da síntese do sistema catalítico. Inicialmente, foi encapsulado apenas o metaloceno  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , para avaliar o desempenho deste método de heterogeneização. A síntese sol-gel não-hidrolítico consiste na reação de  $\text{SiCl}_4$  e  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  na presença de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , catalisada por um ácido de Lewis, como  $\text{FeCl}_3$  ou  $\text{TiCl}_4$ . A Figura 1 representa o método de encapsulamento, com as razões molares dos reagentes dadas na Tabela 1.

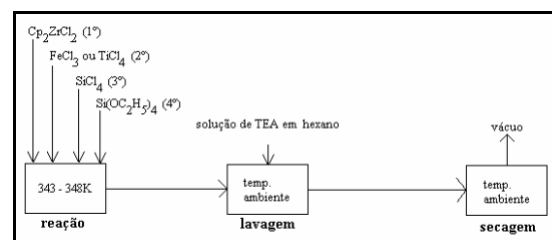


Figura 1: Método de encapsulamento.

Tabela 1: Razões molares usadas na síntese sol-gel.

Rota	$\text{SiCl}_4:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (razão molar)	Ácido de Lewis (% massa)
A	1:1	0.25, $\text{FeCl}_3$
B	2:1	0.25, $\text{FeCl}_3$
C	1:2	32, $\text{TiCl}_4^*$

\*razão molar  $\text{SiCl}_4:\text{TiCl}_4:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  1:1:2

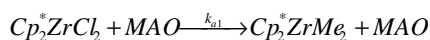
De acordo com a Tabela 1, diferentes razões molares  $\text{SiCl}_4:\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  foram empregadas: 1:1 (A), 2:1 (B) e 1:2 (C). Nas rotas A e B,  $\text{FeCl}_3$  foi usado como ácido de Lewis, enquanto em C,  $\text{TiCl}_4$  foi empregado. Em um típico experimento, o  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  foi dissolvido em tolueno, seguido pela adição do  $\text{SiCl}_4$  e o  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Todos os experimentos foram realizados a  $70^\circ\text{C}$ . Após o tempo de gelificação ter sido atingido, o óxido foi lavado com TEA em solução de n-hexano a temperatura ambiente, para eliminar grupos etóxidos remanescentes. O sólido resultante foi seco em vácuo por 12h a temperatura ambiente. A ordem de adição dos reagentes é indicada entre parêntesis na Figura 1. A caracterização do catalisador foi realizada por Espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS), Microscopia eletrônica de varredura associada à energia dispersiva de raios-X (MEV-EDX), Espectroscopia



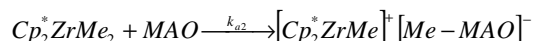
no Infravermelho (FTIR) e Difração de raios-X (XRD). O desempenho do catalisador encapsulado foi testado em polimerização de eteno em tolueno em reator de vidro (150ml, 60°C, [Zr]=10<sup>-5</sup>) e o polímero caracterizado por sua massa molar média (M<sub>w</sub>) e polidispersão (PD), obtidas via Cromatografia de permeação em gel (GPC), temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e cristalinidade (χ<sub>c</sub>), obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), além da atividade (A) do catalisador em diferentes razões de metilaluminoxano (Al/Zr). O perfil da taxa de reação em função do tempo foi avaliado em polimerização de eteno em tolueno em reator de aço (1L, 60°C, [Zr]=10<sup>-5</sup>) usando um controlador de alimentação de eteno para manter a pressão de monômero constante.

### 3 MODELAGEM CINÉTICA E DE CRESCIMENTO DE PARTÍCULA

Para avaliar o desempenho da combinação de diferentes catalisadores metalocênicos na composição do sistema catalítico e a influência da difusão na casca de polímero será utilizado um modelo matemático da polimerização. Tal modelo contempla, além da cinética de reação, o crescimento da partícula de polímero. O modelo cinético é descrito nas Equações 1-13 para cada sítio ativo presente no catalisador combinado. Para a ativação dos sítios foi considerada a reação com MAO em duas etapas. Inicialmente, o sítio primário (ainda não ativo) tem os cloros substituídos por metilas (sítio metilado) e após, umas destas metilas é extraída (sítio ativo-metilado). Nesta última reação surge o íon, que em conjunto com o contraíon formado pelo MAO, é o sítio ativo.



**Equação 1**

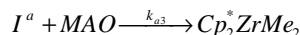


**Equação 2**

Uma desativação temporária (dormência) dos sítios é dada por reação bimolecular entre 2 sítios ativos com formação de um dímero (I<sup>a</sup>). A reativação é realizada com MAO, gerando os sítios ativos iniciais. Entretanto, uma lenta desativação permanente ocorre a partir do sítio dormente (I<sup>b</sup>). As Equações 3 e 4 ilustram estas cinéticas.



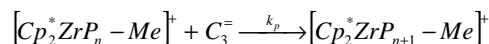
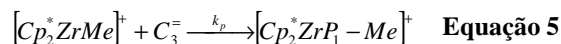
**Equação 3**



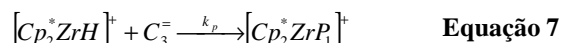
**Equação 4**

O sítio metilado, resultante da Equação 4, é ativado novamente pela Equação 2. Também foi considerada a desativação de sítios através da reação de desligamento de cadeia bimolecular, qual será abordada adiante. Utiliza-se o termo desligamento de cadeia para referenciar as reações de geração de polímero morto ao invés da terminologia terminação ou transferência de cadeia, qual pode causar confusão com o mecanismo de transferência de β-H, por exemplo.

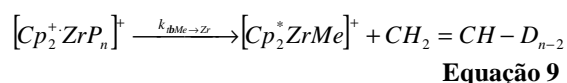
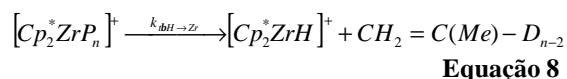
As reações de iniciação e propagação de cadeia são dadas pelas Equações 5 e 6, respectivamente. Foi omitida, por conveniência, a escrita do contraíon formado pelo MAO. A Equação 7, mostra a propagação para o sítio formado a partir do desligamento de cadeia por H<sub>2</sub>, qual é dada adiante. Este tipo de sítio ativo (sítio ativo-hidrogenado) sofre as mesmas reações de dormência e desativação do sítio ativo-metilado (Equações 3 e 4).



**Equação 6**

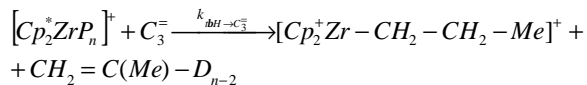


As reações de desligamento de cadeia são dadas pelas Equações 8-13. O carbono na posição β desempenha um importante papel nestas reações, devido o efeito de interação entre os seus ligantes (hidrogênio e metilas), com o metal de transição e o monômero entrante da reação. As Equações 8, 9 e 10 são, respectivamente, desligamento por transferência do β-H da cadeia para o metal de transição, transferência do β-Me da cadeia para o metal de transição e transferência do β-H da cadeia para o monômero entrante.



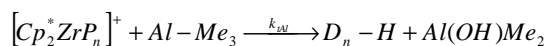


## Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

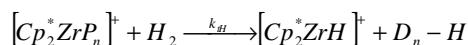


**Equação 10**

As reações de desligamento podem ocorrer através de reação com compostos de Al (como trimetilalumínio, TMA) e com H<sub>2</sub>, qual é usado para o ajuste da massa molar desejada. As Equações 11 e 12 ilustram estas reações.

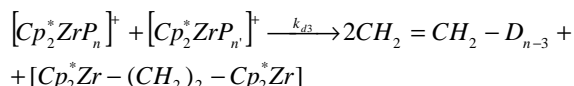


**Equação 11**



**Equação 12**

A desativação também ocorre a partir do polímero em crescimento por reação bimolecular, gerando um polímero morto, conforme a Equação 13. O sítio formado nesta reação não é passível de reativação.



com n e n' diferentes ou não.

**Equação 13**

Para a implementação do modelo cinético foi usado conceito dos momentos da distribuição do tamanho da cadeia, tornando possível a solução numérica do problema. Os momentos foram calculados até a ordem 2, necessária para o cálculo da polidispersão.

$$m_k^p = \sum_{n=1}^{\infty} n^k P_n$$

**Equação 14**

$$m_k^D = \sum_{n=1}^{\infty} n^k D_n$$

**Equação 15**

Desta forma, a taxa de consumo de monômero (R<sub>M</sub>) para cada tipo de sítio pode ser dada segundo a Equação 16.

$$R_M = M \left( k_p S_a + k_p m_0^p + k_p S_H + k_{tBH \rightarrow C_3^-} m_0^p \right)$$

**Equação 16**

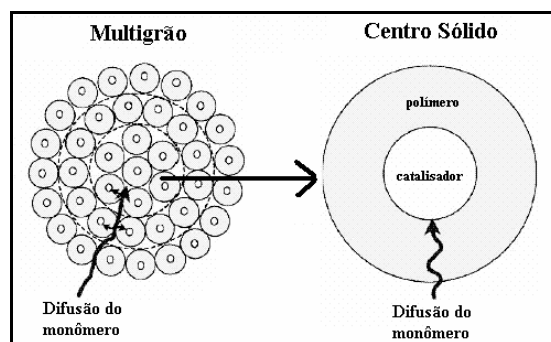
A polidispersão (PD) foi calculada conforme a Equação 17, também para cada tipo de sítio.

$$PD = \frac{M_w}{M_n} = \frac{(m_2^p + m_2^D)(m_0^p + m_0^D)}{m_1^p + m_1^D}$$

**Equação 17**

Dentre os modelos conhecidos para o crescimento

de partícula, o modelo multigrão tem sido considerado o mais adequado na representação do fenômeno (Hamielec e Soares, 1996 e McKenna e Soares, 2001). Este modelo pode ser descrito por uma macropartícula constituída de camadas de micropartículas catalíticas. Cada camada apresenta micropartículas de igual diâmetro, sendo então, o diâmetro da macropartícula formado pela soma do diâmetro das micropartículas que a compõe. A reação de polimerização ocorre nas micropartículas segundo o modelo de centro sólido. Tal modelo tem o centro formado pelo catalisador que contém na sua superfície o sítio ativo. A Figura 2 ilustra esquematicamente o modelo multigrão.



**Figura 2:** Modelo multigrão de crescimento de partícula.

A micropartícula, pertencente a qualquer uma das camadas da macropartícula, é descrita pelas Equações 18-21, onde D<sub>ef,mi</sub> é a difusividade.

Para r<sub>C</sub> < r < R:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{ef,mi} r^2 \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad \text{Equação 18}$$

Com as seguintes condições de contorno e iniciais:

Para t > 0 e r = r<sub>C</sub>:

$$\frac{3}{r_C} D_{ef,mi} \frac{\partial M}{\partial t} = R_M \quad \text{Equação 19}$$

Para t = 0 e r = R:

$$M(R) = M(r_L) \quad \text{Equação 20}$$

Para t = 0 e r = r<sub>C</sub>:

$$M(r_C) = 0 \quad \text{Equação 21}$$

As Equações 22-25 descrevem a difusão na macropartícula, onde D<sub>ef,ma</sub> é a difusividade.

Para r<sub>A</sub> ≤ r<sub>L</sub> ≤ R<sub>L</sub>:



# Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

$$\frac{\partial}{\partial t} M_L = \frac{1}{r_L^2} \frac{\partial}{\partial r_L} \left( D_{ef,mi} r_L^2 \frac{\partial}{\partial r_L} M_L \right) - R_M(r_L)$$

## Equação 22

Na Equação 22, a taxa de reação é uma função do raio da micropartícula. As condições iniciais e de contorno foram:

Para  $t=0$  e  $r_L=r_A$ :

$$M_L(r_A) = 0$$

## Equação 23

Para  $t>0$  e  $r_L=r_A$ :

$$\frac{3}{r_A} D_{ef,mi} \frac{\partial}{\partial t} M_{L,i} = 0$$

## Equação 24

Para  $t>0$  e  $r_L=R_L$ :

$$M(R_L) = M_{bulk}$$

## Equação 25

O raio de uma micropartícula (R), em qualquer camada, foi calculado convertendo a massa de polímero gerada pela micropartícula em um volume esférico, conforme a Equação 26. O raio da micropartícula foi considerado a soma dos diâmetros de uma micropartícula de cada camada.

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\rho_{PP}} \frac{m_{pol}}{n_{map} n_{mip}} + r_c^3}$$

## Equação 26

A massa de polímero gerada em uma camada é dada pela Equação 27.

$$m_{pol} = V_{meio} \overline{M} \int R_M$$

## Equação 27

A distribuição de centros catalíticos em cada camada (i) da micropartícula, isto é, ao longo do raio da partícula de catalisador, foi calculada através da função dada pela Equação 28.

$$fd_{Zr}(i) = \frac{e^{\left(\frac{i-1}{a}\right)} - e^{\left(\frac{i}{a}\right)}}{1 - e^{\left(\frac{n_{cam}}{a}\right)}}$$

## Equação 28

Onde i é um inteiro que representa uma determinada camada em questão e  $\alpha$  é um fator que determina o perfil de distribuição admitido.

O número de micropartículas ( $n_{mip}$ ) por camada foi calculado utilizando-se a Equação 29.

$$n_{mip}(i) = 1 \times 10^{11} fd_{Zr}(i) \sum_{\text{tipos sítios}} n_{molZr}$$

## Equação 29

A Tabela 2 mostra os valores típicos adotados para alguns parâmetros do modelo.

**Tabela 2:** Valores adotados para os parâmetros do modelo.

Parâmetro	Valor	Ref.
$V_R$	300 cm <sup>3</sup>	
Temperatura	60°C	
$n_{cam}$	10	
$k_{a1}, k_{a2}, k_{a3}$	10 m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	Haag (2002)
$k_{d1}, k_{d2}^a, k_{d3}$	10 m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	
$k_p$	1,0×10 <sup>-2</sup> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	
$k_{\beta H \rightarrow Zr}^a$	1,0×10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	
$k_{\beta H \rightarrow C3}$	0	
$k_{\beta Me \rightarrow Zr}^a$	1,0×10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	
$k_{tA1}$	0	
$k_{tH}$	1,0×10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	

A influência da difusão do monômero e da combinação de diferentes catalisadores metalocênicos sobre o alargamento da massa molar pode ser avaliada através do modelo matemático para o processo de polimerização. Para tanto, utilizou-se de simulações e de um problema de otimização dinâmica, com o objetivo de maximizar a polidispersão do polímero. Nos estudos envolvendo otimização foram utilizados dois conjuntos de variáveis de decisão, as difusividades efetivas ( $D_{ef,mi}$  e  $D_{ef,ma}$ ) e as constantes cinéticas de propagação ( $k_p$ ), desligamento de cadeia por hidrogênio ( $k_{tH}$ ) e por transferência do  $\beta$ -H da cadeia para o metal de transição ( $k_{\beta H \rightarrow Zr}$ ).

A função objetivo (S) utilizada é dada na Equação 30. Ela foi composta pela maximização da polidispersão (PD) e pela minimização de massa molar numeral ( $M_n$ ) do polímero.

$$\max_D S = PD - \frac{1}{2} \frac{\overline{M}_n}{10^{-4}}$$

## Equação 30

Onde D é o vetor de variáveis de decisão.

Esta composição advém de estudos iniciais, que mostraram que o valor encontrado para a polidispersão é maior quando a minimização da massa molar numeral ( $M_n$ ) é adicionada à função objetivo em lugar da maximização da massa molar ponderal ( $M_w$ ). Lembrando que a PD é a razão entre  $M_w$  e  $M_n$ , logo, a maximização de  $M_w$  ou a minimização de  $M_n$  levam ao aumento da PD. Assim, pode-se admitir que a maximização de  $M_w$  leva a mínimos locais, enquanto que a minimização de  $M_n$  a um suposto mínimo global. Foi também utilizado um valor mínimo para  $M_n$  como restrição de desigualdade.





#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A caracterização do catalisador pode ser encontrada na referência Fisch *et al.* (2005). A Tabela 3 apresenta os resultados parciais do desempenho dos catalisadores.

**Tabela 3:** Testes de polimerização.

Cat	Al/Zr	A <sup>1</sup>	T <sub>m</sub> <sup>2</sup>	c <sub>c</sub> <sup>3</sup>	M <sub>w</sub> <sup>4</sup>	PD
A	2000	1260	133	51	230	1,9
	1500	135	133	56	130	3,2
	1000	na <sup>5</sup>	-	-	-	-
B	2000	1906	135	70		
	1500	220	134	51		
	1000	80	133	46		
C	2000	1790	133	65		
	1500	1330	133	59		
	1000	1230	134	44		
H <sup>6</sup>	2000	2875	-	-	100	2,6
	1500	2750	133	66	120	2,2
S <sup>7</sup>	2000	1380	-	-	900	2,8

<sup>1</sup>Atividade (Kg<sub>pol</sub>/mol<sub>Zr</sub>)  
<sup>2</sup>Temperatura de fusão (°C)  
<sup>3</sup>Cristalinidade (%)  
<sup>4</sup>Massa molar média (kg/mol)  
<sup>5</sup>Catalisador não ativo  
<sup>6</sup>Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> homogêneo  
<sup>7</sup>Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado em sílica Grace 956 tratada a 450°C

As 3 rotas estudadas para encapsular o catalisador mostraram atividade catalítica. Os catalisadores A e B mostraram similar perfil de atividade em função da razão Al/Zr, enquanto que o catalisador obtido em C, mostrou ser menos sensível a razão Al/Zr. As atividades dos 3 catalisadores em Al/Zr=2000 foram menores que o sistema homogêneo, entretanto, elas foram maiores que o sistema heterogêneo em sílica comercial tratada a 450°C. A temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e a cristalinidade (χ<sub>c</sub>) são semelhantes a 133°C e 50-60%, respectivamente, sendo valores típicos encontrados para o polietileno. A massa molar (M<sub>w</sub>), a polidispersão (PD) e o perfil da taxa de reação em função do tempo ainda não foram avaliadas.

Como previamente descrito, uma diferença de concentração de monômero na partícula de polímero, produz diferentes taxas de reações ao longo do raio e, portanto, polímeros com tamanhos de cadeia distintos. Usando-se de simulações de polimerização com um único sítio catalítico, foi avaliada a influência da pressão parcial de monômero e da constante de propagação sobre a difusão do monômero através da macro e da

micropartícula. A Tabela 4 (1-4) mostra os resultados das simulações. Nesta, pode-se observar que a PD aumentou com o aumento de k<sub>p</sub>, entretanto, esta não variou em função da redução da pressão parcial de propeno. Pode-se concluir que: a concentração de propeno na fase líquida não influencia a PD, e que valores da constante de propagação mais elevados, independente a pressão de propeno, aumentam a PD, influenciando o perfil de concentração de monômero.

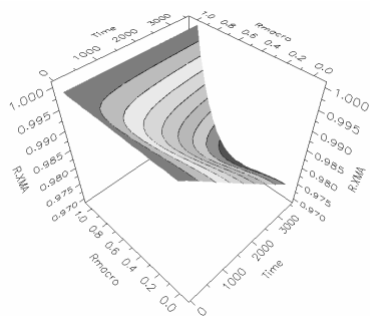
**Tabela 4:** Influência da pressão parcial do monômero e da constante de propagação sobre a difusão na partícula.

	pC <sub>3</sub> <sup>a</sup>	k <sub>p</sub> <sup>b</sup>	D <sub>ef.ma</sub> <sup>c</sup>	D <sub>ef.mi</sub> <sup>c</sup>	PD
1	3	0,015	1,0×10 <sup>-10</sup>	1,0×10 <sup>-12</sup>	1,9
2	3	0,15	1,0×10 <sup>-10</sup>	1,0×10 <sup>-12</sup>	2,2
3	1	0,015	1,0×10 <sup>-10</sup>	1,0×10 <sup>-12</sup>	1,9
4	1	0,15	1,0×10 <sup>-10</sup>	1,0×10 <sup>-12</sup>	2,2
5	1 <sup>d</sup>	0,015	9,8×10 <sup>-12</sup>	9,8×10 <sup>-14</sup>	2,2
6	1 <sup>d</sup>	0,15	3,1×10 <sup>-11</sup>	9,0×10 <sup>-12</sup>	2,5
7	1 <sup>d</sup>	1,5	7,2×10 <sup>-11</sup>	9,3×10 <sup>-15</sup>	2,6

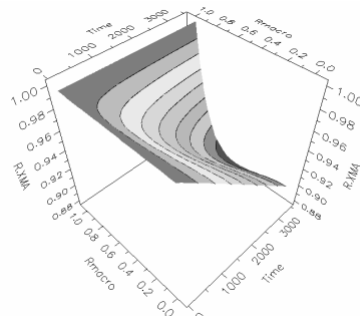
<sup>a</sup> bar  
<sup>b</sup> m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>  
<sup>c</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>  
<sup>d</sup> difusividades dadas pela otimização da Equação 28.

As Figuras 3 e 4 mostram o perfil da concentração adimensional de propeno na macropartícula e na micropartícula (camada central e externa) nas condições 3 e 4 da Tabela 4.

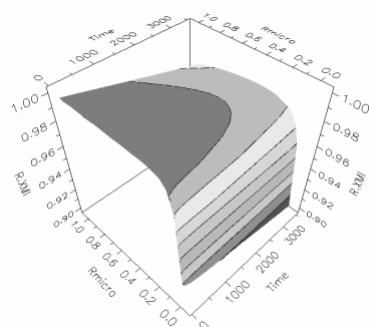
Como se pode observar, a concentração de propeno através da macropartícula reduz muito pouco, até mesmo quando um valor mais alto da constante de propagação foi utilizado. Na micropartícula da camada central da partícula de polímero em crescimento, o perfil de concentração de propeno na posição de raio 1 (adimensional), mostra-se sensível a concentração na respectiva posição da macropartícula. Ainda na micropartícula desta camada, pode-se observar que o valor da concentração no raio zero (centro da micropartícula) é alto o suficiente para garantir que a taxa de reação não seja limitada pela difusão. O valor da concentração se reduz na micropartícula da camada mais externa, devido a sua maior taxa de reação, entretanto, ainda não impede o controle pelo mecanismo cinético.



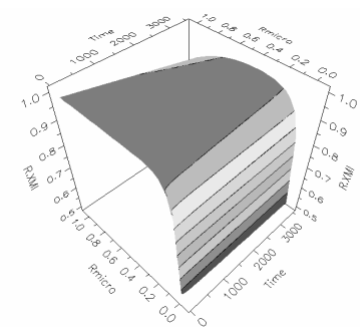
A



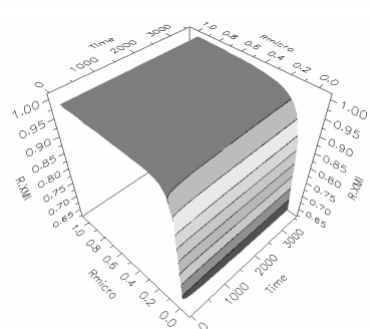
A



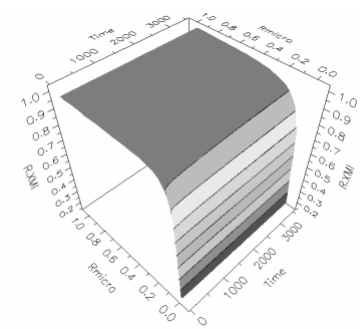
B



B



C



C

**Figura 3:** Perfil de concentração adimensional de propeno (XM) na macropartícula (A), na micropartícula da camada central (B) e na micropartícula da camada externa (C). Simulação nas condições 3 na Tabela 3.

**Figura 4:** Perfil de concentração adimensional de propeno (XM) na macropartícula (A), na micropartícula da camada central (B) e na micropartícula da camada externa (C). Simulação nas condições 4 na Tabela 3.

Isto vem a confirmar os resultados obtidos quando da maximização da polidispersão usando-se as difusividades efetivas. A difusividade da macropartícula controla o máximo de monômero que os sítios receberão em cada camada, assim, esta pode ser considerada a mais importante envolvida no processo. Ainda é possível de se observar que há um acúmulo de monômero ao longo da micropartícula da camada central, devido ao lento consumo do monômero pela reação. Lembrando que na posição de raio 1 de uma micropartícula de determinada camada, a concentração de monômero é dada pela macropartícula.

Com o objetivo de encontrar valores de difusividades que aumentem a PD, foi proposto a sua otimização usando-se como variáveis de decisão as difusividades na macro e micropartícula em diferentes valores de  $k_p$ . Foi usado como restrição o valor mínimo  $M_h$  de  $5000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Os resultados estão dispostos na Tabela 4 (5-7). Os valores obtidos de polidispersão mostram-se maiores em relação àqueles simulados com as difusividades obtidas na literatura. Entretanto, não houve um aumento significativo da polidispersão, mostrando que somente a diferença de concentração de monômero ao longo do raio da macro e micropartícula não alargam a distribuição de massa



molar do polímero. Nas três otimizações realizadas, a restrição de mínimo  $M_n$  foi atingida.

A polidispersão atingida quando são combinados dois metalocenos distintos em um único suporte também foi avaliada por otimização, usando a função objetivo da Equação 30. Para tanto, foram usadas como variáveis de decisão as constantes cinéticas de propagação ( $k_p$ ), desligamento de cadeia por hidrogênio ( $k_{tH}$ ) e por transferência do  $\beta$ -H da cadeia para o metal de transição ( $k_{t\beta H \rightarrow Zr}$ ), todas para o segundo sítio. Neste caso, também foi utilizado como restrição um mínimo para o  $M_n$  entre 0 e 40000  $g.mol^{-1}$ . A Tabela 5 mostra o resultado destas otimizações.

**Tabela 5:** Maximização da PD com 2 sítios combinados.

$M_n^a$	$k_{p,2}^b$	$k_{tH,2}^b$	$k_{t\beta H \rightarrow Zr,2}^c$	PD
0	$1,7 \times 10^{-3}$	$0,2^c$	$0,2^c$	179
$5^d$	$2,9 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-2}$	50
$10^d$	$9,6 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	23
$20^d$	$3,6 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	13
$30^d$	$3,2 \times 10^{-5}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-3}$	9
$40^d$	$1,0 \times 10^{-5}$	$9,4 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-3}$	6

<sup>a</sup>  $g.mol^{-1} (\times 10^3)$   
<sup>b</sup>  $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$   
<sup>c</sup>  $s^{-1}$   
<sup>d</sup> restrição ativa ao final da otimização  
 $pC_3 = 3$  bar  
 Constantes cinéticas fixadas para o sítio 1:  
 $k_{p,1}^b = 1,0 \times 10^{-2}$   
 $k_{tH,1}^b = 1,0 \times 10^{-3}$   
 $k_{t\beta H \rightarrow Zr,1}^b = 1,0 \times 10^{-3}$

Como pode ser observado, o valor da polidispersão aumentou significativamente para qualquer valor mínimo de  $M_n$  utilizado como restrição. Ela aproximou-se aos valores típicos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta (4 - 8), podendo até atingir os valores obtidos com catalisadores Phillips (40 - 50). Os valores das constantes cinéticas de ambos os sítios é dada na Tabela 5. Pode-se notar que os sítios apresentam uma razão entre as constantes de terminação por hidrogênio e de propagação contrárias, isto é, o catalisador 1 apresentou  $k_{tH,1}/k_{p,1} = 0,1$ , enquanto o catalisador 2 tem  $k_{tH,2}/k_{p,2} > 10$ .

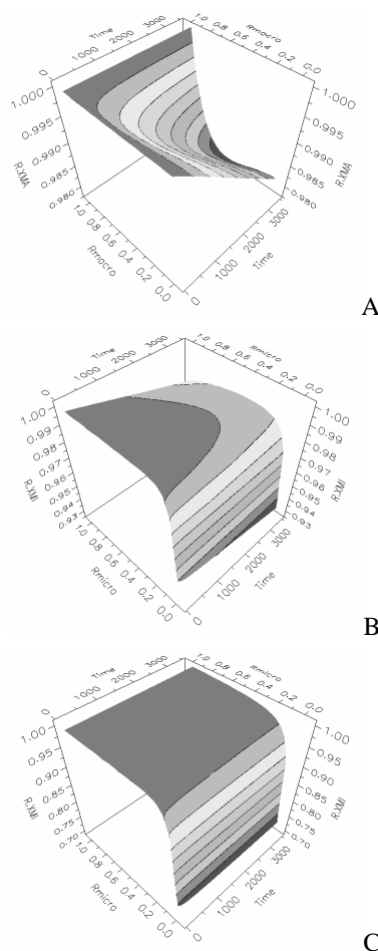
A contribuição da difusão do monômero no aumento da PD obtida pode ser avaliada através da simulação nas condições dadas como ótimas. Para tanto, usou-se os valores das constantes cinéticas encontradas na otimização da PD com  $M_n$  mínimo de 30000  $g.mol^{-1}$ . A Tabela 6 mostra alguns

resultados finais desta simulação e a Figura 5 mostra os perfis da concentração de propeno adimensional na macro e micropartícula.

**Tabela 6:** Simulação polimerização de 2 catalisadores metalocênicos combinados.

Parâmetro	Valor
$M_n$	30 $kg.mol^{-1}$
$M_w$	260 $kg.mol^{-1}$
PD	9
Raio	700 $\mu m$
Atividade	600 $kg_{pol}.mol_{Zr}^{-1}$

condições da simulação:  
 $pC_3 = 3,0$  bar  
 $pH = 0,1$  bar  
 temperatura= 60°C  
 tempo= 1 h



**Figura 5:** Perfil de concentração adimensional de propeno na macropartícula (A), na micropartícula da camada central (B) e na micropartícula da camada externa (C).

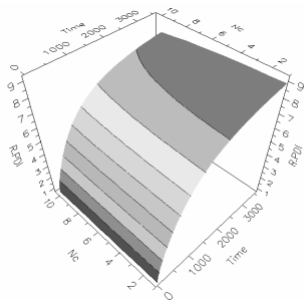
Como pode-se observar, o perfil de monômero ao





## Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

longo da macro e micropartícula é semelhante aos perfis anteriormente avaliados. Não há evidências da responsabilidade da difusão através do polímero como responsável pelo aumento da polidispersão. A polidispersão em cada camada da macropartícula pode ser vista na Figura 6, onde nota-se uma leve diferença entre as camadas nos tempos finais da simulação. Isto pode ser interpretado como um leve efeito da difusão nas camadas interiores da partícula em crescimento.



**Figura 6:** Perfil da PD em cada camada da macropartícula. Camada central (1) e camada externa (10).

### 5 CONCLUSÕES

O método sol-gel não-hidrolítico, usado para a heterogeneização do catalisador, tem apresentado bons resultados preliminares, mostrando manter o catalisador ativo.

Quanto ao modelo cinético e de crescimento de partícula, este apresentou resultados que demonstram que o alargamento da distribuição de massa molar pode ser obtido através da combinação de dois catalisadores metalocênicos distintos. Tais catalisadores devem apresentar razões entre as constantes de desligamento (principalmente por ação de  $H_2$ ) e de propagação contrárias. O efeito de difusão não mostrou-se influente no aumento da polidispersão, mesmo quando utilizou-se uma constante de propagação mais elevada.

### REFERÊNCIAS

ALT, H.G. e KÖPPL, A. **Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization.** *Chem. Rev.*, **100**, 1205-1221 (2000).

BOURGET, L.; CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D.; MUTIN, P.H. e VIOUX, A. **Non-hydrolytic Sol-Gel Routes to Silica.** *J. Non-Crystalline Solids*, **242**, 81-91 (1998).

COATES, G.W. **Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts.** *Chem. Rev.*, **100**, 1223-1252 (2000).

FISCH, A.G.; SANTOS, J.H.Z. **Encapsulation of Zirconocene in Silica by Non-hydrolytic Sol-Gel Method.** A ser publicado.

HAAG, MONICA. **Síntese de Co- e Terpolímeros de Etileno-Propileno a Partir de Catalisadores Metalocênicos Homogêneos e Heterogêneos.** *Tese de Doutorado, UFRGS, Brasil* (2002).

HAMIELEC, A.H. e SOARES, J.B.P. **Polymerization Reaction Engineering: Metallocene Catalysts.** *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 651-706 (1996).

HAY, J.H. e RAVAL, H.M. **Preparation of Inorganic Oxides via a Non-Hydrolytic Sol-Gel Route.** *J. Sol-Gel Sci and Tech.*, **13**, 109-112 (1998).

HENCH, L.L. e WEST, J.K. **The Sol-Gel Process.** *Chem. Rev.*, **90**, 33-72 (1990).

HLATKY, G.G. **Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization.** *Chem. Rev.*, **100**, 1347-1376 (2000).

LIVAGE, J. **Sol-Gel Processes.** *Current Opinion in Solid State & Material Science*, **2**, 132-138 (1997).

MCKENNA, T. e SOARES, J.B.P. **Single Particle Modelling for Olefin Polymerization on Supported Catalysts: A Review and Proposals for Future Developments.** *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3931-3949 (2001).

NAGEL, E.J.; KIRILLOV, V.A. e RAY, W.H. **Prediction of Molecular Weight Distributions for High-Density Polyolefins.** *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, **19**, 372-379 (1980).

SINGH, D. e MERRILL, R.P. **Molecular Weight Distribution of Polyethylene Produced by Ziegler-Natta Catalysts.** *Macromol.*, **4**, 599-604 (1971).