

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Avaliação dos catalisadores Ziegler-Natta mistos à base
de Ti e V em reações de polimerização de etileno e
copolimerização com alfa-olefinas**

Marlone Heliara Hünig Bom

**Dissertação para a obtenção do título de
Mestre em Química**

Porto Alegre, 22 de Junho de 2007.

Ao meu marido, minha filha,
meus pais e irmãos pelo apoio
e incentivo nesta nova conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. João Henrique Z. dos Santos, pela orientação, compreensão e muito apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À professora Griselda Barrera de Galland, pelos ensinamentos e discussões das análises de assim como pela realização dos espectros de ^{13}C NMR.

Ao professor Paulo Brenner pelas análises de DSC.

À banca examinadora: Dra. Adriana Casagrande, Dra. Márcia L. Miranda e a professora Dra. Michèle O de Souza.

Aos queridos colegas do laboratório K-106, pela amizade e companheirismo sempre, em especial aos colegas Gilvan, Carlos, Daniela e Rodrigo.

À colega e bolsista de Iniciação científica Larissa Capeletti na pesquisa de sistemas suportados.

Aos eternos amigos Cris (obrigada amiga também pelas análises de ICP-OES), Adriano, Marcelo e Luciane pelo apoio e amizade.

As amigas Isabel, Sabrina, Lika, colegas do Aplicação UFRGS, Diretor Adalberto Breier e Chefe do Departamento Claudete Ely pelo carinho e apoio sempre.

À Politeno pela bolsa concedida.

Ao meu marido Marcelo, pelo amor, apoio e incentivo em todas as minhas escolhas. Obrigada por estar sempre ao meu lado.

À minha irmã querida Lutiele que sempre está ao meu lado, me apoiando em todos os momentos.

E a minha filha Alice que fez parte da etapa final deste trabalho a qual muito amo.

SUMÁRIO

1 . INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA	3
2.2 CATALISADORES METALOCÊNICOS	8
2.3 POLIMERIZAÇÕES EM ALTA TEMPERATURA	11
2.4 COPOLÍMEROS COM α -OLEFINAS SUPERIORES	11
2.5 SISTEMAS SUPOSTADOS	12
3. PARTE EXPERIMENTAL	14
3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR	15
3.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	16
3.3.1 Polimerização de etileno à baixa pressão.	16
3.3.2 Polimerização de etileno à alta pressão.	16
3.3.3 Reações de Copolimerização	17
CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS	18
Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	18
Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	18
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C -NMR).....	19
Espectroscopia molecular no ultra-violeta-visível.....	20
3.5 CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS SUPOSTADOS	21
3.5.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	21
3.5.2 Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX), acoplada a microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX)	22
3.5.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio	23
3.5.4 Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO À BAIXA TEMPERATURA	25
4.2 POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO À ALTA PRESSÃO.	30
4.2.1 Polimerização de etileno à alta pressão com o uso da ampola.	30
4.2.2 Polimerização de etileno à alta pressão sem o uso da ampola.....	36
4.3 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO.....	37
3.4 SISTEMAS SUPOSTADOS	40
5. CONCLUSÕES	53
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reações entre Alumínio e titânio para a formação de espécies ativas	4
Figura 2: Esquema demonstrando a sobreposição do orbital na formação de uma interação do tipo π entre a olefina e o metal de transição.	4
Figura 3: Mecanismo monometálico de polimerização com catalisador Ziegler-Natta..	5
Figura 4: Mecanismo bimetálico de polimerização com catalisador Ziegler-Natta.....	6
Figura 5: Exemplos de estruturas de metallocenos	8
Figura 6. Número de silanóis em função da temperatura de pré-tratamento para diferentes amostras de sílica	13
Figura 7. Reator de aço de 1 L (Büchi) com ampola de adição sob pressão.	18
Figura 8: Esquema de um fotômetro do tipo sonda.	21
Figura 9: Espectro típico de um catalisador Z-N analisado por RBS	22
Figura 10. Efeito da temperatura na atividade catalítica na polimerização de etileno. [Al/(V+Ti)=60], cocatalisador: TEA	25
Figura 11: Efeito da natureza do cocatalisador na atividade catalítica em polimerizações de etileno. Temperatura: 120 °C; Razão Al(V+Ti) = 30.	26

Figura 12: Esquema de reações de redução do titânio.	27
Figura 13: Efeito da razão Al/(V+Ti) na atividade catalítica na polimerização de etileno com diversos cocatalisadores. Sistema catalítica : VOCl ₃ (80%) e TiCl ₄ (20%). Temperatura: 150 °C.	28
Figura 14: Efeito da proporção de TiCl ₄ e VOCl ₃ na atividade catalítica de polimerização do etileno. Al/(V+Ti)= 60. Temperatura: 60°C. [Catalisador] = 30 ppm. Cocatalisador: TEA.	30
Figura 15. Efeito da temperatura na atividade catalítica do sistema catalítico, cocatalisado por DEAL-E.	31
Figura 16. Efeito da pressão na atividade catalítica do sistema catalítico.	33
Figura 17. Efeito do cocatalisador na atividade catalítica de polimerização de etileno. Sistema com ampola.	34
Figura 18. Espectro UV das espécies geradas após reação com alquilalumínio.	35
Figura 19: Efeito da concentração do comonômero na atividade catalítica em copolimerização de etileno/ α -olefina : 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno	38
Figura 20: Curvas de GPC para copolímeros de etileno-1-dodeceno 7,5 mmol.L ⁻¹ e 75,0 mmol.L ⁻¹	40
Figura 21: Esquema de rotas estudadas.	41
Figura 22. Atividade catalítica do sistema homogêneo em comparação com os três sistemas suportados.	42
Figura 23: Rota genérica investigada.	43

Figura 24 . Espectro RBS da amostra Ti + V (1:1). Região de Ti e V.	45
Figura 25. Espectro SEM-EDX do catalisador Ti+V (1:1).	48
Figura 26. Reações de homopolimerização de etileno, realizadas a Al/M = 100 (DEAC), a 10^{-5} M em metal, a 80°C e 1,6 bar de etileno. Teor de Ti (%) representado nas barras.	49
Figura 27. Efeito da razão Al/M nos sistemas catalíticos suportados na homopolimerização de etileno, realizadas com DEAC, a 10^{-5} M em metal, a 80°C e 1,6 bar de etileno.	50
Figura 28. Efeito da razão Al/M e da natureza do alquilalumínio nos sistemas catalíticos suportados na homopolimerização de etileno, realizadas com DEAC, a 10^{-5} M em metal, a 80°C e 1,6 bar de etileno: (■) DEAC e (●) TEA.	51
Figura 29. Efeito da temperatura na atividade catalítica dos sistemas suportados na homopolimerização de etileno, realizadas com DEAC, a 10^{-5} M em metal, e 1,6 bar de etileno: (■) 2Ti + V; (▲) V+ 2Ti e (●) Ti + 2V.	52
Figura 30. Termogramas dos polietilenos obtidos pelos sistemas catalíticos suportados, medidos por DSC.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Evolução dos catalisadores Ziegler-Natta	6
Tabela II: Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta: convencionais <i>versus</i> metalocênicos/MAO.	9
Tabela III: Reagentes, gases e solventes utilizados na síntese de catalisadores, polimerizações e caracterização de polímeros.	15
Tabela IV: Especificações dos cocatalisadores empregados.....	16
Tabela V. Características dos polímeros resultantes.	32
Tabela VI. Características dos polímeros resultantes.....	33
Tabela VII. Características dos polímeros resultantes com os diversos cocatalisadores. (Sistema com ampola).	35
Tabela VIII. Dados comparativos dos sistemas isolados e mistos.	36
Tabela IX. Dados de atividade catalítica e característica dos polímeros formados sob diversas razões de Al/(V+Ti).	37
Tabela X. Dados de atividade catalítica e característica dos polímeros formados em presença de diversos cocatalisadores.	37
Tabela XI. Dados de atividade catalítica e característica dos polímeros formados em presença dos comonômeros a diversas concentrações.	39

Tabela XII. Dados texturais dos sistemas suportados.44

Tabela XIII. Determinação dos teores de Ti e V por ICP OES nas amostras de catalisadores suportados.47

RESUMO

Sistemas mistos catalíticos Ziegler-Natta constituídos de VOCl_3 e TiCl_4 foram avaliados em reações de homopolimerização de etileno e co-polimerização de etileno com alfa-olefinas. O efeito da temperatura (30 a 200°C), da pressão (2 a 15 bar) e da natureza do alquilalumínio (TEA, DEAC, TIBA, DEAL-E, MAO, IPRA e DNBM) foram estudados. O comportamento do sistema catalítico juntamente com o alquilalumínio foi investigado através da caracterização por espectroscopia molecular no UV-visível. Os polímeros obtidos foram caracterizados por DSC, GPC e os copolímeros, também por C^{13} -NMR. Nesse sistema catalítico, ainda foi avaliado a possibilidade da utilização de uma adição subsequente do catalisador e cocatalisador no meio reacional.

Catalisadores suportados sobre sílica funcionalizada com $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ foram sintetizados, variando a razão entre VOCl_3 e TiCl_4 . Teores de metal, determinados por ICP OES e RBS ficaram na faixa de 1% de titânio e 0,05% de vanádio. Os sistemas mais ativos foram aqueles, cujo sistema catalítico utilizado foi $\text{Ti} + 2\text{V}$ e razão $\text{Al/M} = 100$.

ABSTRACT

Ziegler-Natta catalyst systems consisting of VOCl_3 and TiCl_4 have been evaluated in ethylene homopolymerization reactions and co-polymerization of ethylene with alpha-olefins. The effect of the temperature (30- 200°C), of the reaction pressure (2 - 15 bar) and of the nature of the alkylaluminum (TEA, DEAC, TIBA, DEAL-E, MAO, IPRA and DNBM) was studied. The behavior of the catalytic system together with the alkylaluminium was investigated through molecular spectroscopy in the UV-visible. The resulting polymers have been characterized by DSC, GPC and the copolymers, also by C^{13} -NMR.

Supported catalysts on silica chemically modified with $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ have been synthesized, varying the ratio between VOCl_3 and TiCl_4 . Metal content, determined by ICP OES and RBS laid in the range of 1 wt.-% of titanium and 0.05 wt.-% of vanadium. The most active system was shown to be that resulting of the combination Ti + 2V and Al/M ratio of 100.

1 . INTRODUÇÃO

O termo catalisador Ziegler-Natta engloba uma família de catalisadores à base de metais de transição capazes de polimerizar, oligomerizar e copolimerizar etileno, α -olefinas e dienos. Os polímeros resultantes (poliolefinas, polidienos e copolímeros de α -olefinas) são produzidos anualmente em grande volume e possuem diversas aplicações como plásticos de engenharia, borrachas sintéticas e elastômeros. Polímeros tais como polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade, poliolefinas isotáticas cristalinas (polipropileno, por exemplo), poliestireno sindiodático cristalino, elastômeros etileno-propileno e borrachas sintéticas constituem exemplos de materiais produzidos por catalisadores Ziegler-Natta. ^[1]

A maioria dos processos catalíticos que empregam catalisadores Ziegler-Natta operam em temperaturas na faixa de 60 – 80 °C e pressões próximas de uma atmosfera. Contudo, alguns processos foram desenvolvidos para produzir polietilenos (de alta e baixa densidade) a temperaturas elevadas. Esses processos são em solução e utilizam pressões elevadas. Uma vantagem econômica resultante desses sistemas catalíticos é a capacidade de usar um único reator para a produção de diferentes polietilenos. Contudo, esses sistemas apresentam algumas desvantagens. Embora a reatividade cresça como o aumento da temperatura, a eficiência catalítica decresce, devido ao aumento das taxas de desativação. Além disso, o peso molecular dos polímeros tende a cair, devido ao aumento das reações de transferência que cresce com a temperatura. Aliado a isso, reações de oligomerização (em particular dimerização de etileno a 1-buteno) podem limitar a densidade dos polímeros devido a reações de copolimerização simultâneas. No caso específico de reações de copolimerização, a reatividade relativa dos monômeros pode ser alterada, e conseqüentemente, a eficiência do sistema catalítico. ^[2]

Dentre os sistemas que operam a temperatura e pressão elevada, as patentes depositadas pela Nova Chemicals ^[3-6] cobrem sistemas de polimerização com etileno com α -olefinas de C₃-C₁₂, em altas temperaturas (140-230°C) em pressões de 40-200 bar, utilizando sistemas catalíticos à base de Ti e V, tais como mistura de tetracloreto de

titânio (TiCl_4) e tricloróxido de vanádio (VOCl_3).^[6] Catalisadores à base de vanádio são usados com frequência em sistemas associados ao titânio.^[7-8]

No Brasil, uma planta de polietileno, no Pólo Petroquímico de Camaçari (Braskem, ex-Politeno) utiliza esse tipo de tecnologia (processo homogêneo) operando com mistura catalítica de TiCl_4 e VOCl_3 a temperaturas acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 40 bar de pressão em processos homogêneos. O conhecimento operacional do processo é de caráter empírico, adquirido a partir da experiência de engenheiros de processo no dia-a-dia de operação, haja visto que informações parciais são fornecidos pelos licenciadores, junto aos manuais de operação do processo. Trabalhos na literatura aberta voltados para catalisadores operantes nessas condições de elevada temperatura são escassos. Dessa forma, pareceu-nos relevante investigar esse sistema catalítico, em condições diversas de temperatura de polimerização, copolimerização e suportar esse sistema catalítico.

Assim, o objetivo geral da presente dissertação foi investigar o comportamento de sistemas catalíticos à base de TiCl_4 e VOCl_3 em condições de alta temperatura, homogêneos e suportados, na polimerização de olefinas.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o efeito das condições de reação (temperatura, razão Al/M, razão V/Ti, natureza do cocatalisador) na atividade catalítica e nas características dos polímeros produzidos.
- Avaliar o efeito do comonômero .
- Avaliar o efeito do suporte na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros produzidos.

O capítulo de revisão bibliográfica visa descrever os sistemas catalíticos Ziegler-Natta comumente empregados na polimerização de olefinas. O capítulo 2 apresenta a metodologia empregada no desenvolvimento e avaliação dos sistemas catalíticos avaliados na presente dissertação. Os resultados são apresentados e discutidos no capítulo 3. Finalmente, o último capítulo apresenta as principais conclusões obtidas no presente trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Os catalisadores Ziegler-Natta foram desenvolvidos por Karl Ziegler (Alemanha) e Giulio Natta (Itália) por volta de 1950, o que lhes conferiu o prêmio Nobel de Química em 1963. Em 1953, Ziegler revelou que polietilenos lineares de alta densidade poderiam ser obtidos facilmente à baixa pressão, com uma mistura de compostos metal-álquil e sais de metais de transição, e no ano seguinte, Natta demonstrou a habilidade do mesmo tipo de catalisador em formar polímeros isotáticos de α -olefinas. Através das descobertas desses catalisadores, grandes mudanças ocorreram na química de polímeros, que desencadearam em muitas pesquisas no mundo inteiro.

A comercialização da tecnologia teve início em 1956, e atualmente, o volume mundial total de produção de plásticos, elastômeros e borrachas a partir de olefinas, empregando catalisadores, excede 50 milhões toneladas cúbicas por ano ^[1].

A maioria dos catalisadores Ziegler-Natta são constituídos essencialmente de dois componentes: o catalisador e o cocatalisador. O primeiro é um derivado de metal de transição (em particular, Ti e V), tais como $TiCl_4$, $TiCl_3$, $Ti(OR)_4$, VCl_4 , $VOCl_3$ e $ZrCl_4$. O segundo componente é um composto organometálico, geralmente alquilalumínio, cuja função, além de reagir com impurezas do meio reacional (oxigênio, água, por exemplo), alquila o metal de transição para dar início à polimerização. O cocatalisador pode ser adicionado ao meio reacional e só interagir com o catalisador. Exemplos de cocatalisadores típicos à base de alquilalumínio são: $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$ e $Al(C_2H_5)Cl_2$. Nenhum desses dois componentes, isoladamente, é capaz de promover a polimerização.^[9]

Uma das maiores dificuldades encontradas nesses sistemas é a identificação das verdadeiras espécies ativas. No período de ativação, espécies de alumínio e titânio são misturadas, antes da adição do monômero, e muitas reações complexas são propostas neste período, resultando a formação de espécies altamente ativas. Nessas reações ocorrem uma troca de grupos substituintes entre dois metais para formar a ligação titânio-carbono, como é mostrado nas equações 1 e 2. O complexo de titânio formado nesta etapa é instável e pode ser reduzido como mostra a equação 3. As equações estão

representadas na Figura 1. Radicais formados durante esse processo podem ser removidos por combinação ou reação com solvente^[1].

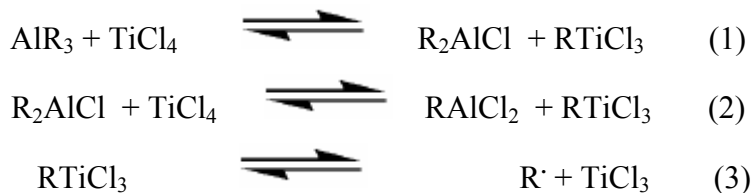


Figura 1: Reações entre Alumínio e titânio para a formação de espécies ativas.

A sobreposição de orbitais d do metal de transição com orbitais π da olefina une o complexo. Isso pode ocorrer por muitos caminhos, mais particularmente o orbital d_{xy} do metal pode se sobrepor com os orbitais π antiligantes da olefina (Figura 2a). Essa sobreposição também pode ocorrer entre um lóbulo de um orbital $d_{x^2-y^2}$ e um orbital π da olefina (Figura 2b).

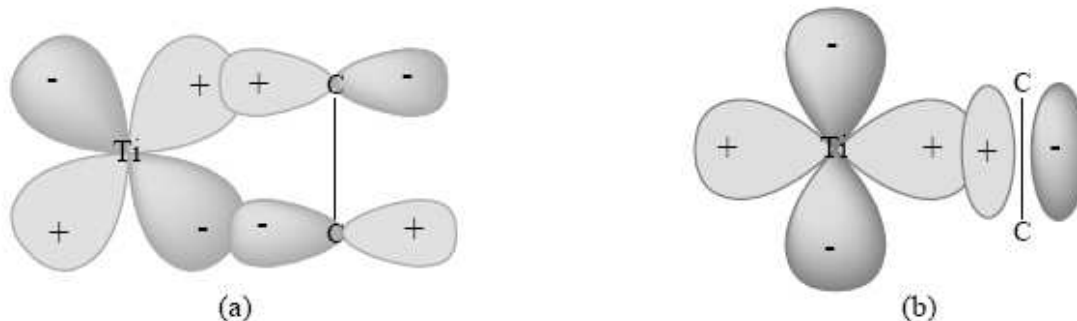


Figura 2: Esquema demonstrando a sobreposição do orbital na formação de uma interação do tipo π entre a olefina e o metal de transição. (a) uso do orbital π antiligante da olefina; (b) sobreposição de um lóbulo de um orbital $d_{x^2-y^2}$ metal com a ligação π da olefina.

O mecanismo exato para a adição da olefina ainda não é compreendido inteiramente. Dois mecanismos gerais foram propostos, um que envolve a coordenação da olefina a um local vago no metal de transição e o outro que sugere uma participação pelo metal de transição e pela espécie de alumínio. O mecanismo monometálico

proposto é mostrado na Figura 3. A olefina coordena ao local vago no titânio. Um grupo orgânico, R, é transferido então do metal a olefina. Uma molécula coordena ao local vago novo e pode ser introduzida na ligação Ti-alkil. A modalidade da inserção é dependente da geometria do complexo e da posição do local vago da coordenação.

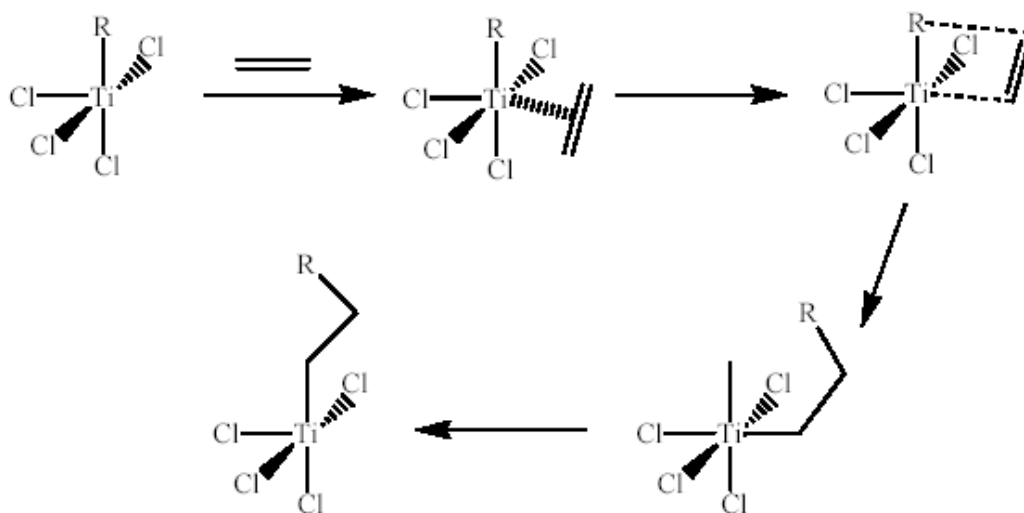


Figura 3: Mecanismo monometálico de polimerização com catalisador Ziegler-Natta.

Os grupos laterais na olefina determinam as geometrias da coordenação e da inserção. O mecanismo bimetalico é mostrado na Figura 4. Os grupos alquila da espécie de alumínio são acreditados funcionar como uma unidade construindo uma ponte^[10]. A coordenação inicial da olefina é seguida pela inserção da olefina na ligação Ti-C para dar forma a uma espécie construída uma ponte sobre nova.

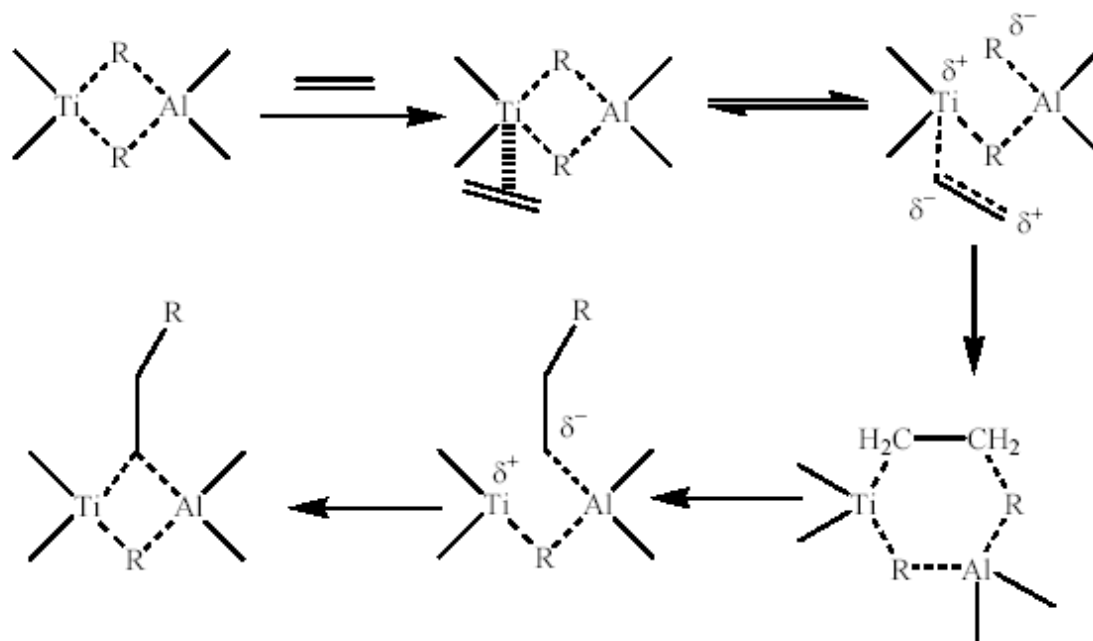


Figura 4: Mecanismo bimetalico de polimerização com catalisador Ziegler-Natta.

A evolução de catalisadores de Ziegler-Natta pode ser categorizada em quatro gerações principais, que podem ser vistas na Tabela I. Como podemos perceber, um grande aumento na produtividade é visto na evolução da geração III, em sistemas suportados.

Tabela I. Evolução dos catalisadores Ziegler-Natta.

GERAÇÃO	ÉPOCA	CATALISADOR	PRODUTIVIDADE (Kg PP/gTi)	ISOTATICIDADE
I	1950- 1970	TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	5	90
II	1950- 1970	TiCl ₃ /éter isoamil/AlCl ₃ /AlEt ₂ Cl	15	95
III	1970- 1990	MgCl ₂ /éster/TiCl ₄ /AlEt ₃ /éster	300	92
IV	1990-	MgCl ₂ /éster/TiCl ₄ /AlEt ₃ /PhSi(OEt) ₃	600	98

Esses sistemas catalíticos, quando polimerizados com etileno, produzem polietileno de alta densidade (HDPE) e copolimerizam utilizando etileno e outra α -olefina obtendo-se um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Através desses sistemas, pode-se também obter, em combinações adequadas, polipropileno tático.^[11]

Quanto ao grau de solubilização no meio reacional (polimerização), os catalisadores podem ser classificados em homogêneos, pseudohomogêneos e heterogêneos. Catalisadores Ziegler-Natta homogêneos, como o próprio termo sugere, são sistemas onde todos os componentes (catalisadores e cocatalisadores) são solúveis no meio reacional. Catalisadores desse tipo incluem os primeiros sistemas desenvolvidos, tais como $VCl_4 - AlEt_2Cl$ e $VOCl_3 - Al_2Et_3Cl_3$. Atualmente, tais sistemas são ainda aplicados industrialmente em processos de produção de polímeros elastoméricos etileno-propileno (EP) e terpolímeros reticuláveis etileno-propileno-dieno (EPDM). Nos catalisadores pseudohomogêneos, o catalisador à base de metal de transição, é solúvel no meio reacional, mas forma um produto insolúvel ao interagir com o cocatalisador organometálico. Pertencem a essa classe de catalisadores, sistemas tais como $TiCl_4 - AlEt_2Cl$, $VOCl_3 - AlEt_3$, empregados na produção comercial de poliolefinas. Finalmente, catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos englobam a maioria dos sistemas empregados industrialmente, onde tanto o catalisador, como o cocatalisador são insolúveis no meio reacional, na maioria dos casos, devido à imobilização do sistema sobre suportes inorgânicos. Natta, estudou um sistema utilizando $TiCl_3$, e percebeu que uma pequena porcentagem do mesmo participava da polimerização, resultando em uma baixa atividade catalítica. Através desta descoberta foi proporcionado o desenvolvimento de catalisadores suportados que visam aumentar a atividade catalítica. Foram utilizados como suporte, sílica, alumina, óxido de cálcio e compostos de magnésio. Atualmente, a maioria dos catalisadores comerciais para a síntese de poliolefinas são suportados sobre partículas esféricas de magnésio ($MgCl_2$)^[12].

2.2 CATALISADORES METALOCÊNICOS

Por volta de 1980, uma nova classe de catalisadores, ativos para polimerização de olefinas, acarretou um renascimento em pesquisas em polimerização catalítica. Os metallocenos são compostos organometálicos de coordenação formados por um metal de transição dos grupos 4 a 8 da Tabela Periódica (geralmente, Zr, Ti ou Hf) ligados a pelo menos um anel aromático, tal como ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo π , formadas por um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono no anel.

A Figura 5 ilustra alguns exemplos de estruturas de alguns metallocenos.

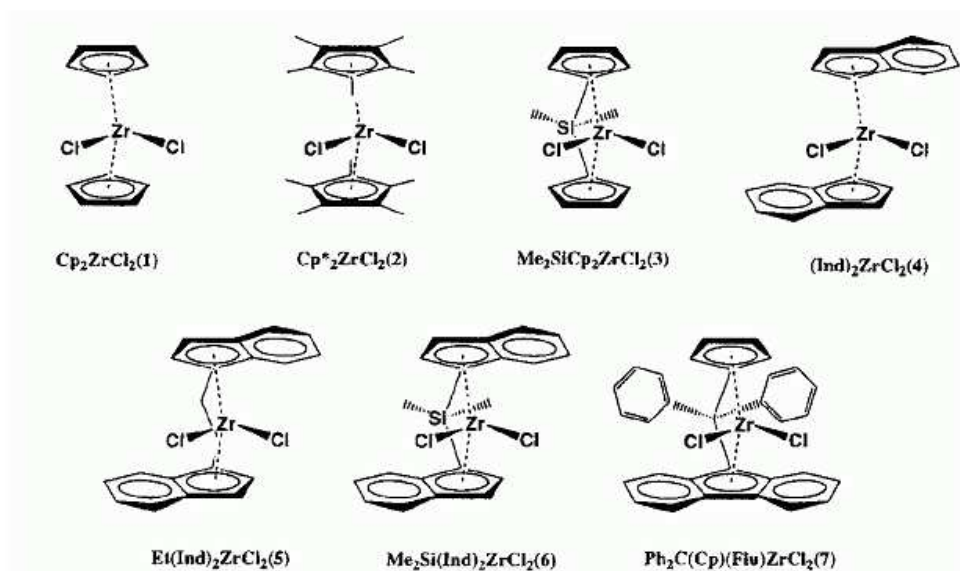


Figura 5: Exemplos de estruturas de metallocenos.

Esses sistemas metallocênicos/metilaluminoxano (MAO), reconhecidamente um dos principais avanços em ciência e tecnologia de polímeros das últimas décadas^[13-14], caracterizam-se não somente devido à alta eficiência desses sistemas, mas principalmente pela sua versatilidade e capacidade de produção de polímeros com propriedades não antes obtidas. É apresentado a seguir, na Tabela II, um estudo

comparativo ^[15] das principais características dos polímeros obtidos via sistemas Ziegler-Natta convencional de última geração e via metaloceno/MAO.

Tabela II: Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta: convencionais *versus* metalocênicos/MAO.

Característica	Catalisador Ziegler Natta convencional	Sistema Metalocênico
Dispersão do sistema catalítico	Heterogêneo	Homogêneo
Metal de transição	Ti, V, Cr	Zr, Ti, Hf
Cocatalisador	Alquilalumínio	Aluminoxano ou ânions não-coordenantes
Sítios ativos	Múltiplos	Idênticos
Monômeros	Olefinas e diolefinas	Olefinas*
Distribuição de comonômeros	Não uniforme	Uniforme
Microestrutura dos polímeros	Isotática, sindiotática, atática	Variável, sob medida
Polidispersão	Larga	Estreita
Teor de solúveis	Alto	Baixo

* potencialmente: cicloolefinas, estirênicos, diolefinas, monômeros polares.

Como os catalisadores metalocênicos são complexos organometálicos homogêneos, esses sistemas apresentam alguns inconvenientes que limitam seu emprego nos processos de produção de poliolefinas. Um desses inconvenientes é que em uma polimerização em solução, é requerido o uso de uma grande quantidade de solvente e a morfologia do polímero produzido não é controlada. O polímero resultante é obtido na forma de pó fino, resultando um aumento na viscosidade, ocasionando o

fenômeno conhecido como “fouling”, produzindo um material aglomerado nas paredes do reator,^[16] que pode inutilizá-lo, exigindo parada da campanha, abertura do reator e limpeza de suas paredes e da tubulação. Outro inconveniente é a necessidade de altas razões alumínio/metalo para formar o complexo catalítico com alta atividade, além de deixar resíduos de alumínio no polímero^[17], tornando necessária a introdução de uma etapa de purificação no processo de produção.

Um dos métodos mais estudados pelos grupos de pesquisa e por grandes empresas nos últimos anos para superar essas limitações é a imobilização dos catalisadores em suportes adequados. Vários suportes foram testados, os mais estudados são sílica, alumina, zeólitas, cloreto de magnésio e alguns suportes orgânicos, como suportes poliméricos. Espera-se que a imobilização do complexo metalocênico diminua os processos de desativação bimolecular e que se obtenham sítios ativos mais estabilizados. Cho e colaboradores^[18] testaram dois tipos de suportes inorgânicos ($MgCl_2$ e SiO_2) em uma mistura catalítica Ziegler-Natta e Metaloceno. Os autores constataram que o sistema catalítico atuou em espécies ativas individuais, produzindo polímeros com perfil bimodal. A escolha apropriada de um suporte catalítico deve favorecer a obtenção de partículas de polímero com o tamanho e forma próximas às normalmente obtidas nos grânulos do produto após a peletização.

O interesse acadêmico por esses sistemas deve-se ao fato de formarem sistemas homogêneos e, portanto, ser mais fácil identificar as espécies intermediárias para a proposição de um mecanismo de polimerização.

Apesar desses catalisadores apresentarem diversas vantagens, esses sistemas são ativos somente em presença de MAO, que apresenta elevado custo. Já os catalisadores Ziegler-Natta, podem ser ativados por alquilumínios mais simples, de preços acessíveis.

2.3 POLIMERIZAÇÕES EM ALTA TEMPERATURA

Os catalisadores Ziegler-Natta à base de titânio são bastante utilizados pela indústria em reações de homopolimerização em altas temperaturas, na produção de polietilenos lineares. A utilização de catalisadores à base de vanádio é geralmente bem menor, apesar de existirem algumas patentes ^[19] com produção de polietilenos em alta temperatura.

Estudos cinéticos demonstram que, utilizando catalisadores de vanádio em altas temperaturas ^[20], suas atividades catalíticas no começo da reação são bastante altas, mas atingem uma produtividade bastante baixa ao longo da reação. Isso pode ser atribuído à rápida desativação de sítios ativos, em paralelo à mudança no estado de oxidação do vanádio (III para II). Com a finalidade de melhorar esses resultados, foi feito um estudo da atividade catalítica desse catalisador de vanádio em presença de aditivos halogenados, ^[21] onde mostrou-se um eficiente ativador para catalisadores heterogêneos de vanádio em altas temperaturas.

2.4 COPOLÍMEROS COM α -OLEFINAS SUPERIORES

Copolímeros de etileno com α -olefinas são produtos importantes com propriedades diferenciadas em comparação a homopolímeros. A introdução de um comonômero na cadeia de polietileno muda a estrutura da cadeia e, conseqüentemente, muda as propriedades do produto obtido. Esse efeito é dependente do sistema catalítico usado, das condições de polimerização e do tipo de comonômero que é introduzido na cadeia.^[22] Esse estudo em sistema catalisado por TiCl_4 e VOCl_3 suportado em $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ foi estudado^[23] demonstrando ser dependente da concentração de comonômero adicionado, bem como de sua natureza. As α -olefinas superiores apresentaram maior atividade catalítica.

2.5 SISTEMAS SUPORTADOS

A catálise heterogênea caracteriza-se pela utilização de um catalisador sólido em presença com um meio gasoso ou líquido, no qual encontram-se os substratos e onde são liberados os produtos. Embora esses sistemas apresentem baixa reprodutibilidade de síntese (a superfície formada pode possuir diferentes tipos e números de defeitos), baixa atividade (somente os sítios mais expostos aos reagentes são potencialmente ativos) e presença de heterogeneidade de sítios (natureza dispersa de uma dada espécie ativa), o fato do catalisador ser facilmente separado (e recuperado) dos reagentes (não-consumidos) dos produtos gerados, torna os catalisadores extremamente atrativos, sendo portanto utilizados na grande maioria dos processos industriais. Por sua vez, os catalisadores homogêneos, de difícil separação, apresentam elevada atividade (potencialmente, cada molécula é ativa), alta reprodutibilidade (seguem uma rota de síntese) e são uniformes, em termos de natureza do sítio catalítico. Na tentativa de combinar as vantagens e evitar as desvantagens desses dois tipos de sistemas catalíticos, duas abordagens principais encontram-se propostas na literatura: (i) a “homogeneização” de catalisadores heterogêneos e (ii) a heterogeneização de catalisadores homogêneos. O primeiro caso é obtido no caso de catalisadores em leito fluidizado, onde um fluxo de gás procura manter as partículas do catalisador heterogêneo, o mais afastado possível. No segundo caso, através da catálise suportada, procuram-se manter, sobre a superfície de um suporte, as propriedades intrínsecas à estrutura molecular do catalisador homogêneo.

Especificamente no caso de catalisadores para polimerização, o desenvolvimento de catalisadores suportados não se encontra vinculado à obtenção de sistemas passíveis de serem recuperados por filtração, pois o resíduo catalítico acaba ficando no polímero final. O desenvolvimento de catalisadores suportados de polimerização tem como objetivo efeitos ligados à atividade catalítica, onde o suporte permite uma dispersão das espécies catalíticas sobre uma matriz, evitando a desativação por reações bimoleculares, que formam espécies irreversivelmente estáveis. Além disso, o uso de sistemas catalíticos (catalisador + suporte) de granulometria micrométrica (em torno de 50 μm) evita a formação de partículas finas de polímero (*finos*) que riscam causar entupimento

da tubulação. Catalisadores de última geração garantem que a morfologia esférica do suporte seja replicada nos grãos de polímero formados, produzindo polímeros já na forma de *pellets*. Finalmente, no caso de catalisadores estereoespecíficos, a modificação com doadores internos no entorno do sítio catalítico gerado sobre o suporte, permite o controle da isotaticidade na obtenção de polipropileno.

Vários sistemas catalíticos de polimerização suportados utilizam sílica como suporte, sobre o qual o catalisador (à base de Ti, V ou Cr, por exemplo) encontra-se imobilizado, ou como *carrier*, sobre o qual o suporte (derivados de cloreto de magnésio). A superfície da sílica é caracterizada pela presença de grupos silanol, que à medida é aquecida, por desidratação, gera outros grupos na superfície, denominados de siloxano.

Uma sílica quando submetido a um tratamento térmico a 100 °C, tem moléculas de água adsorvidas, totalmente removidas, gerando uma sílica denominada totalmente hidroxilado. Nessas condições, o número de OH (α_{OH}) é da ordem de 4,5 OH nm⁻². A variação de α_{OH} em função da temperatura de pré-tratamento em vácuo para 16 diferentes amostras de sílica amorfa é mostrada na Figura 6.

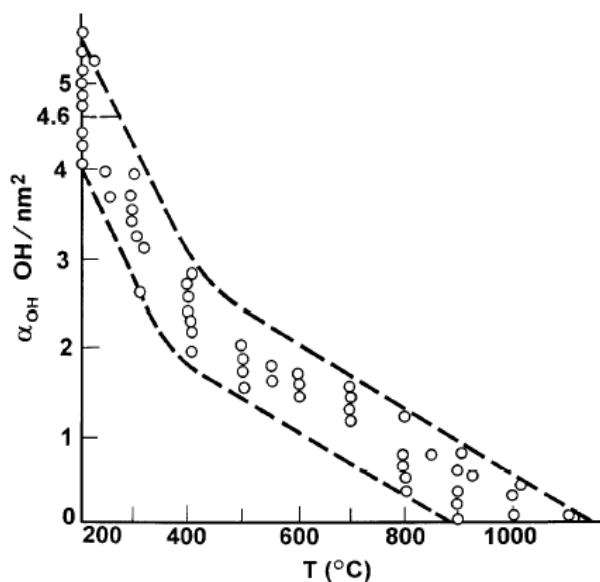


Figura 6. Número de silanóis em função da temperatura de pré-tratamento para diferentes amostras de sílica. ^[24]

De acordo com a Figura 6, a variação na temperatura de pré-tratamento das sílicas na faixa de 200-450 °C acarreta uma redução no número de grupos OH na superfície de aproximadamente 3,5-1,5 OH/nm². Assim, de acordo com o tratamento

térmico submetido à sílica, pode-se controlar o número de sítios potenciais de imobilização e, portanto, o número de espécies catalíticas sobre o suporte.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados utilizando a técnica do tubo de Schlenk. As soluções e solventes foram manipulados sob atmosfera de argônio e transferidos com seringas purgadas previamente com argônio. A vidraria foi seca em estufa e submetida a várias seqüências de vácuo/argônio antes de ser utilizada. A homogeneização das soluções foi feita utilizando agitador magnético.

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os principais solventes, gases e reagentes utilizados neste trabalho estão relacionados na Tabela III.

Tabela III: Reagentes, gases e solventes utilizados na síntese de catalisadores, polimerizações e caracterização de polímeros.

Produto	Procedência	Pureza	Finalidade
Tetracloroeto de titânio	Merck		Catalisador
Tricloróxido de vanádio	Aldrich		Catalisador
Etileno	White Martins	≥ 99,9 %	Monômero
Argônio	White Martins	>99,999%	Gás inerte
Nitrogênio	White Martins	≥99,9995%	Gás inerte
Octeno	BP		Comonômero
Deceno	BP		Comonômero
Dodeceno	BP		Comonômero
Benzofenona	Merck	99% em massa	Purificação do solvente
Cicloexano	Nuclear	>99,5	Solvente (Polimerização)
TCB (1,2,4-triclorobenzeno)			Solvente (GPC)
Hexano	Nuclear		Lavagem do reator
Ortodiclorobenzeno			Análise de RMN
Sódio metálico			Purificação do solvente

O n-hexano utilizado para lavagem do reator foi previamente armazenado em frascos com peneira molecular Grace 564CS com tamanho de poro de 10 Å. O cicloexano foi submetido à secagem mediante refluxo com sódio metálico e benzofenona.

Os reagentes $TiCl_4$ e $VOCl_3$ foram utilizados na síntese do catalisador. Na etapa de caracterização dos polímeros obtidos, foi utilizado o solvente TCB, na análise via GPC. A Tabela IV apresenta os cocatalisadores utilizados, bem como suas especificações.

Tabela IV: Especificações dos cocatalisadores empregados.

Cocatalisador	Fornecedor	Densidade (g/mL)	Massa Molar (g/mol)
Trietilalumínio	AKZO	0,835	114,14
Triisobutilalumínio	AKZO	0,781	198,33
Isoprenilalumínio	AKZO	0,914	~400
Cloreto de dietilalumínio	AKZO	0,961	120,56
Etóxido de dietilalumínio	AKZO	0,850	130,17
Di-n-butilmagnésio	AKZO	-	-
Metilaluminoxano	WITCO	-	-

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

Em uma preparação típica, em um Schlenk de 100 mL, foram adicionados 30 ppm de uma solução contendo 65% ($VOCl_3$) e 35% ($TiCl_4$) sob agitação. O tempo máximo de estocagem da solução foi de vinte dias. Esse catalisador foi utilizado nas reações em alta pressão.

Para as reações executadas à baixa pressão, utilizou-se um balão de 500 mL o qual foram adicionados 30 ppm de uma solução contendo 80% ($VOCl_3$) e 20% ($TiCl_4$). O tempo máximo de estocagem da solução foi de trinta dias.

Outras razões entre $VOCl_3$ e $TiCl_4$ foram utilizadas no estudo do efeito da razão entre esses dois catalisadores.

3.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

3.3.1 Polimerização de etileno à baixa pressão

Foi utilizado um reator de aço inox, com copo de aço, com capacidade de 150 mL, que possuía um agitador magnético, medidor de temperatura tipo termopar, controlador de pressão (a pressão constante) e válvula para entrada de etileno.

Em uma reação de polimerização típica foram adicionados ao reator $1,3 \times 10^{-5}$ moles de catalisador, 75 mL de cicloexano, cocatalisador (quantidades variadas) e 2,0 bar de etileno. A temperatura foi variada entre 30 e 150°C. O intervalo de tempo necessário para atingir a temperatura de polimerização variou de 5 a 10 minutos. Uma vez estabilizada a temperatura, o tempo de reação foi contado de 60 minutos. Após o término da reação, o reator foi esfriado em banho de gelo até a temperatura de 40 °C. Os polímeros obtidos foram lavados com etanol acidificado e secos em estufa e lavados com água.

3.3.2 Polimerização de etileno à alta pressão

Essas polimerizações foram realizadas em reator de aço inox da marca Büchi, com capacidade de 1,0 L. O mesmo possuía acoplado um agitador mecânico para rotações na ordem de 350 rpm, medidor de temperatura tipo termopar acoplado a um controlador de temperatura, banho térmico com óleo de silicone, controlador de pressão, válvula para entrada de gases e adição de reagentes e despressurização do sistema e ampola de adição do cocatalisador.

Semanalmente, o reator era limpo e inertizado, e, diariamente, antes das reações, o reator era limpo com hexano a 40°C em presença de 10 mL de TEA, durante 20 minutos.

O procedimento padrão das polimerizações de etileno seguiu as seguintes etapas: Primeiramente foi adicionada a quantidade de 300 mL de ciclohexano, a quantidade de cocatalisador suficiente para obter-se a razão molar Al/(V+Ti) desejada e a solução

catalítica, sob atmosfera de argônio. Uma vez atingida a temperatura estabelecida, o sistema foi purgado, adicionando etileno até a pressão desejada. O tempo de reação variou de 15 a 30 minutos. Após o resfriamento, o reator foi aberto e os polímeros resultantes foram lavados em etanol acidificado e secos em estufa.

Nas reações em que foi utilizada a ampola, o procedimento foi praticamente o mesmo apenas incluindo uma determinada razão $Al/(V+Ti)$ a mais na ampola que era adicionada após a adição de etileno desejada. A Figura 7 apresenta o reator utilizado para esse tipo de polimerização.



Figura 7. Reator de aço de 1 L (Büchi) com ampola de adição sob pressão.

3.3.3 Reações de Copolimerização

O procedimento das reações de copolimerização de etileno foram análogas às reações de homopolimerização de etileno sem a ampola, com a única diferença que anterior à adição do catalisador, adicionava-se o comonômero na quantidade desejada.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

3.4.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Esta técnica tem por objetivo caracterizar os polímeros de acordo com seus pesos moleculares médios e polidispersão. Nesta, o polímero é dissolvido em um solvente apropriado e a solução diluída é injetada em uma corrente de solvente dentro de colunas empacotadas com géis porosos. As moléculas menores ficam retidas por mais tempo nestes poros enquanto que as moléculas maiores são excluídas da maioria dos poros, eluído das colunas rapidamente. Desta maneira, ocorre a separação das frações com diferentes massas moleculares em função do tempo de eluição. A separação das moléculas é feita de acordo com o seu volume hidrodinâmico. A diferença de concentração entre a fase móvel e a solução diluída gera um sinal que é avaliado por um detector, neste caso um refratômetro diferencial.^[25]

Os ensaios foram realizados utilizando-se um aparelho de alta temperatura Waters 150 C, equipado com refratômetro diferencial ótico. Foi usado um conjunto com quatro colunas Shodex tipo GPC AT-806 M/S e uma pré-coluna tipo GPC AT-T. As amostras foram injetadas em solução a 0,2% em 1,2,4-triclorobenzeno, com fluxo de 1,0 mL/min a 140°C, deixando na estufa por cerca de 30 minutos para obter total solubilidade da amostra. O instrumento foi calibrado previamente com padrões de poliestireno monodispersos e padrões de polietileno e polipropileno. Este equipamento localiza-se na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

3.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica na qual se pode medir o calor de fusão (ΔH_f), temperatura de fusão, temperatura de cristalização e teor de cristalização. O DSC pode ser utilizado para detectar mudanças físicas e químicas em um material acompanhadas por liberação ou absorção de calor. Os polímeros e os

copolímeros são analisados em atmosfera inerte com a finalidade de evitar a degradação termo oxidativa.

O calorímetro pode ser operado com diversas taxas de aquecimento e resfriamento no modo de varredura. A amostra pode sofrer processos exo- ou endotérmicos e a medida da entalpia é realizada diretamente a partir do sinal do detector devidamente calibrado com o material de referência. [26]

O resultado obtido é normalmente expresso em um gráfico de fluxo de calor *versus* temperatura ou tempo. A partir da área da curva até a linha de base, é possível calcular a entalpia de fusão ou cristalização de um polímero semicristalino. A razão entre a entalpia por unidade de massa de amostra e a do material 100% cristalino (PE padrão) fornece o grau de cristalinidade por DSC. O teor de cristalinidade pode ser calculado por:

$$\chi_C = \Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^\circ$$

onde :

χ_C = teor de cristalinidade

ΔH_f = calor de fusão

ΔH_f° = calor de fusão do PE completamente cristalino (64,9 cal.g⁻¹ ou 271,6 J.g⁻¹).

As análises foram feitas em um instrumento de DSC Thermal Analyst 2100. As amostras foram aquecidas de 40 a 180°C, numa taxa de 10°C por minuto, mantidas nesta temperatura por dois minutos, resfriadas até 40°C e reaquecidas a 180°C. O ponto de fusão e os cálculos da cristalinidade das amostras foram determinadas da curva do segundo aquecimento para evitar a influência da história termomecânica. A massa das amostras foram mantidas em torno de 4,0 mg a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Este equipamento encontra-se no Instituto de Química da UFRGS.

3.4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (¹³C-NMR)

A técnica de caracterização utilizada para determinar o teor de comonômero incorporado nos copolímeros foi a espectroscopia de ressonância magnética de ¹³C (¹³C-NMR). Como as poliolefinas cristalinas não são solúveis em nenhum solvente à temperatura ambiente, a análise foi realizada a temperatura de 90 e 120°C.

Além disso, a análise de copolímero permite identificar um número significativo de unidades estruturais originadas de diferentes seqüências monoméricas. Isto é devido ao fato de que os carbonos do grupo metila, metileno e metino não apresentarem somente picos de ressonância separados entre si, mas também que cada um dá lugar a sua volta a picos espectrais distintos em função da sua posição na cadeia.^[27]

As amostras foram preparadas em um tubo de 5 mm de espessura, onde foram dissolvidas 50 mg de amostra de copolímero em 0,3 mL de *o*-diclorobenzeno. As amostras foram solubilizadas com o auxílio de um soprador. O benzeno deuterado foi adicionado de 15 a 20% do volume total. Os espectros foram obtidos em um aparelho Varian Inova 300 operando 75 MHz . Este equipamento encontra-se no Instituto de Química da UFRGS.

3.4.4 Espectroscopia molecular no ultra-violeta-visível

Para as medidas de espectroscopia molecular no UV-vis, foi utilizado um acessório (sonda), constituído de uma fibra óptica para transmitir luz de uma fonte para uma camada de solução localizada entre a selagem de vidro na ponta da fibra e um espelho. A Figura 8, mostrada a seguir refere-se à representação de um fotômetro do tipo imersão.

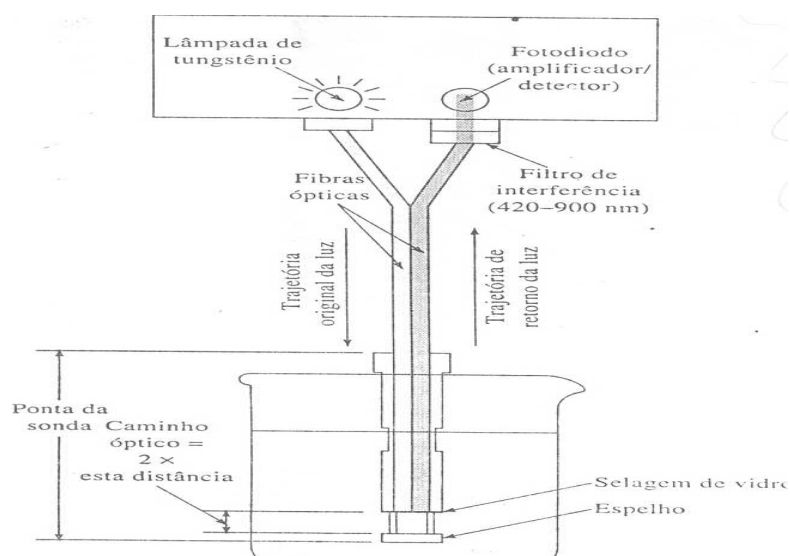


Figura 8: Esquema de um fotômetro do tipo sonda.

De acordo com a Figura 8, a radiação refletida pelo espelho vai a um detector de fotodiodo por uma segunda fibra óptica. O fotômetro usa um amplificador com recortador eletrônico que é sincronizado com a fonte de luz.

O aparelho utilizado para análise dos catalisadores foi da marca Varian, modelo Cary 100. Este equipamento encontra-se no Instituto de Química da UFRGS.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS SUPORTADOS

3.5.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS permite a análise da superfície de materiais e consiste na determinação do número e da energia dos íons de um feixe monoenergético elasticamente retroespalhado pelo campo coulômbico dos núcleos atômicos da amostra. A interpretação dos dados relacionados às partículas retroespalhadas permite a obtenção de informação da composição e da espessura da amostra, além da distribuição dos componentes. No espectro de RBS, a altura do sinal relativo ao espalhamento devido a um núcleo é proporcional à densidade do respectivo átomo na amostra.^[27] A Figura 9 é apresentado um espectro típico de RBS.

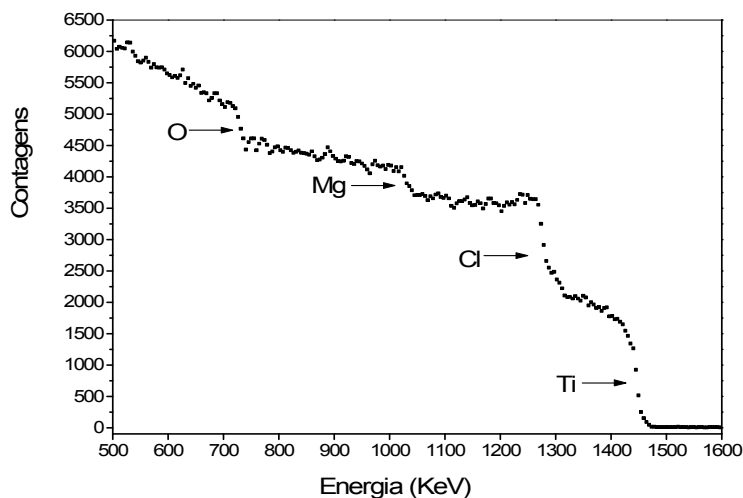


Figura 9: Espectro típico de um catalisador Z-N analisado por RBS.

A técnica de RBS permite avaliar a fixação de compostos de Ti oxigenados na superfície do suporte. De acordo com a literatura, ^[28] uma combinação das técnicas de cromatografia gasosa (CG), RBS e espectroscopia de fluorescência de raios-X (XPS) permitem identificar diferenças entre sítios ativos quando comparam-se dois procedimentos distintos de preparação de catalisadores Z-N. O conjunto de resultados obtidos por estas três técnicas permitem justificar as diferenças obtidos em termos de atividade catalítica e propriedades das resinas de polietileno obtidas. Este equipamento encontra-se no Instituto de Química da UFRGS.

3.5.2 Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX), acoplada a microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX)

A análise dos catalisadores por SEM-EDX permite a caracterização microscópica de materiais sólidos instalado na câmara de vácuo do MEV medindo a energia associada a este. Quando o feixe de elétrons incide sobre um sólido, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis

energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de Raios-X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise que pontual.

O uso em conjunto do EDX com o MEV é uma ferramenta adequada tendo em vista que embora a MEV proporcione nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDX permite sua imediata identificação. O equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais dos elementos desejados ^[29]. Este equipamento encontra-se no Instituto de Química da UFRGS.

3.5.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio

As amostras de catalisadores foram evacuadas (10^{-2} mbar) a 120°C por 8 h. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram medidas a -196°C em equipamento Gemini 2375 (Micromeritics). Área específica (S_{BET}) foi determinada pela equação de Brunauer-Emmet-Teller ($P/P_0 = 0,05-0,35$). Utilizou-se o método BJH. Este equipamento encontra-se no Laboratório K-106 do Instituto de Química da UFRGS.

3.5.4 Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica utilizada para determinação de baixas concentrações de metais e metalóides. É uma técnica sensível e versátil, e faz medições precisas e exatas proporcionando baixos limites de detecção (LDs). As características citadas são essenciais para a obtenção de resultados satisfatórios em determinações analíticas. A

capacidade multielementar da técnica de ICP OES é uma das mais importantes características, juntamente com a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), podendo ser utilizada para a determinação de, aproximadamente, 70 elementos em uma ampla variedade de amostras.

Para a análise de ICP OES, a amostra é, geralmente, introduzida no plasma sob a forma de solução, de maneira usual ou pela utilização de sistema de análise por injeção em fluxo (FIA), mediante o uso da nebulização pneumática.

A primeira etapa no desenvolvimento da metodologia implicou estabelecer condições de digestão da amostra.

Para investigação dos métodos de digestão mais adequados para essa matriz, o catalisador Ti+V (2:1) foi digerido segundo 5 protocolos, a saber:

- (i) Ataque ácido com H_2SO_4 (10 %), e avolumado com 50 mL de HNO_3 (2%)
- (ii) Ataque com mistura ácida: $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HCl}$
- (iii) Ataque ácido com H_2SO_4 (5 %), seguido de extração em bomba digestora por 18 h.
- (iv) Ataque ácido com H_2SO_4 (5 %), seguido de extração com disruptor celular
- (v) Ataque com mistura ácida: HNO_3/HF (7%)/ HCl , seguido de extração em bomba digestora por 18 h.

As amostras foram preparadas em duplicata e determinadas por espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), tendo em vista a dificuldade na determinação do Ti por outras técnicas de absorção ou emissão atômica, uma vez que esse analito tendo à formação de óxidos refratários, exigindo temperaturas extremamente elevadas para atomização. Ti foi determinada na linha espectra a 336,121 nm e V, a 292,464 nm.

O teor de V e Ti foi determinado por ICP OES, usando um equipamento Optima 2000DV Perkin-Elmer. V foi determinado no comprimento de onda 292.464nm e Ti, em 336.121 nm. As amostras foram previamente submetidas à digestão ácida, em bloco digestor. Este equipamento encontra-se na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados de polimerização empregando o sistema misto $\text{TiCl}_4 - \text{VOCl}_3$ serão discutidos de acordo com duas condições de pressão empregada: baixa pressão (2 bar) e alta pressão (acima de 3 bar).

4.1 POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO À BAIXA PRESSÃO

Primeiramente foi feito um estudo em relação à temperatura de polimerização, com a mistura catalítica de 80% VOCl_3 e 20% TiCl_4 , razão $\text{Al}/(\text{V}+\text{Ti}) = 60$, utilizando trietilalumínio (TEA) como cocatalisador e pressão 2 bar de etileno. A Figura 10 apresenta os resultados obtidos na faixa de temperatura de 30 e 150°C.

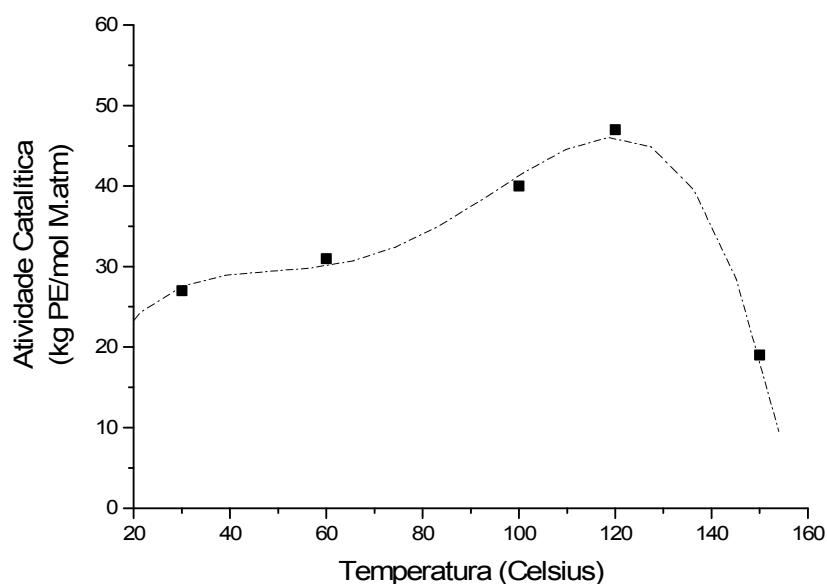


Figura 10. Efeito da temperatura na atividade catalítica na polimerização de etileno. $[\text{Al}/(\text{V}+\text{Ti})=60]$, cocatalisador: TEA

De acordo com a Figura 10, o sistema catalítico mostrou ser sensível à temperatura de polimerização, sendo que a maior atividade foi observada a 120 °C. Na faixa de temperatura estudada, reações de polimerização desse sistema catalítico

realizado a temperaturas mais elevadas (150°C) levam a uma redução de atividade catalítica, provavelmente devido ao aumento das reações de desativação.^[3]

O cocatalisador nos sistemas Ziegler-Natta desempenha várias funções: alquila o centro catalítico, reduz o átomo de Ti (IV) para Ti (III) e reage com impurezas do meio reacional, tais como água.^[2] A capacidade redutora e o efeito estérico desempenhado pelos ligantes do cocatalisador podem influenciar a atividade catalítica, bem como as propriedades dos polímeros resultantes. O efeito da natureza do cocatalisador, na atividade catalítica desse sistema foi avaliado para uma série de alquilalumínios, a saber: trietilalumínio (TEA), metilaluminoxano (MAO), cloreto de dietilalumínio (DEAC), etóxido de dietilalumínio (DEAL-E), trisiobutilalumínio (TIBA) e isoprenilalumínio (IPRA). As reações de polimerização foram realizadas a 120°C em uma razão $Al/(V+Ti) = 30$. Os resultados da atividade catalítica encontram-se apresentados na Figura 11.

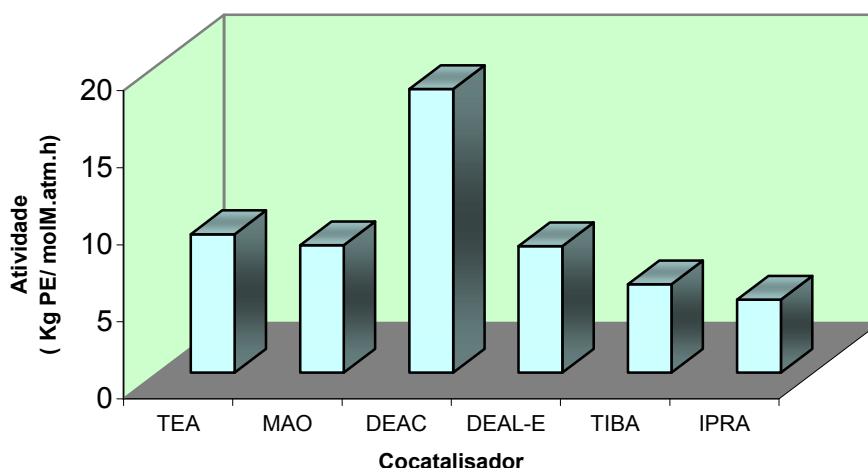


Figura 11: Efeito da natureza do cocatalisador na atividade catalítica em polimerizações de etileno. Temperatura: 120 °C; Razão $Al/(V+Ti) = 30$.

De acordo com a Figura 11, a natureza do cocatalisador influencia na atividade catalítica desse sistema Ziegler-Natta. Triálquilalumínios (TEA, TIBA e IPRA) apresentaram atividade catalítica na faixa de 8 – 10 kg PE/mol M.atm), sendo que o aumento do efeito estérico desempenhado pelos ligantes, reduz a atividade catalítica. Valores similares de atividade catalítica foram obtidos com os cocatalisadores MAO e DEAL-E. O primeiro, de custo bastante elevado, é empregado como cocatalisador de

metallocenos e no presente caso, não agrega nenhuma melhoria em termos de atividade catalítica. DEAL-E, embora seja utilizado industrialmente nesse tipo de sistema catalítico para obtenção de determinados grades de polímeros, não se mostrou como sendo um cocatalisador adequado. Nessas condições, melhores resultados foram obtidos com DEAC, que apresentou valores de atividade catalítica cerca de 50 % superior aos demais.

Esses resultados fornecem dois indícios. Primeiramente, conforme já observado na literatura, o maior poder de redução de alquilalúminios como TEA ou TIBA, por exemplo, podem favorecer a redução do Ti^{+4} a Ti^{+2} (*overreduction*), produzindo assim espécies inativas à polimerização. Quando o cocatalisador trietilalúminio é adicionado na mistura catalítica de titânio e vanádio, ocorrem as seguintes reações:

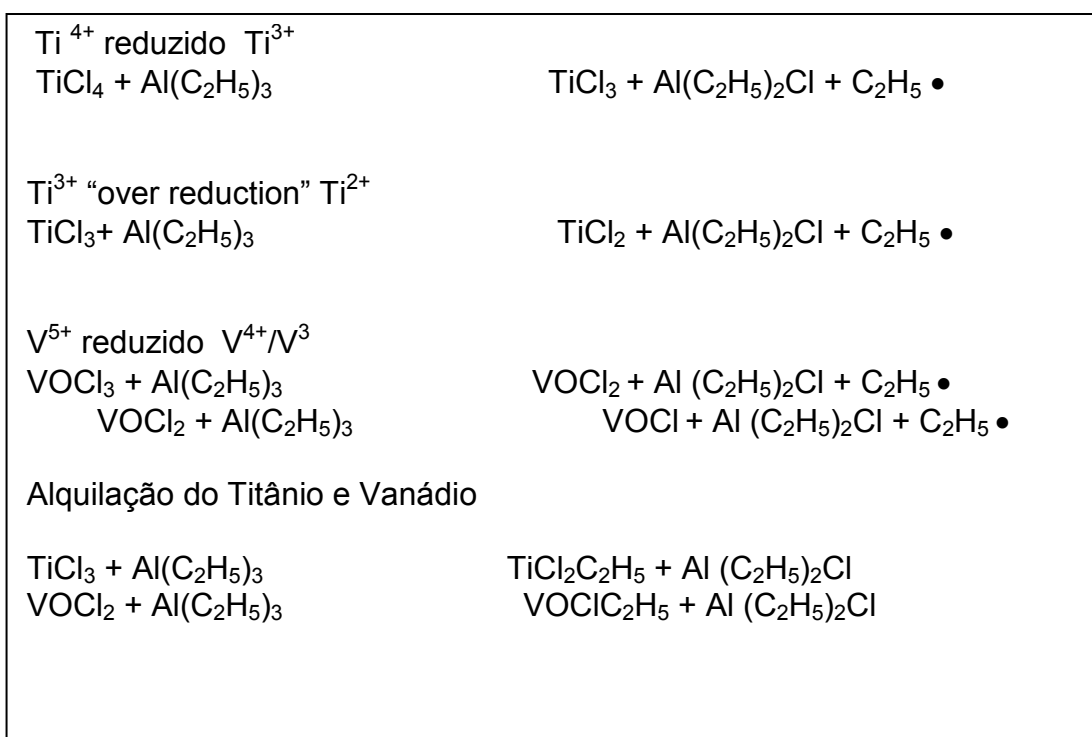


Figura 12: Esquema de reações de redução do titânio.

A adição do cocatalisador trietilalúminio (TEA) ao metal de transição resulta na redução do estado de oxidação do metal seguido da alquilação. Esses cloretos de alquil alumínio ativam os catalisadores e são capazes de reduzir e alquilar o vanádio e o titânio. Por outro lado, se adicionarmos uma quantidade em excesso de cocatalisador

resultará que a *overreduction* do titânio torná-lo-á cataliticamente inativo – o quê provavelmente ocorreu nesses sistemas para os cocatalisadores TEA, TIBA e IPRA.

O menor poder de redução do DEAC garantiria assim maior número de espécies em estado de oxidação Ti^{+3} , e, portanto, mais ativos. Além disso, os resultados observados na Figura 12 sugerem, conforme anteriormente comentado, que o efeito estérico desempenhado pelos ligantes pelos alquilalumínios podem também influenciar na atividade catalítica, provavelmente dificultando o acesso da olefina ao centro catalítico.

A partir desses resultados, a fim de avaliar a viabilidade de aumentar a atividade catalítica dos cocatalisadores TEA, TIBA, IPRA, MAO e DEAL-E, a partir da variação da razão $Al/(V+Ti)$, uma série de reações foram realizadas, variando a razão $Al/(V+Ti)$ de 2 a 60, a uma temperatura de polimerização de $150\text{ }^{\circ}C$. O sistema catalítica foi constituído de uma mistura de 80% de $VOCl_3$ e 20% de $TiCl_4$. Os resultados encontram-se apresentados na Figura 13.

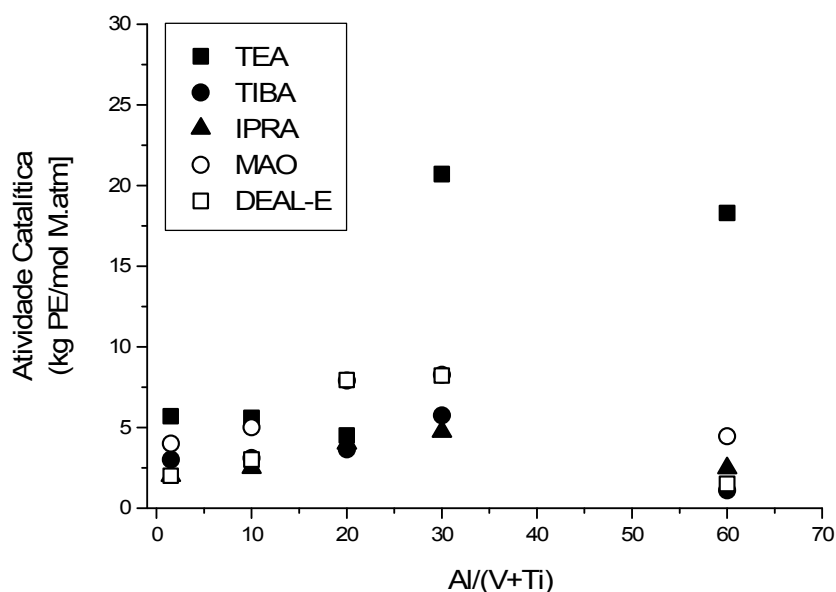


Figura 13: Efeito da razão $Al/(V+Ti)$ na atividade catalítica na polimerização de etileno com diversos cocatalisadores. Sistema catalítica : $VOCl_3$ (80%) e $TiCl_4$ (20%). Temperatura: $150\text{ }^{\circ}C$.

De acordo com a Figura 13, independentemente do sistema catalítico, os maiores valores de atividade catalítica foram observados para razão $Al/(V+Ti) = 30$. Dentre os sistemas catalíticos investigados, aqueles que empregaram TEA como cocatalisador destacaram-se, apresentando atividade catalítica cerca de 3 vezes superior aos demais,

para razões superiores a 20. Os demais sistemas também apresentaram máxima atividade em 30. Contudo, a variação da atividade catalítica ao longo da faixa de razão Al/M estudada foi muito pequena, confirmando o comportamento previamente observado, que esses cocatalisadores não são adequados para esse sistema misto TiCl_4 – VOCl_3 , operando em temperaturas elevadas.

Cabe aqui ressaltar que em condições operacionais de planta (em contínuo, com tempo de residência da ordem de segundos), a razão Al/(V+Ti) empregada é da ordem de 2. Nessas condições de razão Al/(V+Ti), os resultados de atividade catalítica obtidos em laboratório, em condições de batelada (sem alimentação contínua de alquil) foram extremamente baixa. É provável que, considerando as quantidades de catalisador empregadas e o fato de estar realizando a polimerização em batelada, apesar dos cuidados de manipulação para evitar contaminações, presença de traços de água, por exemplo, podem estar prejudicando a operacionalização dessa reação em condições tão baixas de Al/(V+Ti). Por outro lado, tendo em vista os valores relativamente elevados de cocatalisador empregado, os resultados apontam a uma certa tolerância do sistema catalítico à *overreduction*.

Em condições de baixa pressão, o efeito da proporção entre catalisadores na atividade catalítica foi também avaliada. A Figura 14 apresenta os dados para os catalisadores individuais e em proporção de 80 e 20% de TiCl_4 .

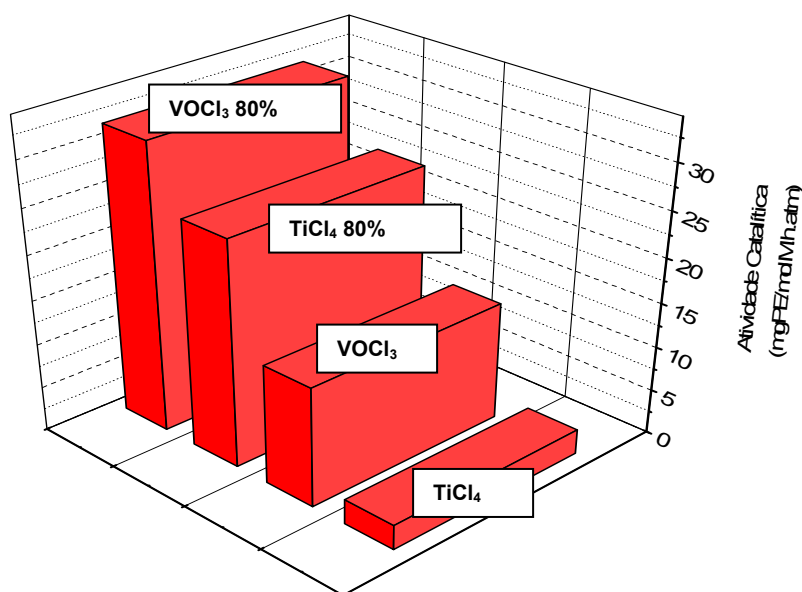


Figura 14: Efeito da proporção de TiCl_4 e VOCl_3 na atividade catalítica de polimerização do etileno. $\text{Al}/(\text{V}+\text{Ti})= 60$. Temperatura: 60°C . [Catalisador] = 30 ppm. Cocatalisador: TEA.

De acordo com a Figura 14, dentre as combinações, percebe-se que as misturas catalíticas apresentam atividades bem maiores se comparadas com os catalisadores individuais. Dentre esses, VOCl_3 se mostrou bem mais ativo que TiCl_4 . Por sua vez, o aumento de VOCl_3 nos catalisadores mistos, garante um aumento maior em atividade catalítica.

4.2 POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO À ALTA PRESSÃO.

4.2.1 Polimerização de etileno à alta pressão com a adição de um segundo cocatalisador.

O uso da ampola de adição, permitiu a introdução de segundo alquilalumínio (DEAL-E) nas reações de polimerização utilizando o sistema catalítico (65% VOCl_3 e 35% TiCl_4). Esse alquilalumínio foi aquecido primeiramente à 150°C em presença do catalisador misto na razão $\text{Al}/(\text{V}+\text{Ti})=1,3$. Posteriormente o sistema catalítico resultantes foi introduzido no reator, onde em um tempo de 15 minutos de reação, foi testada a variação da temperatura de reação na faixa de 80 a 200°C a uma pressão de 3 bar de etileno. O efeito da temperatura na atividade catalítica encontra-se apresentado na Figura 15.

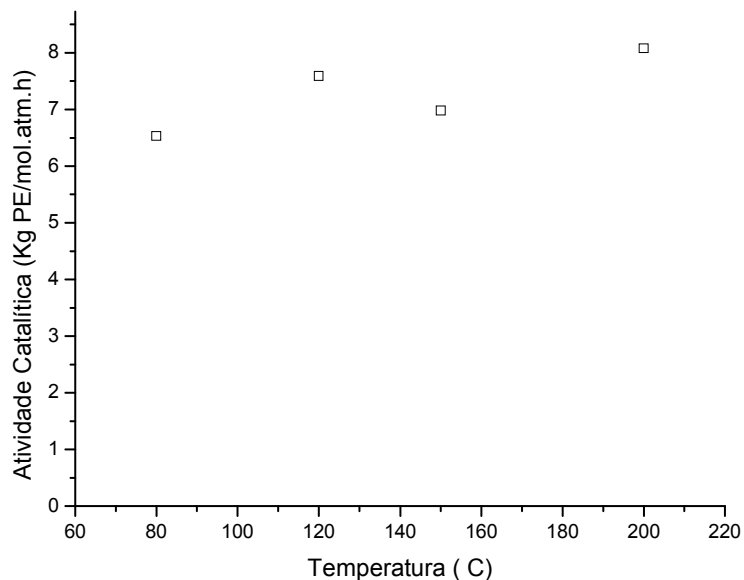


Figura 15. Efeito da temperatura na atividade catalítica do sistema catalítico, cocatalisado por DEAL-E.

Através da Figura 15, nota-se que a atividade catalítica permaneceu praticamente constante na faixa de temperatura avaliada, com um ligeiro aumento à medida que a temperatura é aumentada a 200 °C. Os polímeros resultantes foram caracterizados, e as propriedades dos polímeros encontram-se descritas na Tabela V.

Tabela V. Características dos polímeros resultantes.

Temperatura (°C)	T _m (°C)	X _c (%)	M _w (Kg/mol)	M _w /M _n
80	132	37,5	353.000	9,1
120	130	32,6	240.000	4,1
150	131	79,3	178.000	5,6
200	131	3,9	480.000	4,9

De acordo com a Tabela V, a temperatura de fusão é típica de PE de alta densidade. A maior cristalinidade foi observada para o polímero produzido a 150 °C. Na faixa de 80 a 150 °C, verifica-se uma redução do peso molecular, provavelmente devido ao fato que o aumento da temperatura acarreta a terminação da cadeia polimérica em crescimento. No entanto, o polímero produzido com o sistema aquecido a 200 °C (têmpera), é aquele de maior peso molecular, o que sugere que a natureza das espécies deva ser distinta nesse caso. Polidispersões na faixa de 4 – 5 são típicas de sistemas Ziegler-Natta. Contudo, o valor de polidispersão foi extremamente largo para o polímero produzido a baixa temperatura (80 °C).

A uma temperatura de 120°C foi realizado o estudo da variação da pressão de etileno nas condições acima. As pressões utilizadas variaram na faixa de 3 a 15 bar de etileno.

A Figura 16, apresenta a atividade catalítica obtida nessas reações.

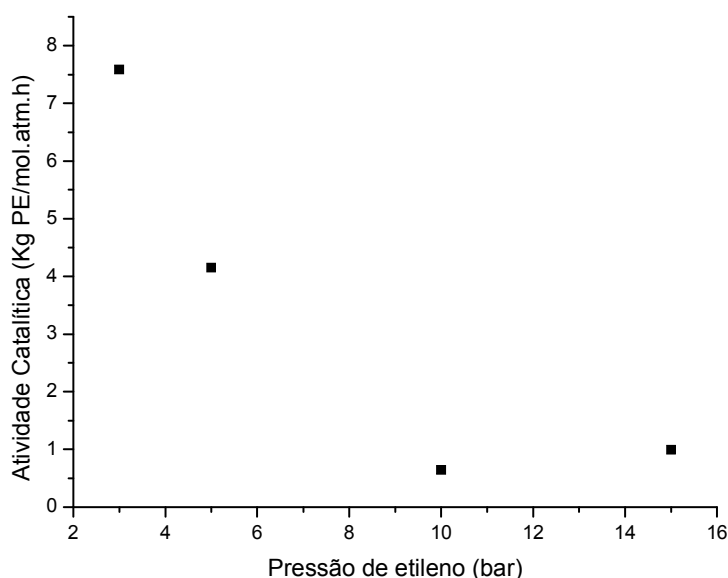


Figura 16. Efeito da pressão na atividade catalítica do sistema catalítico.

Através da Figura 16, observa-se que o aumento da pressão gera uma diminuição gradativa da atividade catalítica, quando expressa em termos de kg PE/mol.atm.h. As propriedades térmicas dos polímeros resultantes encontram-se expressas na Tabela VI.

Tabela VI. Características dos polímeros resultantes.

Pressão (bar)	T _m (°C)	Xc (%)
3	130	32,6
5	130	2,5
10	130	14,1
15	131	28,7

De acordo com a Tabela VI, os valores de ponto de fusão são típicos de polietileno de alta densidade. Além disso, nota-se que em pressões menores, obtém-se maior cristalinidade, porém não foi possível, em 3 bar de pressão a determinação de peso molecular e polidispersão em função da degradação da amostra.

Aumentando a temperatura para 200°C, com a mesma concentração de catalisador, utilizando DEAC em uma razão=1,3 e pressão de 3 bar de etileno, variou-se o alquilalumínio da ampola. Os alquilalumínios testados foram: DEAL-E, TEA, TIBA, IPRA e di-n-butil magnésio (DNBM). Os resultados obtidos estão representados a seguir.

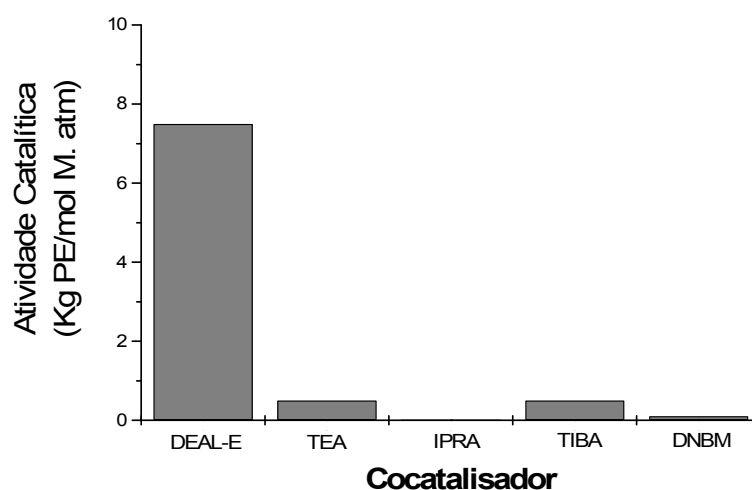


Figura 17. Efeito do cocatalisador na atividade catalítica de polimerização de etileno. Sistema com ampola.

De acordo com a Figura 17, DEAL-E é melhor cocatalisador nessas condições de polimerização com a âmpola. Tanto TEA como TIBA implicam em baixos valores de atividade. DNBM (embora citado em algumas patentes) levam a valores menores ainda de atividade catalítica. IPRA não produziu polímero.

Tabela VII. Características dos polímeros resultantes com os diversos cocatalisadores. (Sistema com ampola).

Cocatalisador	T _m (°C)	X _c (%)
DEAL-E	130	32,6
TIBA	130	14,1
IPRA	-	-
DNBM	131	6,7

Os polímeros resultantes de DEAL-E, TIBA e IPRA degradaram, não tornando possível a análise de GPC. A temperatura de fusão dos polímeros foram praticamente constantes, porém a cristalinidade com DEAL-E apresentou maior porcentagem, além de apresentar maior atividade catalítica. As espécies geradas nos diversos sistemas foram analisadas por UV-vis (Figura 18).

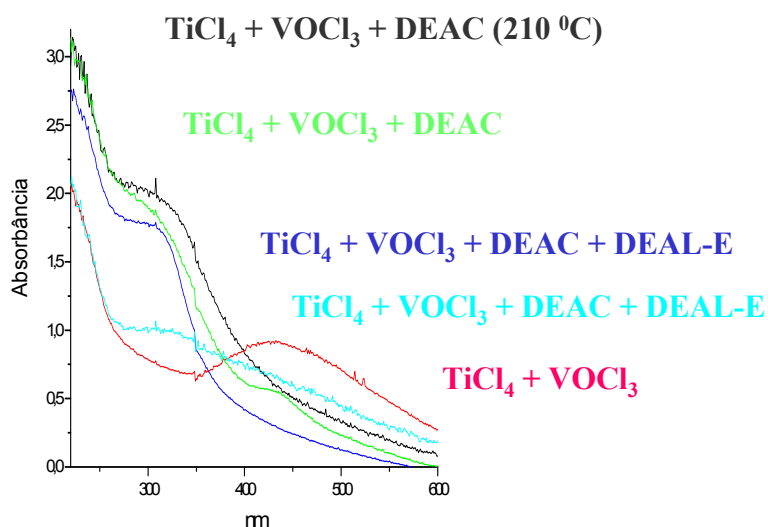


Figura 18. Espectro UV das espécies geradas após reação com alquilalumínio.

O espectro de absorção molecular no UV do sistema misto TiCl_4 e VOCl_3 caracteriza-se por uma banda larga centrada em 450 nm. A adição de DEAC ao sistema leva a uma redução da intensidade dessa banda e o surgimento de uma banda em 310 nm, provavelmente associada à formação das espécies ativas, provavelmente correspondendo a espécies alquiladas. Com o aumento da temperatura para 210°C, a espécie inicial (450 nm) desaparece completamente. A segunda banda (310 nm) continua presente, mas fica mais intensa e sofre um deslocamento para maior comprimento de onda. Cabe salientar que ao adicionar DEAL-E, a redução da primeira banda é ainda mais brusca.

Outro estudo realizado com a ampola foi a variação da composição do catalisador nas reações de homopolimerização na temperatura de 80°C, 3 bar de etileno e DEAC como alquilalumínio e DEAL-E na ampola. Os sistemas catalíticos testados foram um catalisador apenas de vanádio, um catalisador apenas de titânio para comparar com a mistura catalítica sempre utilizada. Os resultados são apresentados a seguir.

Tabela VIII. Dados comparativos dos sistemas isolados e mistos.

Catalisador	Atividade (Kg PE/mol.atm.h)	T _m (°C)	χ _c (%)	M _w
TiCl ₄	1,5	133	54	214.000
VOCl ₃	4,2	132	51	333.000
TiCl ₄ + VOCl ₃	2,0	132	51	228.000

De acordo com a Tabela VIII, a atividade do sistema VOCl₃ é bem mais elevada, provavelmente por ser um sistema menos suscetível ao fenômeno de *overreduction*. Da mesma forma, foi o sistema que produziu polímero com mais elevado peso molecular, em comparação com os demais.

4.2.2 Polimerização de etileno à alta pressão sem o uso da ampola

Primeiramente foi feito um estudo da variação Al/(V+Ti) com TEA, numa temperatura de 80°C. As razões estudadas foram: 2, 10, 20, 50, e 100. Os resultados obtidos são apresentados Tabela IX:

Tabela IX. Dados de atividade catalítica e característica dos polímeros formados sob diversas razões de Al/(V+Ti).

Al/M	Atividade (Kg PE/mol.atm.h)	T _m (°C)	χ _c (%)	M _w	M _w /M _n
2	13,4	132	30	353.000	9,1
10	11,1	131	43	300.000	8,5
20	128,9	133	60	440.000	3,7
50	178,2	132	50	298.000	4,4
100	180,4	133	74	190559	7,7

As atividades catalíticas aumentam com o aumento da razão Al/(V+Ti). Porém, homopolímeros com razões mais baixas, como 2, apresentam maior polidispersão e peso molecular relativamente mais elevado. O aumento da razão de alquilalumínio (100) leva a uma redução do peso molecular, provavelmente pelo aumento de reações de transferência para o alquilalumínio.

Foram testados diferentes cocatalisadores numa temperatura reacional de 120°C e 3 bar de pressão utilizando a mesma concentração de catalisador. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela X:

Tabela X. Dados de atividade catalítica e característica dos polímeros formados em presença de diversos cocatalisadores.

Cocatalisador	Atividade (Kg PE/mol.atm.h)	T _m (°C)	χ _c (%)
DEAC	0,66	130	7,2
TIBA	5,40	130	8,8
DNBM	3,25	131	6,7

As propriedades dos polímeros formados não variaram significativamente, mas a atividade catalítica mais elevada foi observada com TIBA, como cocatalisador.

4.3 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO

Nessa etapa, foi realizado um estudo comparativo de copolimerizações de etileno com 1-octeno, 1-deceno e 1-dodeceno, usando o mesmo catalisador utilizado nas reações de alta pressão. As condições de reação eram de 4 bar de pressão de etileno, 80°C de temperatura de reação, usando 1×10^{-5} mol de catalisador. A variação da quantidade de comonômero variou de 0,5 a 15 mL.

A Figura 19 apresenta os resultados em termos de atividade catalítica dos copolímeros obtidos:

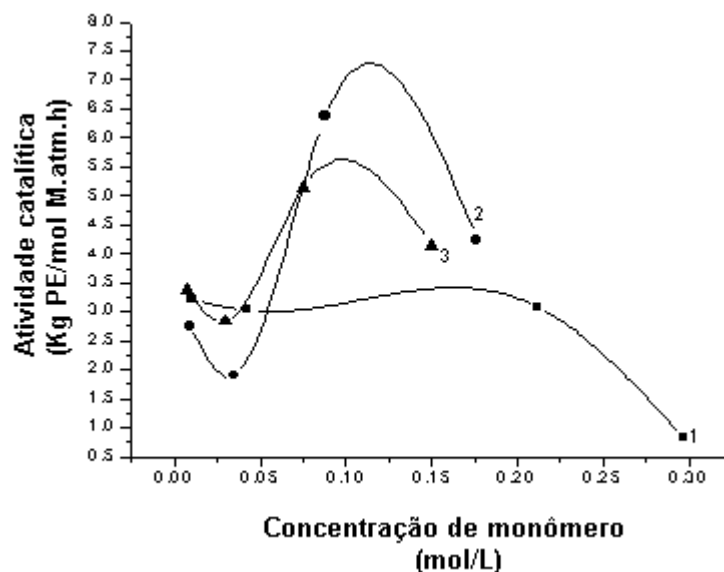


Figura 19: Efeito da concentração do comonômero na atividade catalítica em copolimerização de etileno/ α -olefina : (1) 1-octeno, (2) 1-deceno e (3) 1-dodeceno.

De acordo com a Figura 19, a atividade catalítica é praticamente constante para concentrações até $0,20 \text{ mmol.L}^{-1}$. Em altas concentrações, a atividade catalítica decresce. No caso de 1-deceno e 1-dodeceno, a atividade catalítica aumenta até $0,10 \text{ mmol.L}^{-1}$ e, em seguida decresce com o aumento da concentração da α -olefina. Esse comportamento é conhecido como *efeito do comonômero*, que é típico de catalisadores Ziegler-Natta ^[11-14]. Esse fenômeno pode ser atribuído à alta solubilidade do copolímero, com a alta razão de difusão dos monômeros em sítios ativos, aumentando a atividade de copolimerização. O decréscimo na atividade catalítica com a concentração do monômero pode estar associada ao aumento do crescimento da cadeia, pois diminui a razão de propagação com a incorporação do comonômero.

As características dos copolímeros obtidos encontram-se representadas na Tabela XI.

Tabela XI. Dados de atividade catalítica e característica dos polímeros formados em presença dos comonômeros a diversas concentrações.

Comonômero	C (mmol/L)	T _m (°C)	χ (%)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	I (mol%)
Homopolímero	0,0	131	45	190	10,8	-
1-Octeno	10,6	124	42	166	8,2	-
	42,5	121	29	118	4,4	5,1
	21,2	121	10	123	8,0	12
	29,7	123	26	190	6,4	-
	8,8	124	31	362	4,2	-
1-Deceno	35,2	124	27	214	6,2	-
	88,1	123	18	215	6,2	12
	176,2	121	8	106	8,0	-
1-Dodeceno	7,5	122	48	191	16,0	3,3
	30,0	123	26	264	11,2	3,9
	75,0	109	21	80	8,4	12
	150,0	121	11	118	5,7	7,3

C: Concentração de comonômero; T_m: temperatura de fusão ; χ: cristalinidade; I: incorporação de comonômero.

De acordo com a Tabela XI, percebe-se que com o aumento da incorporação no crescimento da cadeia polimérica, há uma redução da cristalinidade (χc). Nota-se também que uma pequena quantidade de comonômero incorporado causa uma redução na cristalinidade. Isto pode ser visto ao comparar com os resultados de homopolímeros. A redução da cristalinidade está associada à temperatura de fusão do copolímero. O decréscimo do peso molecular com a incorporação do comonômero sugere que a terminação da cadeia são favorecidas por β-eliminação, aumentando o peso molecular do copolímero. O cromatograma dos copolímeros de etileno-1-dodeceno são mostrados na Figura 20.

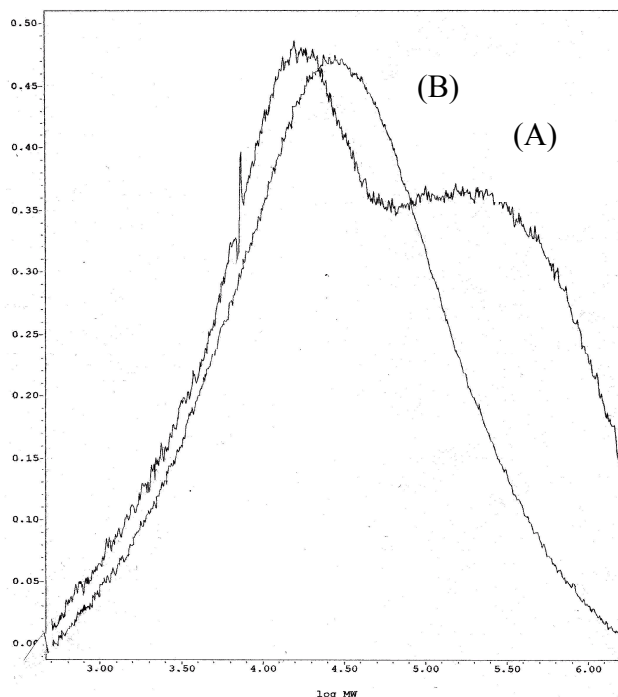


Figura 20: Curvas de GPC para copolímeros de etileno-1-dodeceno (A) $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ e (B) $75,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Como citado anteriormente, o sistema catalítico é constituído de dois centros metálicos: Ti e V. No caso da copolimerização de etileno-1-dodeceno tendo $7,5 \text{ mmol.L}^{-1}$, apresenta um perfil bimodal, enquanto que, aumentando a concentração do comonômero, isso não acontece. Para os demais sistemas, as curvas de GPC apresentaram caráter unimodal, apresentando uma M_w/M_n entre 4,2 à 15,9.

A composição de etileno/ α -olefina dos copolímeros foi determinada por ^{13}C -NMR. Os resultados indicam que o teor de comonômero aumenta com a concentração do mesmo. No sistema estudado, essa porcentagem variou de 3,3 à 12%.

3.4 SISTEMAS SUPORTADOS

No presente estudo, em um estudo exploratório da imobilização de TiCl_4 e VOCl_3 sobre sílica, duas temperaturas de pré-tratamento do suporte foram investigados: 110°C e 450°C . Três rotas de preparação foram estudadas, conforme é apresentado na Figura 21.

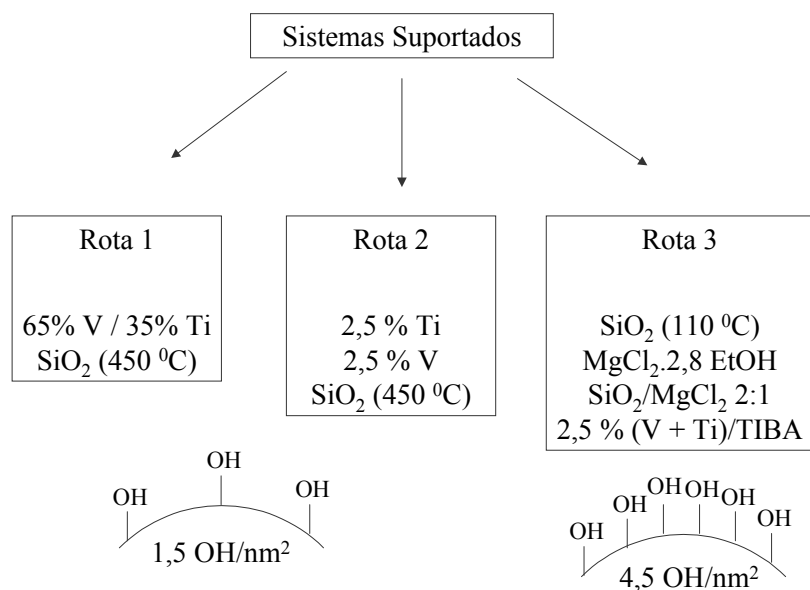


Figura 21:Esquema de rotas estudadas.

Na rota 1, TiCl₄ e VOCl₃ foram imobilizados diretamente sobre SiO₂. A rota 2 distingue-se da rota 1, no tocante à razão entre os dois compostos. Na rota 3, SiO₂ foi previamente modificada com o aduto de MgCl₂.2,8EtOH, seguido da imobilização de TiCl₄ e VOCl₃. Nas duas primeiras rotas, SiO₂ desempenha um papel de suporte, enquanto na rota 3, de *carrier*.

Os três sistemas catalíticos foram avaliados em reações de polimerização de etileno a 60 °C, utilizando 1.6 bar de pressão e empregando DEAC como cocatalisador (Figura 22).

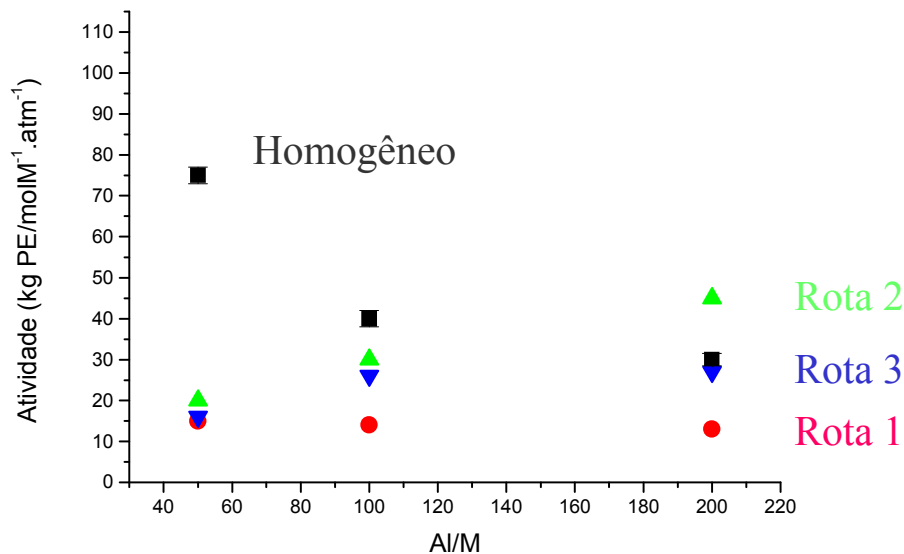


Figura 22. Atividade catalítica do sistema homogêneo em comparação com os três sistemas suportados.

De acordo com a Figura 22, para baixos teores de razão Al/M, o catalisador homogêneo é cerca de 4 vezes mais ativo que os sistemas suportados. A baixa atividade exibida pelos catalisadores suportados pode ser devido ao efeito estérico do suporte, que desempenha o papel de um ligante volumoso ou à formação de espécies inativas na superfície da sílica ou do cloreto de magnésio. Um aumento do teor de DEAC (Al/M = 100) diminuiu as diferenças entre os sistemas: o catalisador homogêneo tem sua atividade reduzida, provavelmente devido a sobreredução do Ti, e os sistemas suportados, produzidos pelas rotas 2 e 3, tem sua atividade elevada. Para Al/M = 200, a atividade do sistema homogêneo foi comparável àquela do sistema produzido pela rota 3. A rota 2 foi a mais ativa e a rota 1 não demonstrou variação na faixa de razão Al/M investigada. Os polímeros gerados foram polietileno de alta densidade ($T_f = 131\text{ }^{\circ}\text{C}$), com cristalinidades na faixa de 40 – 50 %.

Para a sequência de estudo, a rota 3 foi investigada por apresentar atividade comparável ao sistema homogêneo para razões elevadas de Al/M e por corresponder a um delineamento menos explorado na literatura, ao combinar a utilização de SiO₂ e MgCl₂. A Figura 23 apresenta a rota genérica investigada.

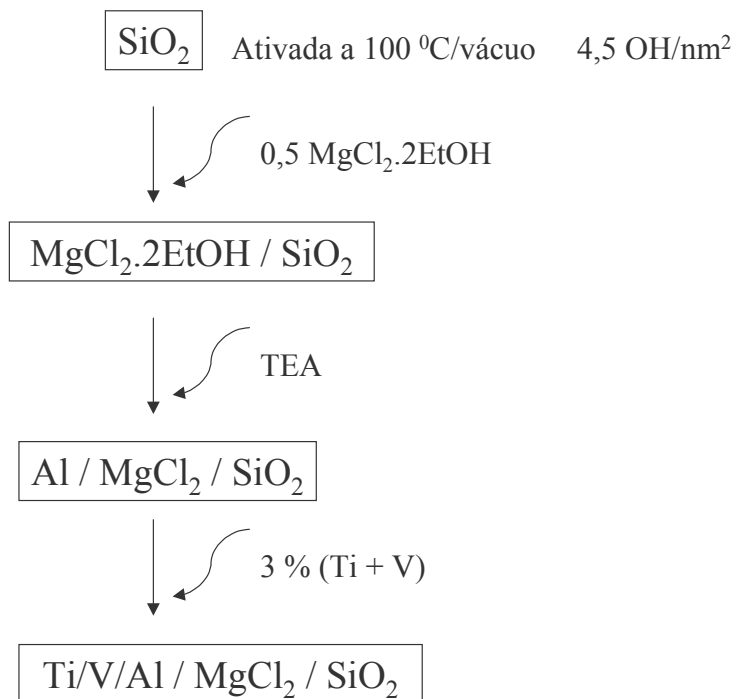


Figura 23:Rota genérica investigada.

De acordo com a Figura 23, a sílica foi inicialmente tratada a 100 °C para garantir um número superior de grupos silanol, que por sua vez, implicam em um maior recobrimento pelo $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{EtOH}$. Como o aduto, após imobilização, pode possuir moléculas de EtOH residuais, o sistema resultante foi tratado com TEA para eliminá-los. Finalmente, soluções individuais contendo TiCl_4 e VOCl_3 foram adicionadas ao suporte. O sistema resultante foi lavado e seco sobre vácuo. Nessa rota de síntese, duas variáveis foram investigadas: a ordem de adição (TiCl_4 ou VOCl_3 , como primeiro catalisador suportado) e a razão entre esses dois compostos (1:1 e 1:2). Dessas combinações, 6 sistemas resultaram cujas propriedades texturais, em termos de área específica (determinada pelo método BET), volume e diâmetro de poro (determinada pelo método BJH) encontra-se apresentado na Tabela XII. Para fins comparativos, dados referentes à imobilização individual de cada um dos componentes foram também incluídos.

Tabela XII. Dados texturais dos sistemas suportados.

Sistema Catalítico	S (m ² /g) [BET]	V _p (cm ³ /g)	d _p (Å) [BJH]
Ti + V (1:1)	133	0,62	146,6
V + Ti (1:1)	138	0,55	136,2
Ti + V (2:1)	129	0,61	145,5
V + Ti (1:2)	148	0,44	114,8
Ti + V (1:2)	132	0,56	145,6
V + Ti (2:1)	146	0,63	148,2
Ti	153	0,57	133,2
V	151	0,67	133,5

De acordo com a Tabela XII, os valores de superfície específica não variaram significativamente entre os sistemas, ficando em uma faixa de 129 – 148 m²/g. Dentre esses sistemas, aqueles em que TiCl₄ foi o primeiro catalisador imobilizado, levou a sistemas de menor superfície específica. Os valores de V_p e d_p calculados são relativamente elevados. Cabe salientar que os valores de superfície específica encontrados para os sistemas suportados foram inferiores àqueles obtidos no caso da imobilização individual de cada componente catalítico.

O teor de Ti e V nos sistemas suportados foi inicialmente determinado por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS). Um espectro RBS típico para esses catalisadores suportados encontram-se representado na Figura 24.

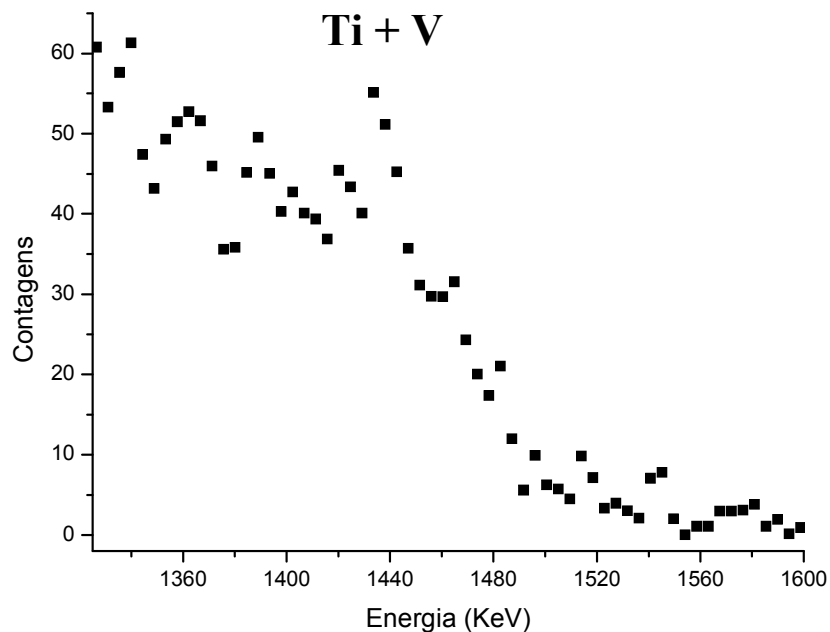


Figura 24 . Espectro RBS da amostra Ti + V (1:1). Região de Ti e V.

De acordo com a Figura 24, não se consegue distinguir os patamares referente ao retroespalhamento das partículas de He nas amostras de Ti e V, devido à proximidade das massas atômicas entre os dois átomos-alvos, cuja energia retroespalhada não consegue ser resolvida pelo detector. Dessa forma, a quantificação dos átomos de Ti e V necessitou ser determinado por técnicas de espectroscopia atômica, via úmida.

A Tabela XIII apresenta os teores de Ti e V determinados para os 5 protocolos acima descritos.

Protocolo	Ti (%)	V (%)
i	1,00	0,05
ii	0,98	0,049
iii	0,80	0,04
iv	0,96	0,047
v	0,83	0,041

De acordo com a Tabela XIII, os maiores valores determinados foram para o protocolo **i**, que além de sua simplicidade de operação, permite garantir uma extração mais eficiente e menor riscos de perda durante a manipulação da amostra. O protocolo **i** foi então aplicado às demais amostras de catalisadores suportados (Tabela XIII). Para fins de comparação, dados referente aos sistemas isolados, TiCl_4 (**Ti**) e VOCl_3 (**V**), suportados foram também incluídos.

Tabela XIII. Determinação dos teores de Ti e V por ICP OES nas amostras de catalisadores suportados.

Protocolo	<i>M (%)^a</i>	<i>Ti (%)</i>	V (%)
Ti + V (1:1)	0,95	0,84	0,07
V + Ti (1:1)	0,7	0,73	0,03
Ti + V (2:1)	1,03	1,00	0,05
V + Ti (1:2)	1,11	1,17	0,03
Ti + V (1:2)	0,55	0,36	0,14
V + Ti (2:1)	0,44	0,36	0,047
Ti	1,60	1,55	-
V	Nd	-	0,025

^a: Teor de metal (M), Ti+V, determinado por RBS; nd: não determinado

De acordo com a Tabela XIII, os dados determinados por RBS (soma total de Ti e V) foram bastante coerentes com aqueles determinados por ICP OES para as amostras individuais. Esses dados sugerem que o método de extração é eficiente, pois no caso de RBS, em se tratando de uma técnica de análise direta, riscos de extração parcial dos analitos, contaminação da amostra e perda devido a manipulação (digestão) inexistem. Como os dois valores encontram-se muito próximo para as amostras medidas, esses resultados indicam que o processo de extração (digestão) é eficiente para essa matriz.

Para todos os sistemas catalíticos suportados, os teores de Ti são bastante superiores aos de V, independentemente da ordem de adição do catalisador ou razão

molar. Esses resultados sugerem que o precursor catalítico para a espécie de V tem pouca atividade com a superfície, acarretando, por sua vez, baixos teores imobilizados sobre o suporte. Mesmo na imobilização de VOCl_3 isolado (V), o teor fixado foi extremamente baixo (0,025 %). Talvez um outro percursos catalítico, como VCl_3 pudesse garantir maiores teores de fixação sobre a superfície.

Os catalisadores foram complementarmente caracterizados por microscopia eletrônica de varredura acoplado com detector de dispersão em energia de raios-X (SEM-EDX). A Figura 25 apresenta uma micrografia e o espectro EDX correspondente típico de um dos sistemas suportados.

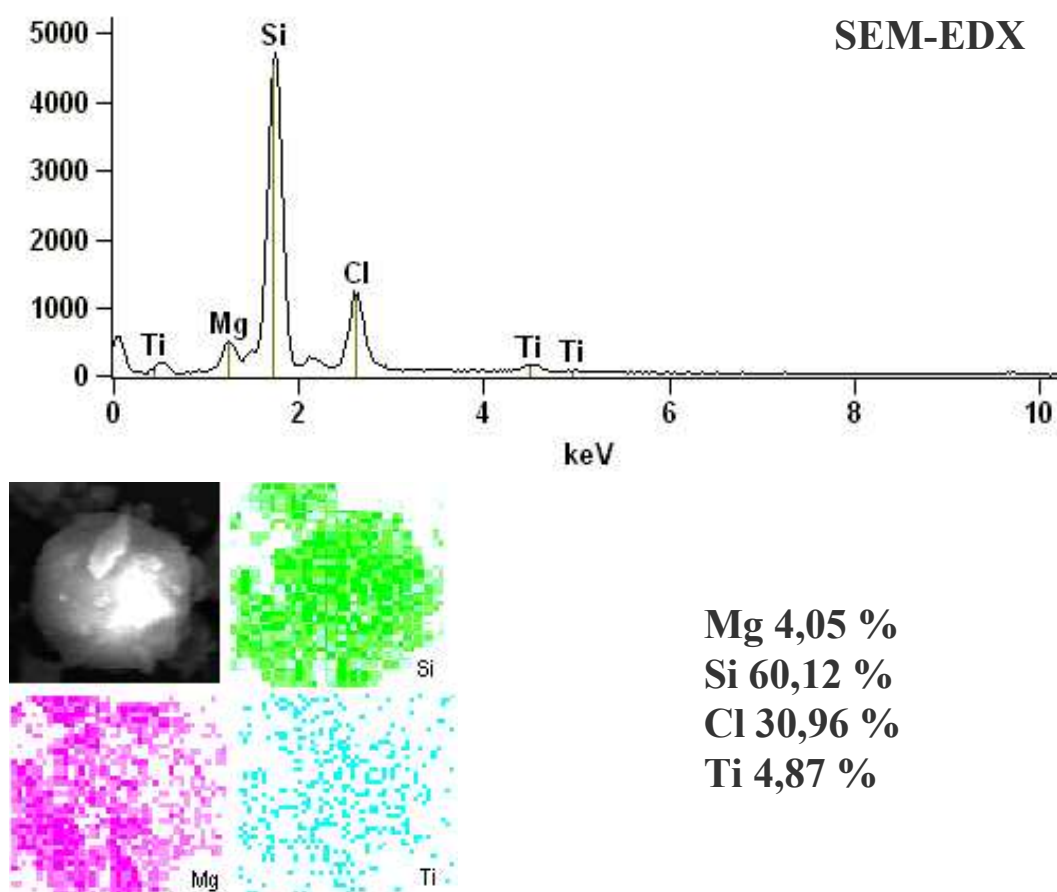


Figura 25. Espectro SEM-EDX do catalisador Ti+V (1:1).

De acordo com a Figura 25, a morfologia do catalisador é esférica. A distribuição dos elementos de Mg e Ti é relativamente homogênea, sugerindo que o grão de sílica encontra-se recoberto pelas espécies derivadas de Mg e de Ti. O teor de Ti determinado (4,87 %) não é comparável diretamente aos valores obtidos por ICP OES,

uma vez que nessa análise, somente a superfície mais externa é medida. Mg não foi detectado, encontrando-se abaixo do limite de detecção da técnica.

Os sistemas catalíticos foram avaliados em reações de polimerização de etileno, tendo DEAC como cocatalisador (Figura 26). A nomenclatura, a seguir, leva em conta a ordem e a razão molar empregada. Por exemplo, o sistema catalítico V + 2 Ti significa o sistema suportado, onde inicialmente foi imobilizado VOCl_3 , seguido de TiCl_4 , em um razão molar 1:2.

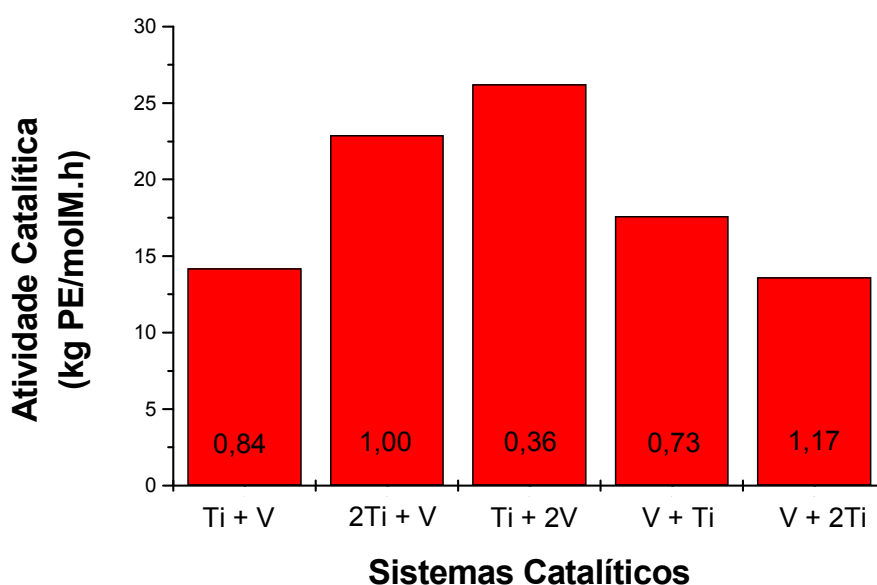


Figura 26. Reações de homopolimerização de etileno, realizadas a $\text{Al/M} = 100$ (DEAC), a 10^{-5} M em metal, a 80°C e 1,6 bar de etileno. Teor de Ti (%) representado nas barras.

De acordo com a Figura 26, a atividade catalítica em reação de polimerização de etileno foi dependente da natureza do sistema catalítico. O sistema mais ativo foi Ti + 2V, que é constituído do menor teor de Ti. No entanto, nenhuma tendência clara entre teor de Ti, ordem de adição ou razão molar entre os constituintes pode ser estabelecida. Cabe salientar que o sistema mais ativo (Ti + 2V) exibiu atividade correspondente a cerca de 70 % do valor observado para o sistema homogêneo nessas condições de polimerização. Esse resultado é bastante positivo, haja vista que comumente, sistemas suportados exibem atividades comparativamente bem mais baixos que seus análogos

homogêneos devido ao efeito estérico desempenhado pelo suporte, além de risco de formação de espécies inativas sobre a superfície. É provável que no presente caso, o suporte estabilize as espécies catalíticas, evitando a desativação entre as espécies em solução.

O efeito da razão Al/M na atividade catalítica para esses sistemas suportados encontra-se apresentada na Figura 27.

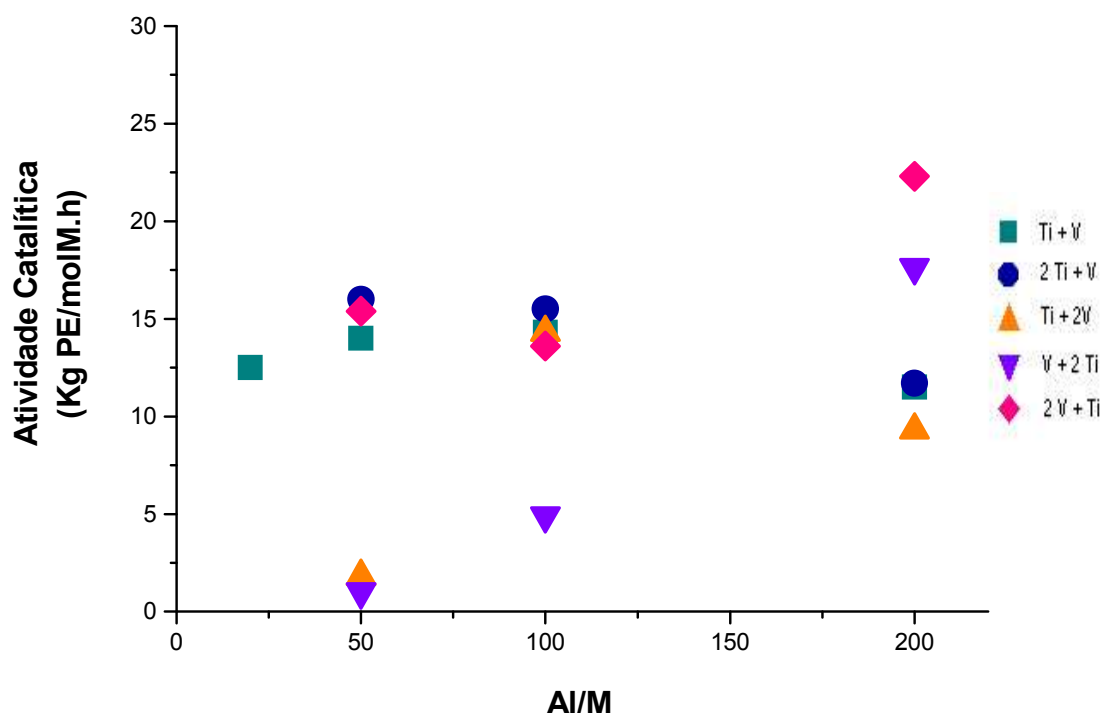


Figura 27. Efeito da razão Al/M nos sistemas catalíticos suportados na homopolimerização de etileno, realizadas com DEAC, a 10^{-5} M em metal, a 80°C e 1,6 bar de etileno.

De acordo com a Figura 27, o efeito da razão Al/M variou de acordo com o sistema: para o sistema V + 2Ti e 2V + T, a atividade aumentou com o aumento da razão Al/M, mas permaneceu praticamente constante, nessa faixa investigada, no caso dos sistemas 2Ti + V e Ti + V. O sistema Ti + 2V, que apresentou teores de metal muito baixo, foi aquele cuja atividade catalítica desempenhou uma curva do tipo sino, onde inicialmente foi observado um aumento na atividade catalítica, mas posteriormente, para valores maiores, caiu.

O efeito da natureza do alquilalumínio na atividade catalítica foi também investigada para o sistema Ti + V (Figura 28).

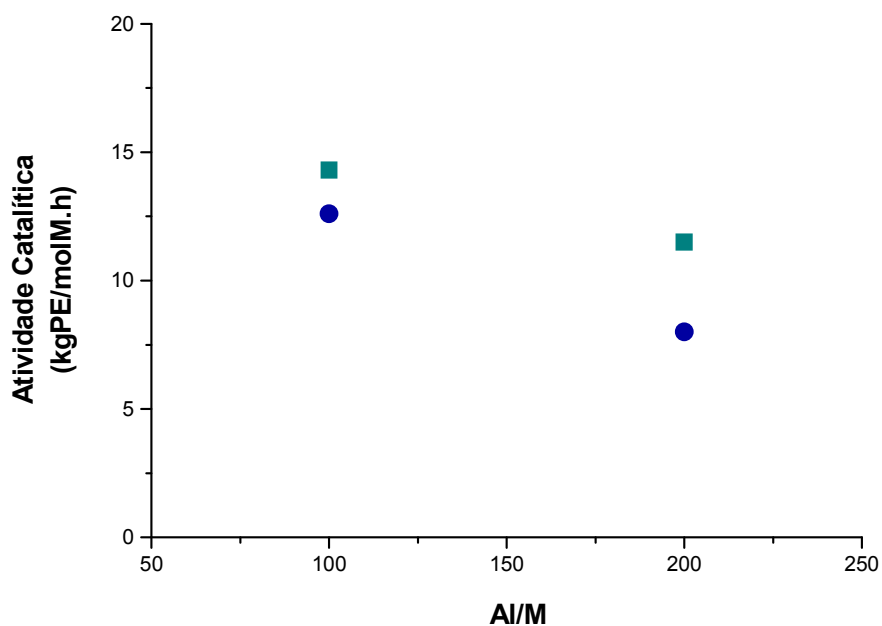


Figura 28. Efeito da razão Al/M e da natureza do alquilalumínio nos sistemas catalíticos suportados na homopolimerização de etileno, realizadas com DEAC, a 10^{-5} M em metal, a 80°C e 1,6 bar de etileno: (■) DEAC e (●) TEA.

De acordo com a Figura 28, um aumento da razão Al/M acarreta uma queda na atividade catalítica. No entanto, para esse sistema, a redução da atividade catalítica é superior no caso de TEA, que por seu um agente mais redutor, deve estar levando a uma maior redução das espécies de Ti..

O efeito da temperatura na atividade catalítica para três sistemas suportados foi investigado na faixa de 80 a 200°C (Figura 29).

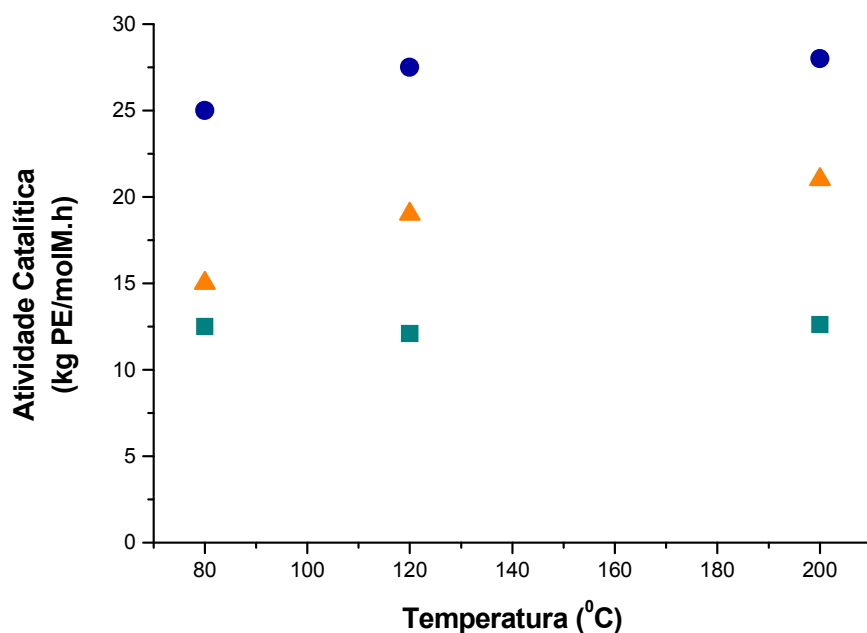


Figura 29. Efeito da temperatura na atividade catalítica dos sistemas suportados na homopolimerização de etileno, realizadas com DEAC, a 10^{-5} M em metal, e 1,6 bar de etileno: (■) $2\text{Ti} + \text{V}$; (▲) $\text{V} + 2\text{Ti}$ e (●) $\text{Ti} + 2\text{V}$.

De uma forma geral, os três sistemas investigados apresentaram bom desempenho à temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, sugerindo que esses sistemas tem condições de atuarem em processos de polimerização realizados a altas temperaturas. Especificamente o sistema $\text{V} + 2\text{Ti}$ exibiu um aumento na atividade catalítica com o aumento da temperatura.

A maioria dos sistemas mostraram-se insolúveis nas condições padrão de preparação de amostra para cromatografia de permeação em gel (GPC). Contudo, a análise por calorimetria de varredura (DSC), mostrou perfis diferenciados, conforme ilustrado na Figura 30.

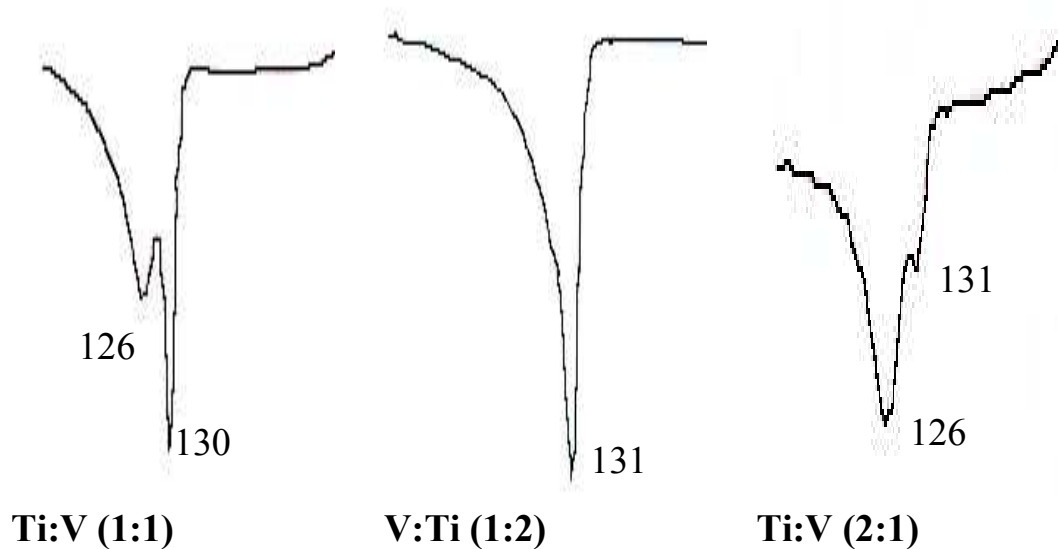


Figura 30. Termogramas dos polietilenos obtidos pelos sistemas catalíticos suportados, medidos por DSC.

De acordo com a Figura 30, os polímeros obtidos apresentaram características térmicas distintas de acordo a natureza do sistema catalítico suportado. Todos os sistemas produzem polietileno de alta densidade, caracterizado pelo pico a 130-131 °C. Contudo, em dois sistemas, observa-se a presença de outro sinal a 126 °C, sugerindo uma redução na cristalinidade das cadeias poliméricas, provavelmente pela inserção de ramificações através de defeitos durante o processo de polimerização. Cabe ressaltar, que o sistema Ti:V (2:1) caracteriza-se essencialmente por esse tipo de polietileno.

5. CONCLUSÕES

Na primeira etapa, em que se utilizou o reator de baixa pressão para as reações de homopolimerização, conclui-se que o sistema catalítico que apresenta maior atividade é a aquele constituído de VOCl_3 (80%) e TiCl_4 (20%). Em termos de cocatalisador, maior atividade catalítica é obtida com DEAC, seguido do TEA.

Para os sistemas em alta pressão, com o uso de âmpola, a atividade catalítica praticamente manteve-se constante em uma ampla faixa de temperatura, sendo que polímeros de peso molecular mais elevado foram obtidos a reações a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Nesse delineamento, DEAL-E aparece como o melhor cocatalisador.

Em relação aos copolímeros, percebe-se que o sistema catalítico é efetivo para reações de copolimerização. Os copolímeros de etileno-1-dodeceno foram os que apresentaram maior atividade catalítica. A microestrutura dos copolímeros obtidos foi determinada por uma razão de incorporação que aumenta com a concentração de comonômero adicionada. Quase todos os copolímeros apresentaram perfil unimodal, porém quando diminuiu-se a concentração de 1-dodeceno, foi obtido o perfil bimodal.

Para baixos teores de razão Al / M , o catalisador homogêneo demonstrou-se mais ativo que os sistemas suportados. Porém em relação aos sistemas suportados estudados, o aumento do teor do cocatalisador DEAC, diminuiu as diferenças entre esses sistemas. Os sistemas catalíticos em que TiCl_4 foi o primeiro catalisador imobilizado, apresentou maior superfície específica. Os dados determinados do teor de metal em RBS e ICP-OES foram bastante coerentes para as amostras individuais. Através da microscopia eletrônica de varredura, a morfologia do catalisador foi verificada de maneira esférica. Em reações de homopolimerização desses sistemas, o sistema mais ativo foi $\text{Ti} + 2\text{V}$. Os sistemas suportados apresentaram alto desempenho em reações de altas temperaturas, porém insolúveis em condições para análise de GPC.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] B.A. Krentzel, Y.V. Kissin, V.I. Kleiner, L.L. Stoskaya, *Polymers and copolymers of higher α -olefins*. Munique: Hanser, **1997**.
- [2] J. P. Machon, XXX, XX 344.
- [3] I. Jaber, S. J. Brown, Pat. Bras. 1999, PI 9900801-7 A.
- [4] I. Jaber, Pat. Bras. 2000, PI 9901121-2 A.
- [5] I. Jaber, Pat. Bras. 2000, PI 9901120-4 A.
- [6] I. Jaber, Pat. Bras. 2000, PI 9902450-9 A.
- [7] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*. 4 ed. Orlando: Saunders, 1992, p.659.
- [8] A.J. Pasztor. Thermal analysis techniques. IN: F. Settle (Ed.). *Handbook of Instrumental Techniques for analytical Chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 1997, p.911.
- [9] K. Soga, T. Shiono, Prog. Polym. Sci. 22, **1997**, 1503.
- [10] Iiskola, E. I.; Timonen, S.; Pakkanen, T. T.; Harkki, O.; Lehmus, P.; Seppala, J. V., *Macromolecules* **1997**, 30, 2853-2859.
- [11] Kashiwa, N.; Yosshitake J. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1983**, 4,41.
- [12] Ewen, J.A. *J.Am.Chem.Soc.*, **1984**,106, 6355.
- [13] Stevens, J.C. 11 th International Congress on catalysis- Studies in surface Science and Catalysis Vol. 101,1996.
- [14] Schut, J.H. *The metallocene catalyst ferment continues* .Plastic World, maio/1995.

- [15] Marques V. Maria de Fátima et.al. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – Jul/Set-98.
- [16] Herrmann, H.F.& Böhm, L.L *Polymer Communication*.**1991**,32, 2,58-61.
- [17] Kaminsky, W. *Macromol.Symp.* **1995** ,97, 78-79 .
- [18] H.S.Cho et al.*Journal of Molecular Cataysis A: Chemical* 159 ,**2000**, 203-213.
- [19] S.S . Stanovaya, T.V. Kreitser, G.S. Sigalova, and S. Ivanchev, *Int. Polym. Sci.Tech.*, **1986**,13 (7), 89.
- [20] E. Adisson, A. Deffieux, and M. Fontanille, *J.Polym. Sci.*,**1993**, 31, 831.
- [21] E. Adisson, A. Deffieux, and M. Fontanille, *J.Polym. Sci. part A: Polymer Chemistry*,**1994**, 32, 1033-1041.
- [22] Kaminsky W. In : Kricheldorf HR, editor. Handbook of polymer synthesis: part A, New York: Marcel Dekker, 1992.
- [23] Bialek M, K. Czaja. *Polymer* 41 ,**2000**, 7899-7904.
- [24] L.T. Zhuravlev, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* ,**2000**,173 , 1.
- [25] IN 156,981 (1985) Societé Chimique des Charbonnages, ins: Machon JP, Raviola F, Hert M (1987) Chem Abs 106:50802 r; Fr. 88/8448 (1988) Norsolor AS, invs: Bujadoux K, Brusson JM, Petit F, Mortreux A (1990) Chem Abs 112: 180063 k.
- [26] Hsieh HL, Mc Daniel MP, Martin JL, Smith PD, Fahey DR . In: Seymour RB, Cheng T (eds) *Advances in polyolefins*. Plenum press, New York,1978, p 153.
- [27] J.C. Randall. *Macromol. Chem. Phyd.*,**1989**, C29 ,201.
- [28] Ipiranga Petroquímica S.A. *Técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e os resultados obtidos na análise de catalisadores Ziegler-Natta por RBS*. Triunfo, Ipiranga Petroquímica, 2002.

[29] C. R. Wolf, *Preparação, caracterização e aplicação de catalisadores Ziegler-Natta na produção de polietileno de alta densidade*. Tese de Doutorado, Porto Alegre: UFRGS-PPGEM, 2004.

[30] www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm. Acessado em 20/06/05.