

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo Experimental de um Modelo de Fragmentação de Catalisadores
Suportados para Polimerização de Olefinas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Bruna dos Santos Boll

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo Experimental da Fragmentação de Catalisadores Suportados para
Polimerização de Olefinas**

Bruna dos Santos Boll

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Orientador:

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Porto Alegre

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação, elaborada por Bruna dos Santos Boll, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Dr. Fernando Silveira

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que estiveram ao meu lado durante a elaboração deste trabalho, me apoiando, motivando, inspirando e tornando a vida mais alegre.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais e à minha irmã, por me apoiarem e sempre acreditarem no meu sucesso.

Ao meu namorado, por estar sempre ao meu lado, me motivando a me tornar a cada dia uma pessoa melhor.

Aos meus familiares e amigos, cuja presença acolhedora dá forças para seguir em frente. Em especial à Carol, à Patrícia, à Grace, à Paola e à Fernanda, com quem pude dividir meus anseios e sempre me receberam com palavras de conforto.

Aos meus colegas técnicos do DEQUI, não só pelas análises realizadas, mas principalmente pelas palavras de incentivo.

Aos meus professores, por passarem seus conhecimentos de forma inspiradora. Em especial ao professor Nilo, que me orientou neste trabalho.

Agradeço também aos professores Adriano G. Fisch e João Henrique Z. dos Santos por suas contribuições no desenvolvimento deste trabalho e à Caroline Dutra por seu auxílio nos experimentos.

À UFRGS e ao DEQUI pela oportunidade de ampliar meus conhecimentos e desenvolver este trabalho.

Resumo

A fragmentação de catalisadores suportados na polimerização de olefinas tem um papel importante na taxa de reação, na definição da morfologia do polímero formado e na operacionalidade do processo. Diversos estudos buscaram melhor compreender esta etapa da reação, tanto experimentalmente quanto através de modelos teóricos. No entanto, os dados experimentais encontrados na literatura ainda não são suficientes para uma avaliação mais conclusiva sobre a adequação dos modelos existentes para este processo. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de dados experimentais para compará-los com as previsões de um modelo teórico previamente desenvolvido no grupo de pesquisa, que utiliza somente constantes cinéticas da reação de polimerização e propriedades físicas e estruturais da partícula de catalisador como parâmetros. Foram utilizados quatro catalisadores suportados em sílica comercial e funcionalizadas com flúor na obtenção de diferentes amostras de polietileno, as quais foram calcinadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação do formato e da distribuição de tamanho dos fragmentos de catalisador. Um dos catalisadores utilizados não possibilitou uma comparação efetiva com o modelo por apresentar atividade muito baixa, observando-se grande acúmulo de alumínio nas partículas depois da polimerização. Para os outros três catalisadores utilizados, observou-se boa concordância qualitativa entre as previsões do modelo e as variações de tamanho observadas por MEV das partículas de catalisador antes e depois da polimerização. Para os suportes funcionalizados, os valores de percentual não fragmentado de raio preditos pelo modelo (82% e 88%) foram condizentes com os valores observados experimentalmente (80,0% e 85,7%), enquanto que para o suporte comercial foi predita pelo modelo a fragmentação total do catalisador e, experimentalmente, a proporção de tamanho entre raio de partículas antes e após a polimerização foi consideravelmente menor do que os demais (46,7%). Os resultados apresentados constituem a primeira evidência experimental de que o modelo em estudo leva a inferências corretas sobre o mecanismo de fragmentação e o formato dos fragmentos.

Abstract

Fragmentation of supported catalyst on olefin polymerization plays an important role on reaction rate, polymer morphology definition and process operability. Several studies aimed to better understand this step of reaction, both experimentally and through theoretical models. Nevertheless, experimental data found in the literature are still insufficient to a more conclusive evaluation of fragmentation models adequacy. In this context, the aim of this work was to obtain experimental data in order to compare with results obtained from a theoretical model previously developed in our research group, which predicts fragmentation based exclusively on polymerization reaction kinetic constants and physical and structural properties of the catalyst as parameters. Four catalysts, supported on untreated or fluorine functionalized silica, were used to produce polyethylene. The reaction products were calcinated and analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to evaluate the shape and particle size distribution of catalysts fragments. One of the catalysts presented low activity and aluminum accumulation after polymerization, and could not be used as an effective basis of comparison with the model. For all the other three catalysts, it was observed good qualitative agreement between model predictions and catalyst particle size variations observed on SEM images, before and after polymerization. The fraction of non-fragmented radius predicted by the model for fluorinated silica (82% and 88%) fitted well to experimental values (80.0% and 85.7%) and, for commercial silica, the model predicted complete fragmentation on all radial positions and, experimentally, was observed a reduction on proportion between particle size before and after polymerization (46.7%), comparing to the other catalysts. The results are the first experimental evidence that the studied model brings correct inferences about fragmentation mechanism and fragments shape.

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Símbolos	xii
1 Introdução.....	15
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	17
2.1 Polimerização de olefinas.....	17
2.2 Polimerização por coordenação	18
2.3 Sistemas Catalíticos.....	19
2.4 Suportes.....	21
2.5 Fragmentação	22
2.5.1 Estudos Experimentais da Fragmentação	23
2.5.2 Estudos Teóricos da Fragmentação	24
3 Objetivos.....	27
4 Metodologia Experimental	28
4.1 Preparo dos Catalisadores	28
4.1.1 Suporte.....	28
4.1.2 Imobilização do Catalisador	28
4.2 Polimerização	29
4.3 Calcinação	29
4.4 Caracterização	29
4.4.1 Análise de área específica e tamanho de poros	29
4.4.2 Análise Termogravimétrica	30
4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	30
4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	30

4.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
4.4.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	31
5	Modelagem	32
5.1	Descrição do modelo.....	32
5.1.1	Fragmentação do Catalisador	32
5.1.2	Mecanismo Cinético	36
5.1.3	Balanço de Massa	36
5.2	Implementação do modelo	40
5.3	Análise de Sensibilidade	43
6	Resultados e Discussão.....	44
6.1	Caracterização	44
6.1.1	Catalisadores.....	44
6.1.2	Produtos das reações.....	50
6.2	Análise de Sensibilidade	58
6.3	Predições do modelo para os catalisadores utilizados.....	59
7	Conclusões.....	67
8	Referências	Erro! Indicador não definido.

Lista de Figuras

Figura 1. Representação das etapas de iniciação e propagação da polimerização em cadeia (adaptado de Cheremisinoff [1])	17
Figura 2. Exemplo de estrutura de um catalisador Phillips. (Fonte: Adaptado de Soares e Simon [3] e Fisch <i>et al.</i> [2]).....	19
Figura 3. Exemplo de estrutura de um catalisador Ziegler-Natta ($TiCl_2$) suportado em $MgCl_2$. (Fonte: Adaptado de Soares e Pérez [14])	20
Figura 4. Exemplo de estrutura de um catalisador metalloceno, Cp_2ZrCl_2 (Fonte: Adaptado de Soares e Simon, [12]).....	20
Figura 5. Esquema dos tipos de mecanismo de fragmentação: <i>Shrinking Core</i> e <i>Continuous Bisection</i> (Fonte: Adaptado de Horackova <i>et al</i> [10]).....	22
Figura 6. Isotermas de adsorção (—●—) e dessorção (—●—) dos suportes	45
Figura 7. Distribuição de tamanho de poros dos suportes de catalisador pelo método BJH	46
Figura 8. Curvas TGA e DTG dos catalisadores	47
Figura 9. Espectros de infravermelho dos suportes antes e após calcinação	48
Figura 10. Ponto de medida e espectro de EDS dos suportes de catalisador a) Cat_GD; b) Cat_600MgF2; c) Cat_1000MgF2 e d) Cat_HF_2000MgF2	49
Figura 11. Curvas de TGA e DTG dos produtos das polimerizações.	51
Figura 12. Ponto de medida e espectro de EDS dos produtos das reações calcinados a) Cat_GD_PC; b) Cat_600MgF2_PC; c) Cat_1000MgF2_PC e d) Cat_HF_2000MgF2_PC	52
Figura 13. MEV (à esquerda) e mapeamento de silício por EDS (à direita) dos produtos das reações calcinados	53
Figura 14. Imagens de MEV com aumento de 500x dos catalisadores (à esquerda) e produtos das reações calcinados (à direita).	54
Figura 15. Exemplo de identificação das partículas pelo <i>software ImageJ</i>	55
Figura 16. Histogramas de tamanho de partícula dos catalisadores.....	56
Figura 17. Histogramas de tamanho de partícula dos produtos de reação calcinados	57
Figura 18. Índice global de fragmentação dos catalisadores a) Cat_GD; b) Cat_600MgF2; c) Cat_1000MgF2 e d) Cat_HF_2000MgF2	60

<p>Figura 19. Índice integral de fragmentação (à esq.), índice diferencial de fragmentação (à dir.) dos catalisadores a) Cat_GD; b) Cat_600MgF2; c) Cat_1000MgF2 e d) Cat_HF_2000MgF2</p> <p>..... 61</p>	61
<p>Figura 20. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_GD_PC</p>	63
<p>Figura 21. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_600MgF2_PC</p> <p>..... 63</p>	63
<p>Figura 22. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_1000MgF2_PC</p> <p>..... 64</p>	64
<p>Figura 23. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_HF_2000MgF2_PC</p> <p>..... 65</p>	65

Lista de Tabelas

Tabela 1. Mecanismo cinético [37]	36
Tabela 2. Parâmetros do Modelo [8]	43
Tabela 3. Nomenclatura das amostras de catalisadores e polímeros utilizados	44
Tabela 4. Área específica, volume e raio de poro dos suportes de catalisador	46
Tabela 5. Grau de cristalinidade e temperatura de fusão dos polímeros	50
Tabela 6. Valores de diâmetro médio dos catalisadores e dos fragmentos.	57
Tabela 7. Comparação entre raio do catalisador e raio do polímero correspondente calcinado.....	58
Tabela 8. Sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros característicos do catalisador e constantes cinéticas.	59
Tabela 9. Fração não fragmentada predita pelo modelo e proporção entre raio do catalisador e raio dos fragmentos obtida por MEV	65

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição	Unidades
[H]	concentração de hidrogênio	mol m^{-3}
[I]	concentração de impurezas	mol m^{-3}
[M]	concentração de monômero	mol m^{-3}
[S]	concentração de sítios ativos	mol m^{-3}
A	área transversal do poro do catalisador	m^2
a	parâmetro relacionado à distribuição espacial dos sítios ativos	-
b	parâmetro relacionado à distribuição espacial dos sítios ativos	-
D_{ef}	difusividade efetiva	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{x-pol}}$	difusividade do reagente x no polímero	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{\text{x-solv}}$	difusividade do reagente x no solvente	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_a	diâmetro da partícula de área circular equivalente	μm
D_r	concentração de polímero morto de tamanho r	mol m^{-3}
D_x	difusividade do reagente x	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	energia armazenada	J mol^{-1}
E'	energia máxima suportada	J mol^{-1}
η_{solv}	viscosidade do solvente	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
f	fator de preenchimento dos poros	-
F	concentração do complexo organometálico no catalisador	mol kg^{-1}
K	módulo volumétrico	-
k_{th}	constante cinética de terminação por hidrogênio	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
k_d	constante cinética de terminação por impureza	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{L}a}$	coeficiente volumétrico de transferência de massa	-
k_p	constante cinética de propagação de cadeia	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$k_{\text{t}\beta}$	constante cinética de terminação por beta eliminação	s^{-1}
λ	resistência à compressão	Pa
λ_o	resistência à compressão do material sem poros	Pa

m	grau de aleatoriedade dos poros	-
M_{solv}	massa molar do solvente	kg mol^{-1}
μ_0	momento de distribuição de ordem zero	mol m^3
M_m	massa molar do monômero	kg mol^{-1}
m_{pol}	massa de polímero produzida	kg
N_{disc}	número de discretizações	-
P	pressão	bar
ϕ	porosidade média	-
ϕ_c	porosidade crítica na falha	-
φ	fator de interação entre o solvente e o reagente x	-
P_r	concentração de polímero vivo de tamanho r	mol m^{-3}
r	posição radial	-
R_m	taxa de reação do monômero	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
r_f	fração não fragmentada do raio do catalisador	-
ρ_a	massa específica do polímero 100% amorfo	kg m^{-3}
ρ_c	massa específica do polímero 100% cristalino	kg m^{-3}
ρ_{cat}	massa específica do catalisador	kg m^{-3}
$\rho_{\text{estrutura}}$	massa específica do material do suporte do catalisador	kg m^{-3}
ρ_{inicial}	massa específica do polímero sem restrição espacial	kg m^{-3}
ρ_{max}	massa específica máxima do polímero formado	kg m^{-3}
ρ_{pol}	massa específica do polímero formado	kg m^{-3}
R_x	taxa de reação da espécie x	$\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
S_0	concentração inicial de sítios ativos	mol m^{-3}
T	temperatura	K
t	tempo	s
t_{ext}	tempo de início da fragmentação na superfície externa	s
t_{int}	tempo de início da fragmentação no centro	s
τ	tortuosidade	-
Γ_d	índice diferencial de fragmentação	-
Γ_g	índice global de fragmentação	-
Γ_i	índice integral de fragmentação	-

T_m	temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$
U	velocidade do meio reacional	m s^{-1}
U_o	velocidade do meio reacional com os poros vazios	m s^{-1}
v	volume molar da unidade estrutural	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_r	volume reacional	m^3
v_x	volume molar do reagente x	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_e	volume da estrutura do suporte de catalisador	m^3
V_{pol}	volume do polímero	m^3
V_{poro}	volume de poros	m^3
χ	grau de cristalinidade ao longo da reação	-
X_c	grau de cristalinidade	-
cp	ciclopentadienila	-
ϑ_{cat}	volume específico dos poros de catalisador	$\text{m}^3 \text{g}^{-1}$
ΔH_f	calor de fusão	J mol^{-1}
E_{coe}	energia coesiva	J mol^{-1}
ρ_{poro}	massa específica do polímero quando o volume de polímero formado é igual ao volume do poro	kg m^{-3}
R_{cat}	raio do catalisador	m

1 Introdução

Poliolefinas estão entre os plásticos *commodities* mais produzidos no mundo e sua ampla gama de aplicações as tornam de grande importância na atualidade. A versatilidade das poliolefinas, formadas apenas por carbono e hidrogênio, vem das diversas possibilidades de configuração das cadeias e distribuição de massa molar, as quais são especificadas/controladas por meio dos catalisadores e das condições de processo utilizados.[1]

A partir dos anos 2000 houve um movimento de estudo de novos catalisadores, motivado em parte pelo término de vigência de inúmeras patentes de catalisadores Ziegler-Natta. Neste contexto, metallocenos se destacam pela alta atividade catalítica, estereoespecificidade e produção de polímeros de estreita distribuição de massa molar. Com relação aos processos produtivos já existentes, adaptados para catalisadores Ziegler-Natta, há a necessidade de desenvolver metallocenos suportados com atividade catalítica comparável a sua versão homogênea.[2]

A heterogeneização de metallocenos é importante para viabilização do processo de polimerização, evitando problemas operacionais tais como incrustações na parede do reator (“*fouling*”), no entanto, provoca modificações na forma como ocorre a polimerização, uma vez que os sítios ativos ficam com disponibilidade menor, quando comparados com catálise homogênea. Desta forma, a fragmentação dos suportes, com consequente exposição dos sítios ativos de catalisador, é uma etapa importante que influencia no rendimento da produção de polímero.[3]

Diversos estudos buscam melhor compreender o mecanismo de fragmentação do catalisador suportado, seja experimentalmente[4][5][6][7] ou através de modelos teóricos[8][9][10][11], porém ainda há muito a ser descoberto, devido à dificuldade de monitoramento das etapas iniciais da polimerização, da alta velocidade de reação e do número elevado de variáveis envolvidas. Se por um lado os estudos experimentais trazem informações sobre a maneira como os fragmentos se dividem e são envolvidos pelo polímero em crescimento, por outro os modelos teóricos simulam a influência de parâmetros e a forma como ocorre esta

etapa da polimerização. No entanto, há deficiência de trabalhos que unam estas informações avaliando o processo como um todo.

O modelo avaliado neste trabalho, proposto por Fisch *et al.*[8], foi escolhido por ser um modelo determinístico que depende de características do catalisador e do suporte e de parâmetros cinéticos da reação de polimerização. Além disso, as predições deste modelo se mostraram qualitativamente corretas na comparação com o que se tem de conhecimento geral sobre o processo de fragmentação.

Este trabalho teve como objetivo fazer uma etapa inicial de verificação da adequação do modelo de Fisch *et al.*[8], por meio da comparação de dados de fragmentação obtidos com um conjunto de 4 catalisadores diferentes, a partir de imagens de MEV referentes aos catalisadores originais e aos catalisadores submetidos à calcinação depois do processo de polimerização/fragmentação.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados tópicos sobre a polimerização de olefinas e características dos catalisadores a fim de formar uma base teórica para suportar as discussões posteriores. A seguir, será apresentada uma revisão de trabalhos existentes na literatura sobre a fragmentação de catalisadores na polimerização de olefinas.

2.1 Polimerização de olefinas

Polioléfinas, que estão entre os plásticos *commodity* mais importantes do mundo devido a sua ampla gama de aplicações e baixo custo de produção, são obtidas por polimerização em cadeia. A polimerização em cadeia ocorre através das seguintes etapas elementares: i) formação do centro ativo pela ação de uma espécie ativa; ii) propagação, com a adição de sucessivas moléculas de monômero à cadeia; e iii) terminação e/ou transferência[1]. As etapas iniciais da polimerização em cadeia estão ilustradas na



Figura 1, onde I^* é a espécie ativa que inicia a reação e X é o radical da olefina. No caso da terminação, esta irá depender do tipo de centro ativo e das condições de polimerização.



Figura 1. Representação das etapas de iniciação e propagação da polimerização em cadeia (adaptado de Cheremisinoff [1])

Em geral, as polimerizações em cadeia se classificam em função do centro ativo: i) via radicais livres, se o centro ativo for um radical livre; ii) iônica, se o centro ativo for um ânion ou um cátion; e iii) por coordenação, se o centro ativo for um complexo de coordenação de um metal

de transição. Poliolefinas podem ser obtidas por polimerização em cadeia do tipo radical livre ou coordenação, em praticamente todos os tipos de configurações de reator[12].

Uma das principais diferenças entre as polimerizações por coordenação e por radicais livres é que a primeira depende de características dos sítios ativos e do monômero, enquanto que a segunda depende apenas do tipo de monômero utilizado. Isto se deve ao fato de que a polimerização por radicais livres se inicia no centro ativo e, com o decorrer da propagação, este se afasta da cadeia em crescimento, desta forma, a influência dos sítios ativos se limita aos primeiros monômeros inseridos. Comercialmente, o principal polímero produzido por polimerização por radicais livres é o polietileno de baixa densidade (PEBD), sendo também utilizada na produção de poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e copolímeros[12].

A polimerização por coordenação, por outro lado, é mais utilizada por permitir melhor controle estrutural, uma vez que as moléculas de monômero são adicionadas à cadeia, durante a etapa de propagação, junto ao sítio ativo através de uma ligação carbono-metal. Desta forma, efeitos eletrônicos e estéricos do sítio ativo afetam a cinética de polimerização tanto quanto o tipo de monômero. Polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polipropileno (PP), com diferentes configurações de taticidade, e copolímeros estão entre os polímeros produzidos por polimerização por coordenação, através da utilização de catalisadores variados[12].

2.2 Polimerização por coordenação

A polimerização por coordenação se baseia na utilização de catalisadores de metal de transição que possibilitam um controle estérico na formação do polímero[12]. Este controle é possibilitado pelo fato de que o crescimento da cadeia em formação pela incorporação sucessiva de moléculas de monômero requer que cada uma dessas moléculas primeiramente se coordene ao sítio ativo do catalisador para, então, ser inserida na cadeia em formação[12].

Os sistemas catalíticos utilizados podem ser homogêneos, requerendo o uso de polimerização em solução, ou heterogêneos, nos quais o catalisador propriamente dito, ou seja, o complexo metal de transição ou centro ativo, é depositado na superfície de um suporte, visando

um aumento de sua área superficial e evitando problemas operacionais, tais como incrustações de polímero nas paredes do reator.[3] Neste caso, o conjunto formado pelo suporte e a espécie catalítica recebe a denominação de sistema catalítico ou simplesmente de catalisador.

No caso de catalisadores heterogêneos suportados, outro fator relevante é a fragmentação do suporte durante a reação de polimerização[3]. Esta fragmentação é importante para a exposição dos sítios ativos que se encontram nas paredes internas dos poros do suporte e, desta maneira, aumentar a atividade do catalisador, que é definida como a massa de polímero formada por unidade de massa de catalisador utilizado.

2.3 Sistemas Catalíticos

O desenvolvimento da síntese catalítica dos polímeros possibilitou obter diferentes *grades* de poliolefinas, sendo utilizados catalisadores de três tipos principais: de cromo (Phillips), de titânio (Ziegler-Natta) e metallocenos[3].

Os catalisadores Phillips são catalisadores a base de óxidos de cromo suportados em material inerte, usualmente sílica altamente heterogênea, conforme representação apresentada na Figura 2. Alguns mecanismos de iniciação da polimerização de etileno por catalisadores de Phillips já foram propostos, no entanto a reação ainda não é completamente compreendida. Diferente dos demais tipos de catalisador, no caso de Phillips não é necessária a utilização de um cocatalisador na iniciação. São utilizados principalmente na produção de PEBDL e PEAD, sendo responsável por 40% da produção global de PEAD[3][13][14].

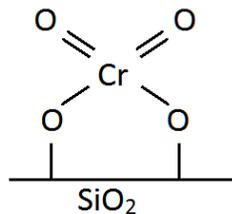


Figura 2. Exemplo de estrutura de um catalisador Phillips. (Fonte: Adaptado de Soares e Simon [3] e Fisch *et al.*[2])

Os catalisadores Ziegler-Natta são sistemas catalíticos formados por um componente derivado de titânio (catalisador), normalmente suportado em material inerte, e um

organoalumínio (cocatalisador). Na maioria dos sistemas Ziegler-Natta, o catalisador utilizado é TiCl_3 ou TiCl_4 , suportado em sílica amorfa ou MgCl_2 , conforme exemplificado na Figura 3. São utilizados na produção de diversos *grades* de polietileno, homopolímeros e copolímeros, polipropileno isotático, elastômeros de etileno-propileno, entre outros [13][14].

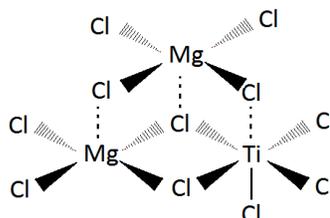


Figura 3. Exemplo de estrutura de um catalisador Ziegler-Natta (TiCl_2) suportado em MgCl_2 . (Fonte: Adaptado de Soares e Pérez [14])

Os catalisadores Metallocenos são formados por um complexo metalocênico de metal de transição (catalisador), sendo utilizados em forma de solução ou suportados em material inerte, e um organoalumínio especial (cocatalisador). São utilizados principalmente na síntese de PEAD e PEBDL com distribuição de massa molar estreita e alta uniformidade de composição. Apresentam a vantagem de formar poliolefinas com microestrutura mais uniforme do que os demais tipos de catalisador[13][14][15].

Catalisadores metallocenos possuem uma estrutura complexa no estilo "sanduíche", similar ao ferroceno (Cp_2Fe), formado por um metal de transição e duas ciclopentadienilas (cp) ligados a este na forma de um complexo, conforme exemplificado pela representação do catalisador zirconoceno na Figura 4.

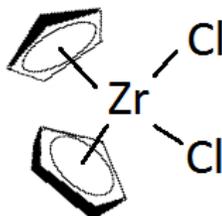


Figura 4. Exemplo de estrutura de um catalisador metalloceno, Cp_2ZrCl_2 (Fonte: Adaptado de Soares e Simon,[12])

Infinitas possibilidades de estruturas são criadas alterando os grupos ligantes à ciclopentadienila, desta forma, há maneiras de selecionar o mecanismo de polimerização

atingindo as propriedades do polímero formado, por exemplo, controle de taticidade em polipropilenos, ramificações de cadeia longa, morfologia, entre outras[12].

2.4 Suportes

A presença do suporte ao redor do complexo de metal de transição causa efeitos estéricos e eletrônicos, podendo influenciar na atividade do catalisador, morfologia do produto e cinética da reação. Desta forma, diversos estudos procuram desenvolver suportes mais adequados para catalisadores, através da modificação de materiais comumente utilizados e rotas de imobilização.[2][15]

Uma série de parâmetros influencia na escolha do material utilizado. Tamanho e forma das partículas, superfície específica, arranjo espacial, dimensão e distribuição de tamanho de poros, homogeneidade da superfície, interações com o complexo imobilizado, entre outras características, impactam no êxito do material como suporte.

Para catalisadores Ziegler-Natta, o material mais frequentemente utilizado é $MgCl_2$ microcristalino, pois tem propriedades físicas favoráveis para seu uso como suporte e atua aumentando a atividade catalítica do titânio[3].

Sílica amorfa mesoporosa é um material preferencialmente utilizado para catalisadores metalocênicos, e também é utilizada em catalisadores Ziegler-Natta e de Phillips, pois permite controle sobre a morfologia do polímero formado, através da modificação do seu formato e tamanho de partículas[3][2].

Uma vez que a disposição espacial dos poros influencia nas propriedades do polímero, materiais como zeólitas vêm sendo estudados como alternativa para a produção de polímeros com melhores propriedades mecânicas. Sílicas não porosas e lamelares aparecem como alternativa interessante devido à maior cristalização do polímero formado e alta atividade catalítica[16]. Modificações na superfície da sílica, como incorporação de metais que agem como ácidos de Lewis na superfície do suporte, são alternativas estudadas para aumento da atividade catalítica[15][17].

2.5 Fragmentação

A fragmentação de catalisadores suportados na polimerização é uma etapa importante que influencia no crescimento da cadeia e nas características do polímero formado. Com a formação do polímero no interior dos poros do catalisador, há um aumento na pressão interna ocasionando a sua ruptura e, desta forma, expondo sítios ativos do interior do suporte.[18]

No entanto, existe um nível ótimo de fragmentação requerido para o funcionamento adequado do processo. Se a fragmentação do suporte for baixa, se está impedindo que sítios ativos sejam expostos e reduzindo a atividade do catalisador. Se a fragmentação do suporte for muito intensa, pode ocorrer a formação de partículas de tamanho excessivamente pequeno (finos), as quais são mais suscetíveis ao amolecimento e aderência às paredes do reator[8].

Experimentalmente, são observados dois principais mecanismos de fragmentação, conforme ilustrado na

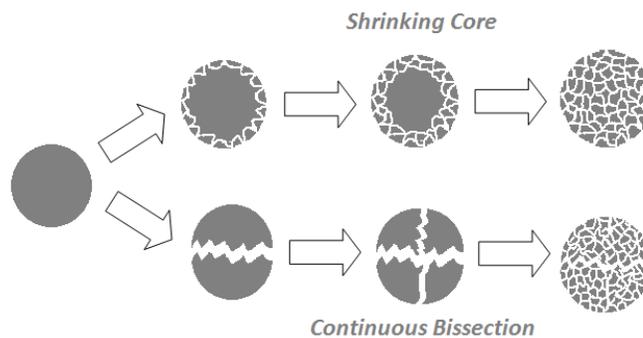


Figura 5: i) “shrinking core”, quando a fragmentação inicia na superfície externa do catalisador e se propaga para o seu interior e ii) “continuous bisection”, quando o aumento da pressão no interior da partícula ocasiona a ruptura de dentro para fora. O padrão de fragmentação pode ser uma combinação destes dois mecanismos e depende de características do polímero, do catalisador, do suporte e das condições de reação[8][10].

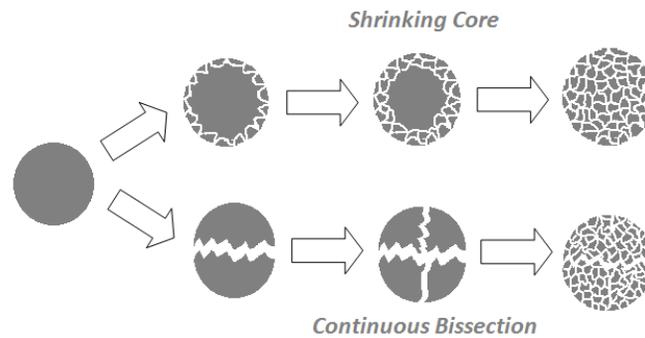


Figura 5. Esquema dos tipos de mecanismo de fragmentação: *Shrinking Core* e *Continuous Bisection* (Fonte: Adaptado de Horackova *et al*[10])

Devido à importância da fragmentação do suporte e às dificuldades em seu monitoramento, uma vez que ocorre na fase inicial da polimerização, este processo tem sido o foco de diversos estudos experimentais e teóricos que buscam sua melhor compreensão, os quais serão discutidos detalhadamente na seção seguinte.

2.5.1 Estudos Experimentais da Fragmentação

Os desafios do estudo experimental da fragmentação estão no desenvolvimento de técnicas de polimerização controladas e na busca por técnicas de caracterização que permitam observar o polímero e o suporte do catalisador nas etapas iniciais da polimerização.

Conner *et al* [5] estudaram o formato e a disposição dos fragmentos no interior do polímero através da técnica de microtomografia computadorizada (μ CT) e Seda *et al* [19] utilizaram esta técnica para investigar a morfologia do polímero. A técnica de μ CT consiste na análise da absorção de raios-X em camadas da amostra, com posterior reconstrução digital da imagem em 3D, permitindo observar a configuração de materiais com diferentes densidades. A análise tridimensional da distribuição dos fragmentos na matriz polimérica é uma vantagem desta técnica, porém há pouca resolução e dificuldade de detecção de fragmentos de tamanho pequeno.

A fragmentação em suportes orgânicos foi estudada por Nietzel *et al* [20] através microscopia confocal de fluorescência por varredura a laser (LSCFM). Através desta técnica, é possível obter imagens da distribuição dos fragmentos de catalisador na matriz polimérica em diferentes tempos de polimerização, porém é necessário fazer um tratamento no suporte com um composto que emita fluorescência.

Um método bastante utilizado na geração de dados experimentais da fragmentação do suporte e morfologia do polímero é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), combinada com técnicas que controlam a reação de polimerização de forma a obter imagens em diferentes etapas. MEV se destaca por sua aplicabilidade e disponibilidade, além de precisão na detecção de pequenos fragmentos de catalisador.

De forma a interromper a reação abruptamente, é utilizado o sistema *Stopped-Flow* e suas variações. Neste aparato, um tanque com catalisador saturado com monômero e outro com co-catalisador são conectados a um tubo onde são injetadas quantidades determinadas de cada reagente. Ao final do tubo, há um agente de desativação da polimerização (etanol acidificado, por exemplo). Com o sistema *Stopped-Flow* é possível obter produtos de reação em tempos bastante baixos (até 0,2 s), possibilitando a observação de diferentes etapas da reação, porém com a limitação de baixa produção de polímero[21][22]. Exemplos de aplicação do sistema Stopped Flow combinados com a análise da evolução da morfologia do polímero em formação por MEV são encontrados nos trabalhos de Taniike et al[23], que utilizaram o sistema *Stopped Flow*, e Diwedi et al[6], que propuseram uma adaptação em larga escala do sistema, ambos na polimerização de propileno com a utilização de catalisadores Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$.

Outros trabalhos optam por realizar a polimerização em condições extremas, buscando baixa atividade do catalisador e, assim, atrasando a fragmentação. Emami et al [7] variaram a temperatura e a pressão de reação em fase gás, os polímeros obtidos com diferentes proporções g_{pol}/g_{cat} foram analisados por microscopia ótica acima da temperatura de fusão do polipropileno, permitindo observar os fragmentos de catalisador na matriz de polímero fundido. Kissin et al[24] optaram por realizar a polimerização a baixa temperatura (10-15 °C) e com baixa concentração de comonômero, para avaliar a morfologia do polímero formado no interior do catalisador a baixo rendimento, utilizando MEV.

A correlação entre a fragmentação e a distribuição de sítios ativos e, conseqüentemente, a taxa de reação, ao longo da polimerização foi estudada por Yang et al[25]. Através da interrupção brusca da reação em diferentes tempos para variadas taxas de massa de monômero

por massa de catalisador, foram apresentadas imagens de MEV em diferentes estágios do crescimento do polímero e fragmentação do catalisador.

A alternativa utilizada por Lee *et al*[16], em seu trabalho sobre catalisadores suportados em nanopartículas de sílica e em sílica plana, para o estudo da morfologia do suporte após a polimerização foi a calcinação dos polímeros e posterior análise do resíduo por MEV e EDX.

Com o objetivo de analisar o mecanismo de formação de finos a partir de condições da reação, Jiang *et al* [26] utilizaram um reator do tipo *Borstar* que permitiu coletar amostras em diferentes etapas da polimerização e analisar por MEV. Além disso, foi analisada a cinza do polietileno formado quanto à quantidade e à distribuição de tamanho de partícula, com o intuito de observar a relação entre o tempo de residência no reator e a formação de finos.

2.5.2 Estudos Teóricos da Fragmentação

Diversos modelos teóricos foram propostos buscando representar a fragmentação do catalisador nas etapas iniciais da polimerização e entender seu mecanismo.

Kittilsen *et al.* [11]propuseram um modelo para o crescimento do polímero no interior dos poros, a partir das equações constitutivas de um material viscolástico e compressão puramente elástica no suporte, cujos poros foram aproximados por cilindros e triângulos uniformes. As simulações das fragmentações consideraram o modelo viscoelástico, equações de tensão no suporte do catalisador e uma equação da taxa de reação a partir da área específica do suporte e da atividade máxima do catalisador. A partir dos resultados, foi possível observar a influência de parâmetros relacionados às propriedades elásticas e viscoelásticas do polímero na fragmentação, tal como a cristalinidade, porém de forma descritiva, com a necessidade de ajuste de alguns dos parâmetros.

Através de análise de imagens de microscopia, Grof *et al* [9] apresentaram a reconstrução de partículas porosas de suporte para análise de sua estrutura. Posteriormente, foram feitas estimações do processo de fragmentação seguindo duas abordagens: i) triangulação de Delaney, considerando o suporte formado por elementos sólidos e vazios (poros); ii) aproximação do esqueleto do suporte, fase sólida e poros, e sua desconexão nos pontos fracos na fragmentação. Uma aproximação do sistema de polimerização em microelementos com interações elásticas e viscoelásticas entre si foi proposta por Grof *et al.* [27]e expandida para a

fragmentação por Horackova *et al.*[10]. Os microelementos podem representar polímero, suporte do catalisador e vazios, e a polimerização é descrita por equações das interações entre os microelementos e do crescimento do polímero, cuja taxa de reação depende da atividade máxima do catalisador. O modelo foi capaz de diferenciar os modos *shrinking core* e *continuous bisection* de fragmentação, além de permitir avaliar efeitos das propriedades mecânicas e da estrutura do suporte do catalisador, baseado na quantidade e no tamanho dos microelementos.

Najafi e Parvazinia [28] desenvolveram dois diferentes algoritmos para resolver o modelo de equações cinéticas de consumo de monômero e fluxo volumétrico da fase polimérica em crescimento. Em seu trabalho, eles avaliaram o efeito da taxa de fragmentação e do número de fissuras no suporte do catalisador na taxa de reação e na distribuição de massa molar.

Os modelos supracitados trazem importantes informações que contribuem na análise do mecanismo de fragmentação e sua influência nas propriedades do polímero formado, porém são de difícil validação experimental, uma vez que suas equações incluem parâmetros empíricos ou arbitrários, tais como número de microelementos, fissuras no catalisador e tempo de fragmentação. Fisch *et al.* [8] propuseram um modelo determinístico através de parâmetros mensuráveis ou observáveis da partícula de catalisador e do processo de polimerização, no qual a fragmentação é predita em função do crescimento do polímero, descrito por equações cinéticas e de balanço de massa. O modelo utiliza duas abordagens para avaliação da fragmentação, uma diferencial e outra integral. Na diferencial, um aumento local da energia sobre o esqueleto do suporte de catalisador, além da sua resistência, causa sua ruptura. Na integral, a partícula é aproximada como uma esfera interna a uma casca e a fragmentação ocorre quando a energia armazenada na esfera excede o máximo suportado pela casca, de forma que os poros não necessitam estar completamente cheios para que ocorra a ruptura. Os resultados apresentados pelos autores mostraram qualitativamente a influência do tamanho da partícula de catalisador, da taxa de polimerização e da distribuição dos sítios ativos na fragmentação, no entanto ainda não houveram estudos experimentais para sua comprovação.

3 Objetivos

Com base nos aspectos discutidos no presente capítulo, foi estabelecido como objetivo principal do trabalho a verificação da adequação do modelo proposto por Fisch *et al.* [8] com relação à variação de tamanho e formato das partículas de catalisador após a reação de polimerização utilizando dados experimentais de fragmentação.

De acordo com este objetivo principal, foram definidos os seguintes objetivos específicos: a) obter catalisadores que apresentem diferenças entre si com relação aos valores de parâmetros aos quais o modelo é sensível; b) caracterizar os fragmentos de catalisador após a polimerização através de imagens de MEV; c) implementar o modelo e realizar previsões nas condições experimentais utilizadas; d) relacionar os resultados das previsões do modelo com os resultados experimentais relativos aos catalisadores após a polimerização.

4 Metodologia Experimental

4.1 Preparo dos Catalisadores

4.1.1 Suporte

Foram utilizados quatro tipos de suporte no preparo do catalisador, visando alterar a resistência mecânica e a cinética da reação de polimerização. Foi utilizada sílica comercial e três sílicas funcionalizadas com flúor, com o intuito de adicionar caráter ácido à superfície da sílica e aumentar a atividade catalítica[15][29].

O suporte comercial utilizado foi a Sílica Gel Sylopol 948 do fabricante Grace Davison, que, antes de sua utilização, passou por secagem a 200 °C sob alto vácuo durante 2 horas.

Para a funcionalização das sílicas com flúor foi utilizado MgF_2 . Duas sílicas funcionalizadas foram obtidas utilizando o método sol-gel no preparo do suporte, em um procedimento baseado nos seguintes passos: a) hidrólise de TEOS (10 mL) com uma solução de HNO_3 0,1 M (5 mL) em um béquer por 1 hora; b) dissolução de MgF_2 em HNO_3 PA (1 mL) e HNO_3 0,1 M (2 mL); c) adição da solução de MgF_2 no TEOS hidrolisado; d) gelificação (40 min) e envelhecimento durante 3 dias; e) secagem em estufa. A diferença entre os dois suportes produzidos por este método foi a quantidade de MgF_2 , obtendo-se um suporte com 0,6 g de MgF_2 (11% F/SiO₂) e outro com 1 g de MgF_2 (15% F/SiO₂).[17][29]

O terceiro suporte funcionalizado também foi obtido pelo método sol-gel, porém com HF como agente na hidrólise do TEOS, conforme o seguinte procedimento: a) hidrólise de TEOS (10 mL) com uma solução de 3 gotas de HF (40%) em água (5 mL) em um béquer por 1 hora; b) dissolução de 2 g MgF_2 (31%F/SiO₂) em HNO_3 PA (1 mL) e HNO_3 0,1 M (2 mL); c) adição da solução de MgF_2 no TEOS hidrolisado; d) gelificação (40 min) e envelhecimento durante 3 dias; e) secagem em estufa.[29]

4.1.2 Imobilização do Catalisador

O método utilizado para todos os suportes foi *grafting*, no qual o metaloceno reage com os grupos silanóis presentes na superfície do suporte. O procedimento adotado foi o seguinte:

a) secagem do suporte a 200 °C sob alto vácuo durante 2 horas; b) adição do suporte em tolueno seco (5 mL) e agitação magnética por 30 min; c) adição do catalisador $(nBuCp)_2ZrCl_2$ (0,5% Zr), em uma proporção de 0,5 mg de Zr para cada 100 mg de sílica, em tolueno seco (5 mL) e agitação magnética por 30 min; d) adição da suspensão de catalisador na suspensão de suporte e agitação magnética por 1 hora; e) filtragem; f) lavagem com tolueno seco (5 mL), repetida 3 vezes; g) vácuo por 4 horas. Durante todo o procedimento foi utilizada atmosfera inerte de nitrogênio.

4.2 Polimerização

As polimerizações foram realizadas em reator de vidro, sob pressão de 1 bar de eteno, temperatura de 60 °C, utilizando Metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador na proporção Al/Zr de 1000 e em um volume reacional de 150 mL de tolueno seco. A alimentação de eteno foi interrompida após 30 min, o produto foi filtrado, lavado com etanol acidificado, para interromper a reação, e seco em capela.

4.3 Calcinação

Foi realizada calcinação dos polímeros em uma mufla, com aquecimento a 10 °C/min até 600 °C e isoterma de 6 h. Este procedimento teve como objetivo eliminar o polímero e expor os fragmentos de catalisador para posterior análise. Calcinação análoga foi realizada com os catalisadores puros, para verificação da estabilidade.

4.4 Caracterização

4.4.1 Análise de área específica e tamanho de poros

A área superficial específica e o volume e distribuição de tamanho de poros dos catalisadores foram determinados pelos métodos BET (Brunauer, Emmett, Teller) e BJH (Barrett, Joyner e Halenda), respectivamente. As amostras foram preparadas a 100 °C sob vácuo durante 18 h e, então, foram obtidas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C. Foi

utilizado o equipamento *Quantachrome*, modelo NOVA 4200. As isotermas foram avaliadas conforme sua semelhança com as classificações da IUPAC [30].

4.4.2 Análise Termogravimétrica

Foi analisada a perda de massa oxidativa a 10 °C/min até 1000 °C sob atmosfera de ar sintético dos polímeros e suportes dos catalisadores. Foi utilizado o equipamento *TA Instruments*, modelo SDT Q600 (TGA/DSC simultâneos).

4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de investigar a composição da perda de massa dos catalisadores, estes foram analisados por FTIR antes e após sua calcinação. Foi utilizado o equipamento *Perkin Elmer*, modelo Frontier, no modo refletância total atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 650 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O grau de cristalinidade (X_c) e a temperatura de fusão (T_m) dos polímeros foram determinados por DSC a partir do aquecimento a 10 °C/min de 20 °C a 200 °C. As análises foram realizadas no equipamento *Perkin Elmer*, modelo DSC6000.

O cálculo do grau de cristalinidade foi feito utilizando a Equação (1):

$$X_c = \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}H_o} \times 100 \quad (1)$$

onde: $\Delta_{fus}H$ é a entalpia de fusão das amostras e $\Delta_{fus}H_o$ é a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino, cujo valor utilizado foi de 293 J/g, conforme literatura[13].

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura para medir o tamanho das partículas de catalisador e analisar os fragmentos após a polimerização. As imagens foram obtidas em aumento de 500x, com uma tensão de 10 kV. Foi utilizado o equipamento *PhenomWorld*, modelo proX.

Para o cálculo do tamanho de partícula de catalisador a partir das micrografias obtidas, antes e após a polimerização e calcinação, foi utilizado o software *ImageJ*. O processo foi automatizado por uma *macro* [31] que segue as seguintes etapas: i) conversão da imagem em

escala de cinza; ii) alteração do contraste para destacar os limites das partículas; iii) utilização da ferramenta "*Thresholding*" para converter a imagem de escalas de cinza para contorno de partículas identificadas em preto e branco; iv) análise da imagem final utilizando a ferramenta "*Analyze Particles*" para medida da área de cada uma das partículas identificadas. Após, foram construídos histogramas de distribuição de tamanho da partícula e realizados testes de hipótese no software *Statistica* versão 13.5.

O diâmetro de cada partícula foi calculado pela Equação (2) como o diâmetro da área circular equivalente[32].

$$D_a = 2 \cdot \sqrt{A/\pi} \quad (2)$$

4.4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Na obtenção das imagens das partículas de catalisador por MEV, foi utilizado EDS para a confirmação da presença de silício nas amostras e, desta forma, assegurar que as partículas analisadas eram realmente fragmentos de catalisador e não de outras espécies. Neste caso, foi utilizado para medidas locais o equipamento *PhenomWorld*, modelo proX, com uma tensão de 15 kV.

Adicionalmente, foi realizado mapeamento por EDS das partículas de catalisador fragmentado após a calcinação. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG), marca *FEI*, modelo *Inspect F50*, com uma tensão de 20 kV e aumento de 500 vezes.

5 Modelagem

5.1 Descrição do modelo

O modelo proposto por Fisch *et al.* [8] é composto por três partes: a) fragmentação do catalisador; b) cinética da reação de polimerização; e c) balanço de massa considerando uma partícula única de catalisador.

5.1.1 Fragmentação do Catalisador

A hipótese considerada é o aumento da energia no interior dos poros, descrito a partir de um balanço de energia na partícula. À medida que a reação de polimerização ocorre, há aumento da energia no sólido, proveniente do crescimento do polímero, de forma que, ao atingir um ponto crítico, ocorre a ruptura. Este ponto depende de características do material, como resistência mecânica e volume de poros. Podemos representar a energia armazenada no esqueleto do catalisador (E) como função do volume de poros (V_{poro}), conforme a Equação (3).

$$\frac{dE}{dV_{poro}} = P \quad (3)$$

onde P é a pressão no esqueleto de catalisador, provocada pelo crescimento do polímero.

Devido à natureza viscoelástica dos polímeros, a pressão pode ser expressa em função do módulo volumétrico pela Equação (4).

$$\frac{dP}{dV_{pol}} = -\frac{K}{V_{pol}} \quad (4)$$

onde V_{pol} é o volume do polímero.

As Equações (3) e (4) são válidas quando o poro está completamente cheio de polímero, considerando-se pressão e energia nulas anteriormente.

Podemos aproximar o valor do módulo volumétrico a uma constante, utilizando a relação de Grüneisen-Tobolsky[33], apresentada na Equação (5).

$$K = 8.04 \left(\frac{E_{coe} + \chi \Delta H_f}{v} \right) \quad (5)$$

onde E_{coe} é a energia coesiva, ΔH_f é o calor de fusão, e χ e v são o grau de cristalinidade e volume molar da unidade estrutural, respectivamente, e são calculados pelas Equações (6) e (7).

$$\chi = \left(\frac{\rho_{pol} - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \left(\frac{\rho_c}{\rho_{pol}} \right) \quad (6)$$

$$v = \frac{28}{\rho_{pol}} \quad (7)$$

onde ρ_{pol} , ρ_c e ρ_a são a massa específica do polímero formado, do polímero 100% cristalino e do polímero 100% amorfo, respectivamente. A Equação (7) é válida para o polietileno.

Desta forma, podemos realizar a integração da Equação (4), obtendo uma expressão de P como função de ρ_{pol} , apresentada na Equação (8).

$$P = -K \ln \left(\frac{\rho_{inicial}}{\rho_{pol}} \right) \quad (8)$$

onde $\rho_{inicial}$ é a massa específica do polímero sem restrição espacial.

Para o cálculo de ρ_{pol} (Equação (9)) como função da massa de polímero formado, inserimos uma variável auxiliar, ρ_{poro} (Equação (10)). Assim, quando o volume de polímero formado é igual ao volume do poro, ou seja, o poro do catalisador está completamente cheio de polímero, ρ_{pol} é igual a ρ_{poro} .

$$\rho_{pol} = \frac{\partial m_{pol}}{\partial V_{pol}} \quad (9)$$

$$\rho_{poro} = \frac{\partial m_{pol}}{\partial V_{poro}} \quad (10)$$

De forma a manter o sentido físico, ρ_{pol} assume o valor de $\rho_{inicial}$ quando os poros não estão cheios de polímero e possui uma restrição de valor máximo, $\rho_{máx}$.

Considerando o catalisador como uma partícula esférica, podemos calcular V_{poro} como função do raio e da porosidade média (Equação (12)), ϕ , pela Equação (11).

$$V_{poro} = \phi \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (11)$$

$$\phi = \vartheta_{cat} \rho_{cat} \quad (12)$$

onde ϑ_{cat} é o volume específico de poros do catalisador e ρ_{cat} é a massa específica do catalisador, calculada pela Equação (13).

$$\rho_{cat} = \frac{1}{\frac{1}{\rho_{estrutura}} + \vartheta_{cat}} \quad (13)$$

onde $\rho_{estrutura}$ é a massa específica do material do suporte do catalisador, sem poros.

A energia máxima suportada pela estrutura do suporte do catalisador (E') é calculada pela Equação (14) como função do volume da estrutura e depende da resistência à compressão (λ) do material.

$$\frac{\partial E'}{\partial V_e} = \lambda \quad (14)$$

onde V_e , volume da estrutura do suporte de catalisador, pode ser calculado pela Equação (15), como função do raio.

$$V_e = (1 - \phi) \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (15)$$

A resistência à compressão como função da porosidade, λ (Equação (16)), foi calculada pelo modelo proposto por Chen *et al.*[34], uma extensão do modelo de fratura de Griffith[35].

$$\lambda = \lambda_o \left[\left(\frac{\phi_c - \phi}{\phi_c} \right)^{1+m} (1 - \phi^{2/3}) \right]^{1/2} \quad (16)$$

onde λ_0 , ϕ e m são constantes relacionadas à resistência à compressão do material sem poros, à porosidade crítica na falha e ao grau de aleatoriedade dos poros, respectivamente. Para materiais com poros aleatoriamente distribuídos, $m = 1$, e para poros aglomerados, $m < 1$.

O modelo estabelece dois critérios para a fragmentação, diferencial e integral, ambos utilizando a Equação (3) e a Equação (14) para a energia armazenada e a energia máxima suportada, respectivamente. O critério diferencial considera o rompimento em determinada posição radial provocado pelo aumento local da energia armazenada na estrutura além da sua resistência. A fragmentação ocorre quando o índice diferencial de fragmentação, Γ_D , (Equação (17)) atinge o valor maior ou igual a 1.

$$\Gamma_D = \frac{\frac{\partial E}{\partial r}}{\frac{\partial E'}{\partial r}} = \left(\frac{\phi}{1 - \phi} \right) \left(\frac{P}{\lambda} \right) \quad (17)$$

O critério integral considera uma esfera arbitrária no interior de uma casca. A fragmentação do catalisador ocorre quando a energia armazenada na esfera excede o limite suportado pela casca externa, de forma que prevê casos em que a ruptura ocorre em pontos onde os poros não estão completamente cheios e também explosão da partícula, que causa formação de finos. O índice de fragmentação integral (Equação (18)) depende da energia na esfera interna como função do raio (E) e da energia suportada pela casca externa (E'). Da mesma forma, a fragmentação ocorre quando o índice integral de fragmentação, Γ_I , atinge um valor maior ou igual a 1.

$$\Gamma_I = \frac{E}{E'} = \frac{4\phi\pi \int_0^r r^2 P dr}{\frac{4}{3}(1 - \phi)\pi\lambda(R^3 - r^3)} \quad (18)$$

A fim de considerar ambos os casos, é utilizado o índice global de fragmentação (Equação (19)). Quando atinge o valor igual ou maior do que 1, ocorre a fragmentação através do mecanismo correspondente.

$$\Gamma_G = \max(\Gamma_D, \Gamma_I) \quad (19)$$

Um aspecto que deve ser considerado ao comparar as previsões do modelo com dados experimentais é que a fragmentação na casca externa no catalisador é característica do critério integral, enquanto a fragmentação no centro do catalisador é característica do critério diferencial. Portanto, quando ocorre fragmentação parcial, apenas o critério integral é observado, enquanto que a fragmentação total ocorre através de ambos critérios.

5.1.2 Mecanismo Cinético

O mecanismo cinético da polimerização é importante para o estudo da dinâmica de preenchimento dos poros. Na Tabela 1 são apresentadas reações e constantes cinéticas consideradas no modelo, típicas da polimerização de etileno utilizando um catalisador metalloceno.

Tabela 1. Mecanismo cinético[36]

Reação (elementar)	Constante Cinética
Inserção de Monômero	$S + M \rightarrow P_1$
Propagação	$P_r + M \rightarrow P_{r+1}$
Terminação por β -eliminação	$P_r \rightarrow D_r + S$
Terminação por Hidrogênio	$P_r + H \rightarrow D_r + S$
Desativação por Impurezas	$S + I \rightarrow S_d$
	$P_r + I \rightarrow D_r + S_d$

5.1.3 Balanço de Massa

O balanço de massa foi estabelecido no domínio unidimensional de 0 a R de uma partícula de catalisador em coordenadas esféricas. As equações de transporte dos reagentes a partir do meio reacional (*bulk*) através da partícula, considerando difusão dos reagentes no interior dos poros e advecção provocada pelo crescimento do polímero, serão apresentadas a seguir (Equações (20) a (23)).

$$\frac{\partial[X]}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_X r^2 \frac{\partial[X]}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} ([X]U) - R_X \quad (20)$$

$$(0 < r < R; 0 < t \leq \infty)$$

$$[X]|_{t=0} (0 < r < R) = 0 \quad (21)$$

$$\left. \frac{\partial[X]}{\partial r} \right|_{r=0} (0 \leq t \leq \infty) = 0 \quad (22)$$

$$D_X \frac{\partial [X]}{\partial r} \Big|_{r=R} (0 \leq t \leq \infty) = (k_L a)([X]_{bulk} - [X]_{r=R}) \quad (23)$$

onde $[X]$ é a concentração de reagente (monômero, M ; hidrogênio, H ; e impurezas, I), R é o raio do catalisador, X_{bulk} é a concentração do reagente no meio reacional, R_X é a taxa de reação, D_X é a difusividade do reagente, $k_L a$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa e U é a velocidade do meio.

As taxas de reação de monômero, hidrogênio e impurezas são dadas pelas Equações (24) a (26).

$$R_M = k_p[M][S] + k_p[M]\mu_o \quad (24)$$

$$R_H = k_{tH}[H]\mu_o \quad (25)$$

$$R_I = k_d[S][I] + k_d[I]\mu_o \quad (26)$$

A polimerização ocorre no interior dos poros, que estão cheios de fluido no início e, à medida que é formado, o polímero ocupa uma fração do espaço, impactando no valor do coeficiente de difusividade, calculado através da Equação (27).

$$D_x = \frac{\phi D_{ef}}{\tau} \quad (27)$$

onde D_{ef} é a difusividade efetiva, calculada como função da difusividade do reagente no solvente (D_{X-solv}) e no polímero (D_{X-pol}) pela Equação (28).

$$D_{ef} = (1 - f)D_{X-solv} + fD_{X-pol} \quad (28)$$

onde f é o fator de preenchimento dos poros (Equação (29)) e τ é a tortuosidade dos poros (Equação (30)).

$$f = \frac{V_{pol}}{V_{poro}} = \frac{\frac{V_{pol}}{m_{pol}}}{\frac{V_{poro}}{m_{pol}}} = \frac{\rho}{\rho_{pol}} \quad (29)$$

$$\tau = 1 - 0,49 \log(\phi) \quad (30)$$

D_{X-solv} é calculada pela correlação de Wilke-Chang [37] (Equação (31)).

$$D_{X-solv} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi M_{solv})^{0,5} T}{\eta_{solv} \nu_X^{0,6}} \quad (31)$$

onde M_{solv} é a massa molar do solvente, T é a temperatura (K) do meio reacional, η_{solv} é a viscosidade do solvente, ν_X é o volume molar do reagente X no ponto de ebulição, e φ é o fator de interação entre o solvente e o reagente X (para solventes não polares, seu valor é 1).

Tipicamente, o coeficiente de difusividade no polietileno úmido é cerca de 1000 vezes menor do que no solvente, desta forma, D_{X-pol} é calculado pela Equação (32). [38]

$$D_{X-pol} = 10^{-3} D_{X-solv} \quad (32)$$

A velocidade do meio reacional depende do crescimento volumétrico do polímero no interior do poro e seu valor de referência (U_o) corresponde ao calculado quando os poros estão vazios, conforme Equação (33).

$$U_o = \frac{M_M V_r R_M}{\rho_{pol} A} \quad (33)$$

onde M_M é a massa molar do monômero, V_r é o volume do meio reacional, R_M é a taxa de reação do monômero e A é a área transversal do poro, através da qual há fluxo de reagentes, calculada pela Equação (34).

$$A = \frac{r^3 2\phi\pi}{R \tau} \quad (34)$$

A velocidade do meio reacional (U) pode ser calculada através da Equação (35), considerando a diminuição do volume disponível para o fluxo de materiais à medida que o polímero é formado e preenche o poro. O aumento da velocidade no início do preenchimento do poro e sua diminuição ao longo do processo é representada pela expressão $(1+2f)(1-f)$.

$$U = U_o(1 + 2f)(1 - f) \quad (35)$$

O conceito de momentos de distribuição foi utilizado com o intuito de reduzir o sistema de equações correspondentes ao balanço de massa dos sítios ativos (S), sítios inativos (S_d) e cadeias de polímero em crescimento (P_r), uma vez que envolveria cadeias poliméricas com distribuição de tamanhos muito larga (P_r com raio entre 1 e infinito). As respectivas equações de momento de distribuição de ordem zero, balanços e condições iniciais para estes reagentes são apresentadas a seguir (Equações (36) a (42)).

$$\mu_o = \sum_{r=1}^{\infty} [P_r] \quad (36)$$

$$\frac{\partial \mu_o}{\partial t} = k_p[M][S] - k_{t\beta}\mu_o - k_{tH}[H]\mu_o - k_d[I]\mu_o \quad (37)$$

$$\mu_o|_{t=0}(0 \leq r \leq R_{cat}) = 0 \quad (38)$$

$$\frac{\partial [S]}{\partial t} = k_{t\beta}\mu_o + k_{tH}[H]\mu_o - k_p[S][M] - k_d[S][I] \quad (39)$$

$$\frac{\partial [S_d]}{\partial t} = k_d[S][I] + k_d[I]\mu_o \quad (40)$$

$$[S]|_{t=0}(0 \leq r \leq R_{cat}) = S_o \quad (41)$$

$$[S_d]|_{t=0}(0 \leq r \leq R_{cat}) = 0 \quad (42)$$

A distribuição de sítios ativos no catalisador no início da polimerização, S_o (Equação (43)), possui expressões para os casos de sítios ativos bem distribuídos e mal distribuídos

(Equações (44) a (46)), de acordo com os parâmetros a e b , e depende também da concentração de complexo organometálico no catalisador (F).

$$S_o = a \left(\frac{r}{R}\right)^{(3+br/R)} \frac{4\pi R^3 \rho_{cat} F}{3V_r} \quad (43)$$

Para sítios ativos bem distribuídos:

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = 0 \end{cases} \quad (44)$$

Para sítios ativos mal distribuídos, concentrados na superfície externa da partícula:

$$\begin{cases} a = 1 \\ b = 1 \end{cases} \quad (45)$$

Para sítios ativos mal distribuídos, concentrados no interior da partícula:

$$\begin{cases} a = 0,9 \\ b = -1,2 \end{cases} \quad (46)$$

Finalmente, a massa de polímero produzida através do tempo para determinada posição radial é calculada pela Equação (47).

$$\frac{\partial m_{pol}}{\partial t} = V_r M_M R_M \quad (47)$$

5.2 Implementação do modelo

O modelo adimensionalizado foi implementado no software EMSO pela sua disponibilidade, uma vez que se trata de um software livre. [39]

Para a implementação, foi feita a adimensionalização do modelo utilizando as Equações (48) a (52), apresentadas a seguir.

- Posição radial

$$z = \frac{r}{R} \quad (48)$$

- Módulo bulk

$$B = \frac{K}{P_{ref}} \quad (49)$$

- Pressão

$$W = \frac{P}{P_{ref}} \quad (50)$$

- Massa de polímero

$$G = \frac{m_{pol}}{m_{ref}} \quad (51)$$

- Concentração dos reagentes

$$[X]_a = \frac{[X]}{[X]_{bulk}} \quad (52)$$

O domínio espacial das equações que avaliam os efeitos do preenchimento dos poros pelo polímero em crescimento na fragmentação do catalisador foi discretizado utilizando diferenças finitas centrais de segunda ordem, Equação (53), com número de pontos de discretização ($Ndisc$) igual a 100.

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_i = \frac{Y(i+1) - Y(i-1)}{2 \left(\frac{1}{Ndisc} \right)} \quad (53)$$

onde Y é a variável considerada.

De modo a aumentar a estabilidade numérica, nas condições de contorno foram utilizadas diferenças finitas de segunda ordem *forward* (Equação (54)), em $r = 0$, e *backward* (Equação (55)), em $r = R$, garantindo maior precisão nesses pontos.

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_{r=0} = \frac{-Y(2) + 4Y(1) - 3Y(0)}{2 \left(\frac{1}{Ndisc} \right)} \quad (54)$$

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{3Y(R) - 4Y \left(R - \frac{R}{Ndisc} \right) + Y \left(R - \frac{2R}{Ndisc} \right)}{2 \left(\frac{1}{Ndisc} \right)} \quad (55)$$

A derivada segunda presente na Equação (20) foi calculada por diferenças finitas centrais, através das Equações (56) a (58).

$$\left. \frac{\partial}{\partial r} \left(D_X r^2 \frac{\partial [X]}{\partial r} \right) \right|_i = \frac{A_X(i) X(i+1) - (A_X(i) + B_X(i)) X(i) + B_X(i) X(i-1)}{\left(\frac{1}{Ndisc} \right)^2} \quad (56)$$

$$A_X(i) = \frac{D_X(i+1)(r(i+1))^2 + D_X(i)(r(i))^2}{2} \quad (57)$$

$$B_X(i) = \frac{D_X(i)(r(i))^2 + D_X(i-1)(r(i-1))^2}{2} \quad (58)$$

Os valores dos parâmetros \mathcal{G}_{cat} e R_{cat} foram obtidos a partir da caracterização dos catalisadores utilizados, através das análises de BET e medidas de tamanho de partícula por MEV, respectivamente. Temperatura, pressão de monômero e proporção de zircônio nos catalisadores correspondem aos valores utilizados experimentalmente na polimerização. Para os demais parâmetros, foram utilizados os mesmos valores utilizados por Fisch *et al.*[8] para um catalisador zirconoceno suportado em sílica amorfa, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do Modelo[8]

Parâmetro	Unidades	Valor
E_{coe}	J mol ⁻¹	8380
P_H	bar	0,01
$\Delta_{fus}H$	J mol ⁻¹	8000
ρ_a	kg m ⁻³	920
ρ_c	kg m ⁻³	999,5
$\rho_{inicial}$	kg m ⁻³	940
$\rho_{máx}$	kg m ⁻³	980
k_p	m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	0,67
k_{tH}	m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	0,001
k_d	m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	0,21
$k_{t\beta}$	s ⁻¹	0,57
V_r	m ³	0,001
M_M	kg mol ⁻¹	0,028
λ_o	Pa	1E9
m	-	1
ϕ_c	-	0,9
$\rho_{estrutura}$	kg m ⁻³	2,2

5.3 Análise de Sensibilidade

A fim de analisar a sensibilidade do modelo com relação aos parâmetros característicos dos catalisadores, foram criadas três variáveis, t_{ext} , t_{int} , correspondendo ao tempo em que inicia a fragmentação na camada externa e no centro do catalisador, respectivamente, e r_f , que representa a fração do raio fragmentada no tempo infinito. A sensibilidade destas variáveis foram avaliadas com relação aos parâmetros λ_o , ϕ_c , m , \mathcal{G}_{cat} , $\rho_{estrutura}$, R_{cat} , k_p , k_{tH} , k_d e $k_{t\beta}$ em duas situações: fragmentação completa ($\mathcal{G}_{cat} = 0,9E-3$ m³/g) e fragmentação parcial do catalisador ($\mathcal{G}_{cat} = 0,5E-3$ m³/g). A sensibilidade normalizada (Equação (59)) foi calculada numericamente, conforme Equação (60)[40], estabelecendo h igual a 5% do valor médio do parâmetro.

$$S_{ij}^* = \frac{\partial \hat{v}_i}{\partial \alpha_j} \left(\frac{\alpha_j}{\hat{v}_i} \right) \quad (59)$$

$$S_{ij}^* = \frac{v_i(\alpha_j + h) - v_i(\alpha_j - h)}{2h} \left(\frac{\alpha_j}{v_i} \right) \quad (60)$$

onde v_i é a variável e α_j é o parâmetro analisado.

6 Resultados e Discussão

Este capítulo apresentará os resultados experimentais da obtenção e caracterização dos catalisadores e polímeros, os resultados da implementação do modelo e das simulações de acordo com os parâmetros experimentais das polimerizações e serão feitas considerações sobre a aplicabilidade do modelo a partir dos dados experimentais.

6.1 Caracterização

A nomenclatura utilizada segue características do suporte e é apresentada na Tabela 3. Adicionalmente, é acrescentado o sufixo “C” para os materiais calcinados.

Tabela 3. Nomenclatura das amostras de catalisadores e polímeros utilizados

Material dos Suportes	Nomenclatura dos Catalisadores	Nomenclatura dos Polímeros
Sílica Grace Davison Sylopol 948	Cat_GD	Cat_GD_P
Sílica funcionalizada com 600 mg de MgF ₂	Cat_600MgF2	Cat_600MgF2_P
Sílica funcionalizada com 1000 mg de MgF ₂	Cat_1000MgF2	Cat_1000MgF2_P
Sílica funcionalizada com 2000 mg de MgF ₂ e HF	Cat_HF_2000MgF2	Cat_HF_2000MgF2_P

6.1.1 Catalisadores

Os suportes utilizados foram analisados quanto a sua área superficial e volume e formato de poros. Estas características influenciam no transporte de monômero no interior dos poros e na resistência mecânica do suporte. As isotermas de adsorção e dessorção são apresentadas na Figura 6.

Podemos observar a presença de histerese nas isotermas de todos os suportes, apresentando similaridade com o tipo IV(a) da classificação da IUPAC. Este tipo de isoterma é característica de materiais mesoporosos (diâmetro de poro de 20 a 500 Å).

O formato da histerese traz informações sobre a estrutura dos poros e o mecanismo de adsorção. As isotermas de Cat_GD e Cat_600MgF2, se assemelham mais com o tipo H1, típico de materiais mesoporosos, observado em sílicas. Essa semelhança entre os dois materiais pode ser atribuída ao fato de que Cat_600MgF2 sofre uma alteração mais discreta em relação às outras sílicas funcionalizadas, se aproximando mais do material sem modificação. O tipo H2(b) se apresenta mais adequado na representação de Cat_1000MgF2 e Cat_HF_2000MgF2. Este caso está associado a uma distribuição mais larga de tamanho de gargalo[30].

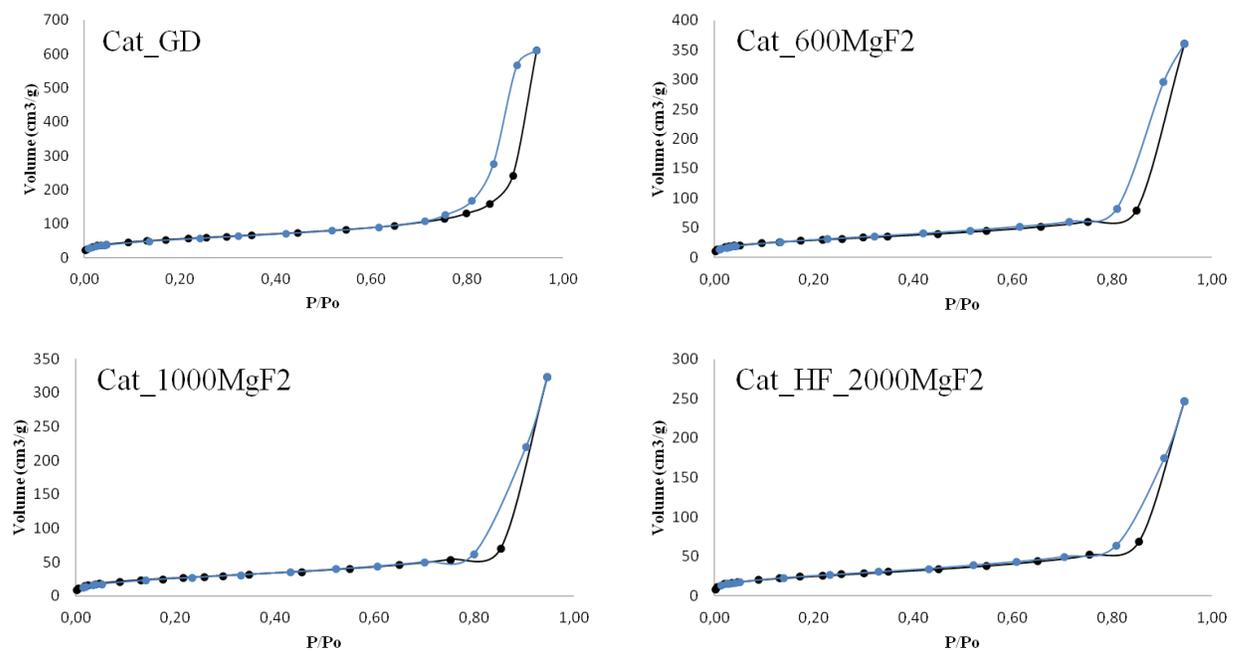


Figura 6. Isotermas de adsorção (●) e dessorção (●) dos suportes

Na Figura 7 podemos observar a distribuição de tamanho de poros dos suportes utilizados, que apresentam características típicas de materiais mesoporosos. No caso das sílicas funcionalizadas, foram observados poros com raio na faixa de 40 a 150 Å, e para Cat_GD, na faixa de 20 a 150 Å, com a presença de mesoporos de tamanho menor.

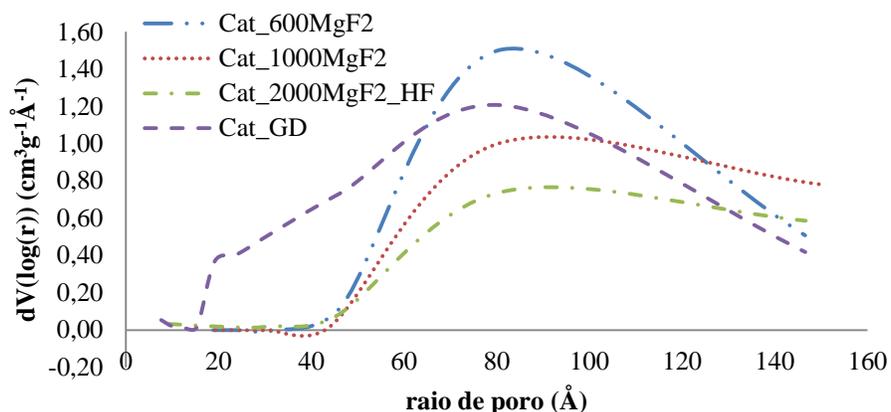


Figura 7. Distribuição de tamanho de poros dos suportes de catalisador pelo método BJH

O raio e o volume de poros dos suportes foram calculados pelo método BJH e a área específica, pelo método *Multi Point* BET. O erro da medida de volume de poros, que será utilizada no modelo, foi calculado a partir da análise de um padrão de alumina, de volume médio de poros $0,380 \text{ m}^2/\text{g}$ e desvio padrão de 3%. Observamos, na Tabela 4, que os raios de poros dos suportes funcionalizados não diferem significativamente entre si, mas são menores do que em Cat_GD. Os resultados de área específica e volume de poros indicam que ocorre inserção de flúor nos poros da sílica, uma vez que o aumento da sua concentração no preparo do suporte está associado à diminuição da área e do volume.

Tabela 4. Área específica, volume e raio de poro dos suportes de catalisador

Catalisador	Área BET (m^2/g)	Volume de poro BJH (cm^3/g)	Raio de Poro BJH (Å)
Cat_GD	199,4	$0,982 \pm 0,029$	90,49
Cat_600MgF2	103,8	$0,574 \pm 0,017$	81,45
Cat_1000MgF2	93,9	$0,508 \pm 0,015$	80,70
Cat_HF_2000MgF2	89,0	$0,380 \pm 0,011$	81,85

A fim de analisar a estabilidade térmica dos catalisadores, foi realizado TGA dos suportes, cujas curvas de perda de massa podem ser visualizadas na Figura 8. Podemos observar perda de massa abaixo de 100 °C para todos os suportes, o que pode ser atribuído, em parte, a umidade. Porém, a perda é mais expressiva nos suportes funcionalizados, sendo também observado evento em cerca de 350 °C.

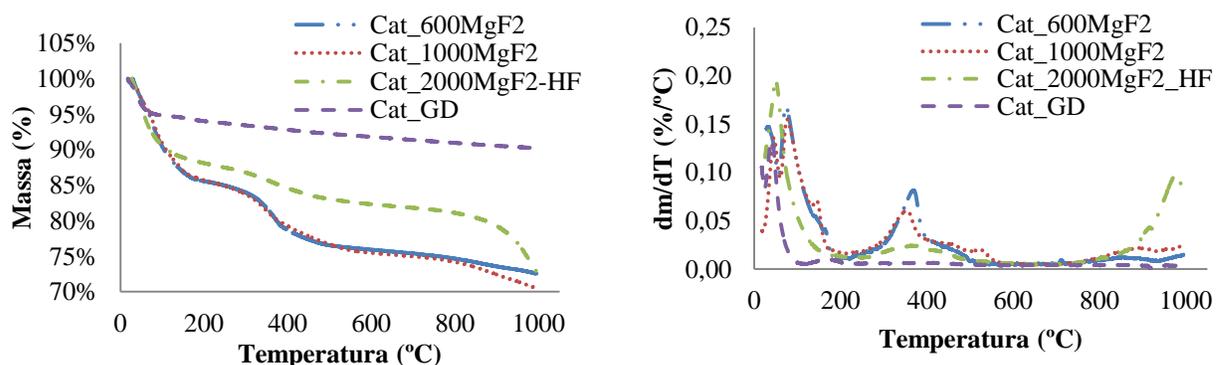


Figura 8. Curvas TGA e DTG dos catalisadores

A diferença no comportamento térmico dos suportes sintetizados pode ser atribuída à perda dos compostos fluorados e nitrosos. Para confirmar esta hipótese, foi realizado FTIR das amostras antes e após passar por calcinação a 600 °C. Conforme podemos observar na Figura 9, todos os espectros apresentaram banda em 1080 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , característicos de ligações entre silício e oxigênio. As sílicas sintetizadas apresentaram bandas em aproximadamente 900 a 800 cm^{-1} , que pode ser atribuída a ligações de silício e flúor[41], e em 1645 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , características de nitrito adsorvido com água[42].

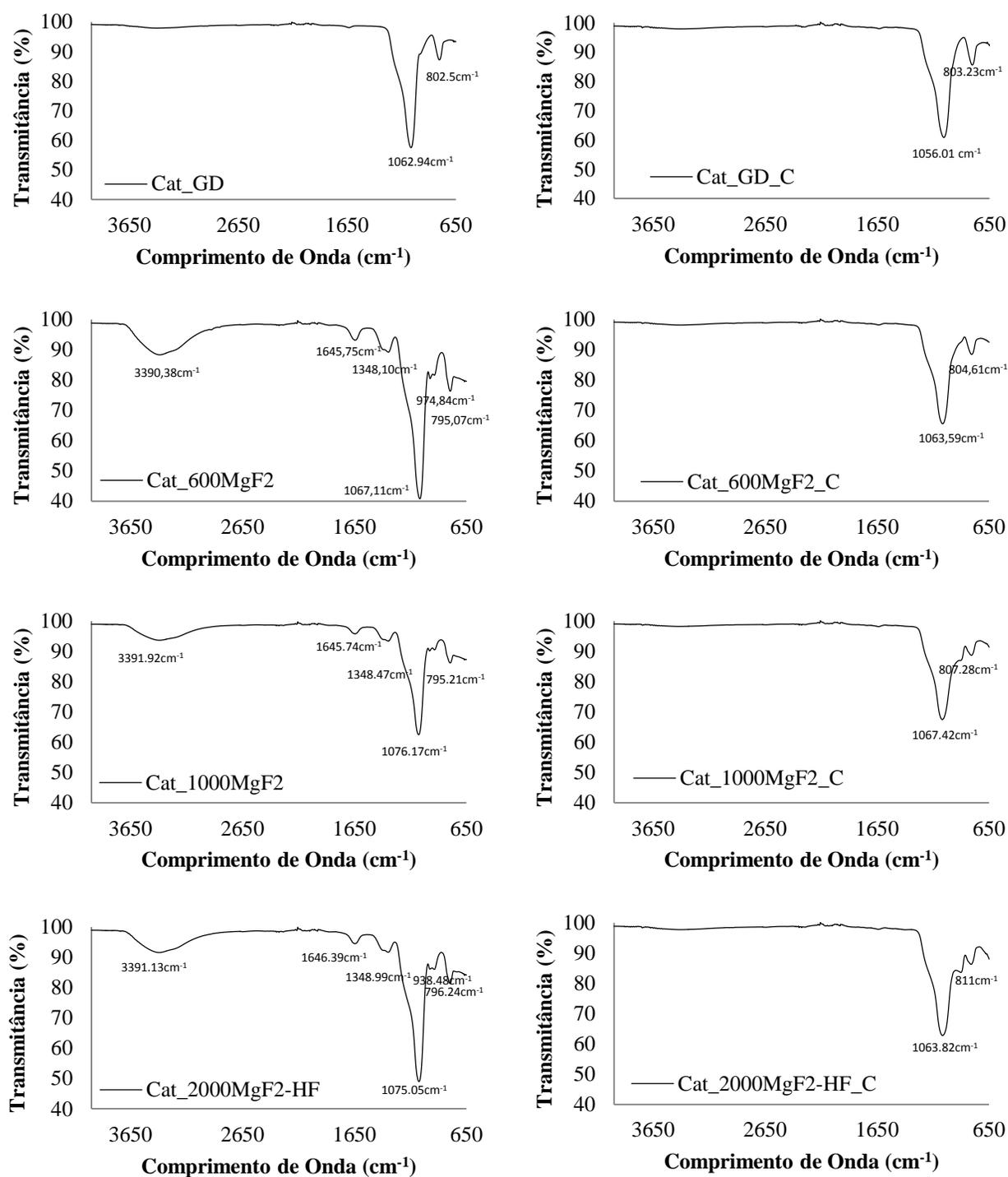


Figura 9. Espectros de infravermelho dos suportes antes e após calcinação

Após a calcinação, observamos o desaparecimento dos picos relativos ao flúor e ao nitrato, de modo que os espectros dos suportes funcionalizados se assemelham ao espectro do

suporte de sílica comercial. Isto evidencia que as perdas de massa observadas em temperaturas abaixo de 600 °C estão relacionadas a estes componentes.

A composição de superfície dos catalisadores foi investigada por EDS, de forma a confirmar a presença de óxido de silício nas imagens de MEV. O ponto em que foram realizadas as medidas e o espectro das amostras são apresentados na Figura 10. Podemos observar a presença de pico intenso de silício e de oxigênio em todos os suportes e picos correspondentes a flúor e magnésio naqueles funcionalizados.

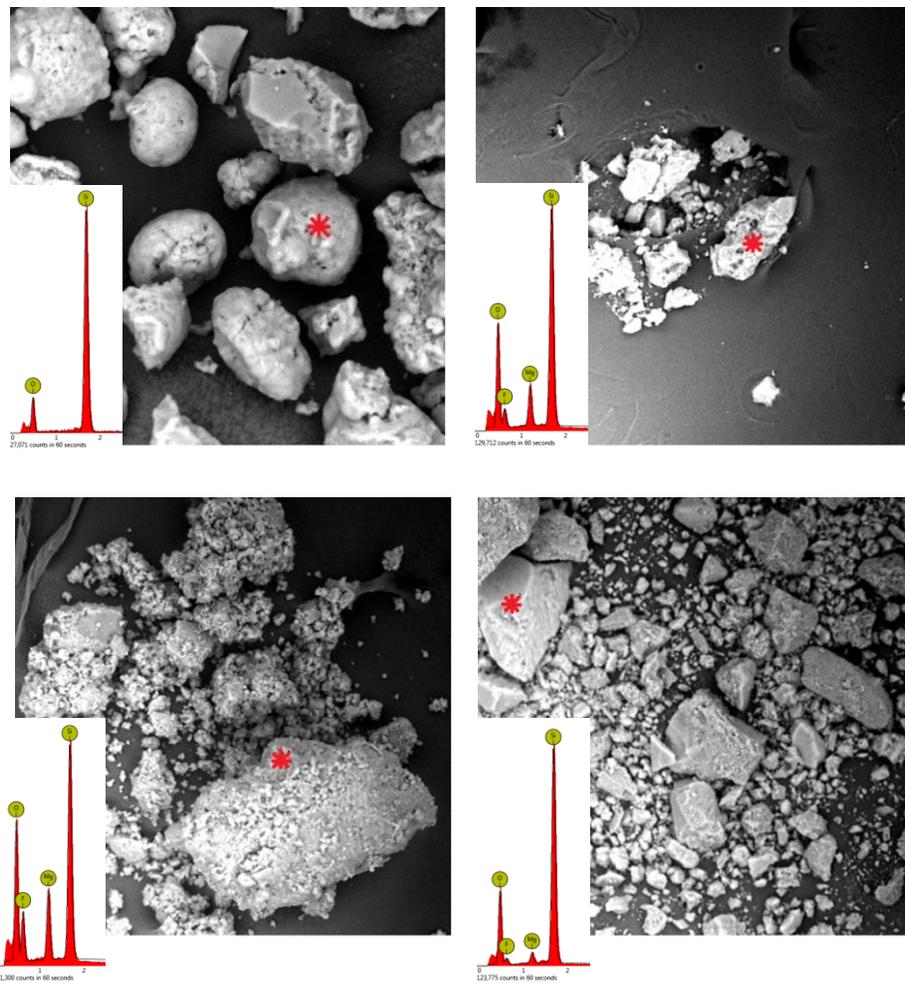


Figura 10. Ponto de medida e espectro de EDS dos suportes de catalisador a) Cat_GD; b) Cat_600MgF2; c) Cat_1000MgF2 e d) Cat_HF_2000MgF2

6.1.2 Produtos das reações

A fim de evidenciar a formação de polímero e medir seu grau de cristalinidade e temperatura de fusão foi realizado DSC. O pico utilizado nos cálculos foi do primeiro aquecimento, para avaliar a característica do polímero sob influência da polimerização. Na Tabela 5 podemos observar que a temperatura de fusão dos polímeros está próxima da temperatura de fusão do polietileno de alta densidade segundo a literatura, cerca de 135 °C[13]. Com exceção do polímero Cat_600MgF2_P, não houveram diferenças significativas nos valores de grau de cristalinidade.

Tabela 5. Grau de cristalinidade e temperatura de fusão dos polímeros

Polímero	Grau de Cristalinidade	Temperatura de Fusão (°C)
Cat_GD_P	57,3%	136,0
Cat_600MgF2_P	34,4%	137,8
Cat_1000MgF2_P	68,3%	136,5
Cat_HF_2000MgF2_P	63,3%	138,5

* $\Delta H_f = 293 \text{ J/g}$ [13]

Na determinação da temperatura de calcinação, com o intuito de eliminar o polímero e obter fragmentos de suporte, foram utilizadas as curvas de perda de massa dos polímeros, apresentadas na Figura 11. Podemos observar que ocorre perda de massa até 550 °C, atingindo um patamar a partir desta temperatura em todas as amostras. Portanto, foi escolhida temperatura de 600 °C para a calcinação dos polímeros, uma vez que até esta temperatura a sílica se mostrou estável de acordo com os resultados de TGA e FTIR discutidos na Seção 6.1.1. Com relação às características dos materiais, observa-se que Cat_600MgF2_P é menos estável e apresentou resíduo maior do que os outros 3 polímeros, que apresentaram curvas semelhantes de perda de massa. Este resultado indica menor atividade do catalisador durante a reação de polimerização e a possível presença de alumínio proveniente do cocatalisador como contaminante. Este tópico será abordado novamente quando forem discutidos os resultados de EDS das amostras.

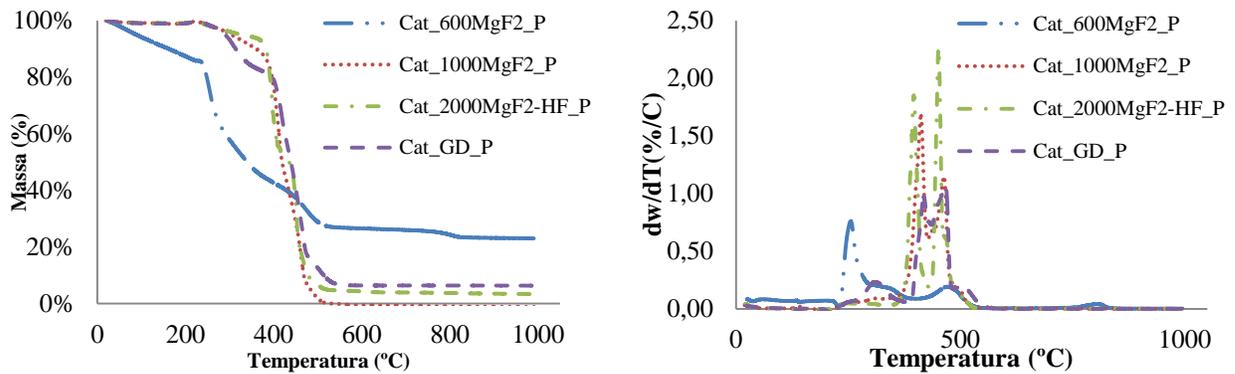


Figura 11. Curvas de TGA e DTG dos produtos das polymerizações.

Para o cálculo de tamanho dos fragmentos de catalisador na matriz polimérica, foi feita a calcinação dos polímeros a 600 °C. A fim de comprovar que a composição dos fragmentos é compatível com o catalisador, foi realizado EDS das amostras calcinadas, cujos resultados podemos observar na Figura 12.

Os resultados apresentaram picos referente a silício e oxigênio para todas as amostras, confirmando a presença de sílica. Porém, houveram picos pronunciados de alumínio, que pode ser atribuído ao cocatalisador utilizado, principalmente nas amostras Cat_600MgF2_PC e Cat_1000MgF2_PC.

Para confirmar que a presença de alumínio não influencia no tamanho das partículas, foi realizado mapeamento por EDS, conforme podemos observar na Figura 13, que apresenta o mapeamento do elemento silício. Podemos observar que o padrão de silício segue a forma da partícula, portanto, as imagens de MEV podem ser utilizadas para estimar o tamanho das partículas, com exceção do polímero Cat_600MgF2_PC, que apresenta apenas pequenos fragmentos de óxido de silício em uma matriz identificada como alumínio. Este resultado corrobora aqueles observados nas curvas de TGA e valores de grau de cristalinidade, que são afetados pela contaminação por alumínio. Neste caso, faremos uma estimativa do tamanho dos fragmentos a partir da imagem de mapeamento por EDS.

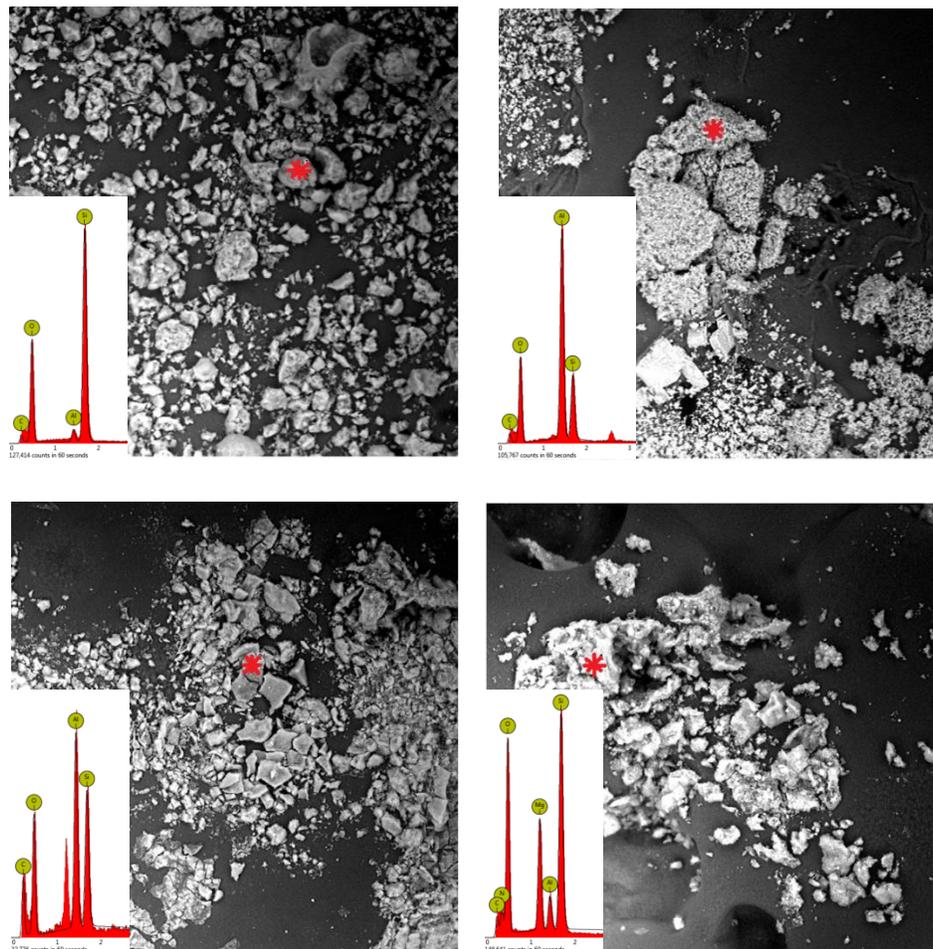


Figura 12. Ponto de medida e espectro de EDS dos produtos das reações calcinados a) Cat_GD_PC; b) Cat_600MgF2_PC; c) Cat_1000MgF2_PC e d) Cat_HF_2000MgF2_PC

A partir das imagens de MEV do catalisador e dos fragmentos após a polimerização, apresentadas na Figura 14 (com exceção de Cat_600MgF2_PC, que aparece com a imagem de mapeamento de EDS, conforme já exposto), é possível perceber visualmente a redução do tamanho médio das partículas e alteração no seu formato.

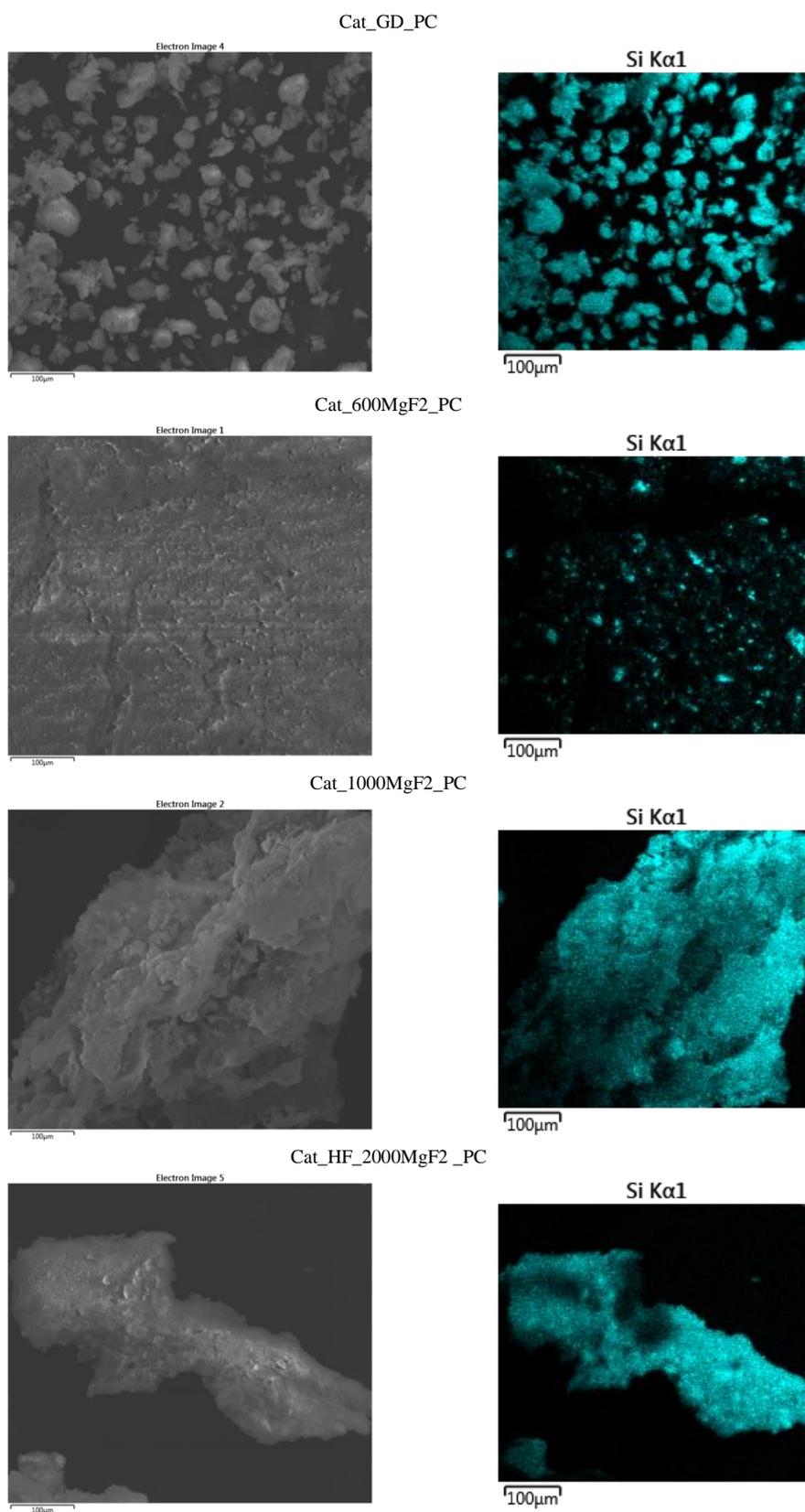


Figura 13. MEV (à esquerda) e mapeamento de silício por EDS (à direita) dos produtos das reações calcinados

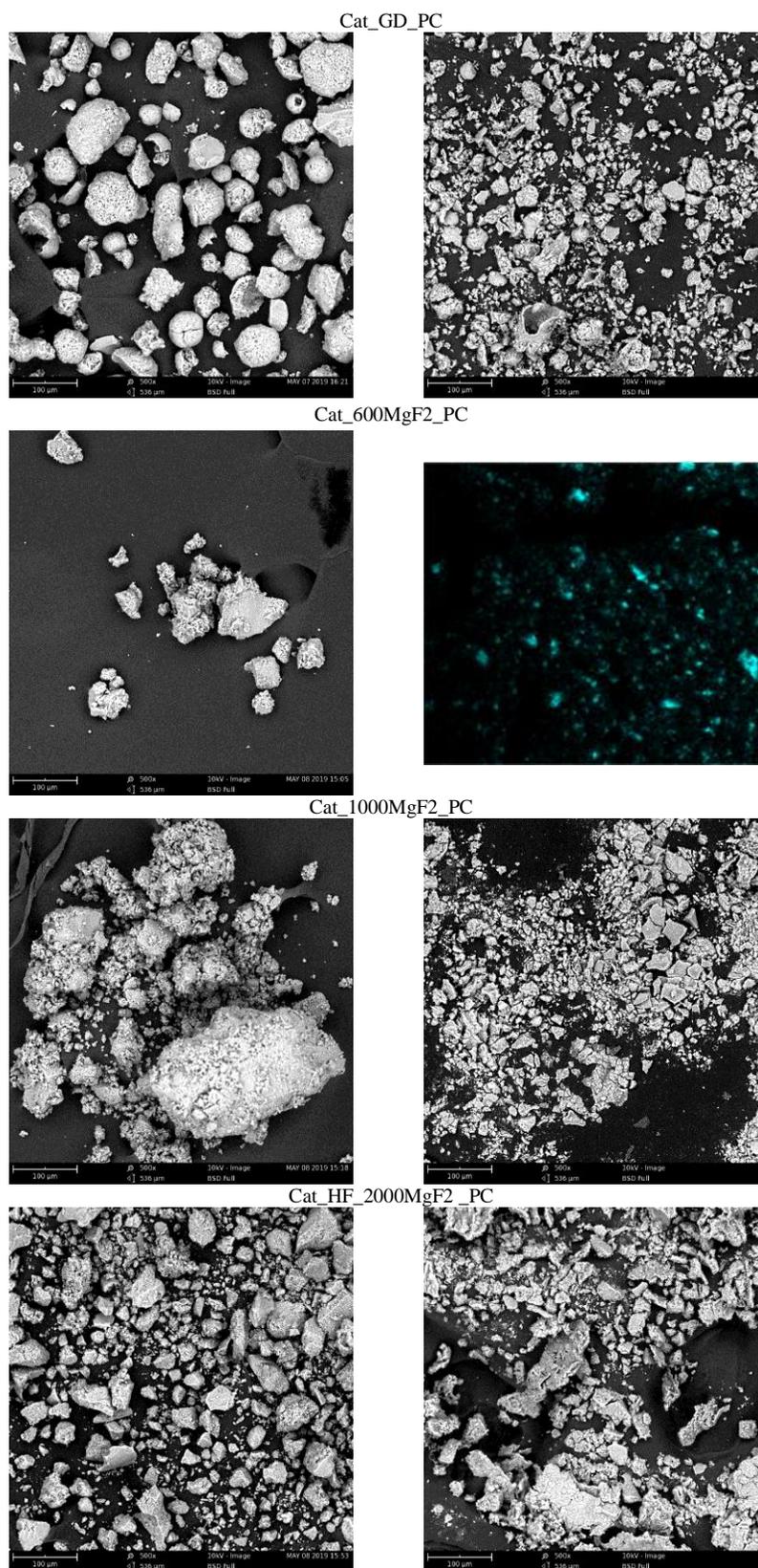


Figura 14. Imagens de MEV com aumento de 500x dos catalisadores (à esquerda) e produtos das reações calcinados (à direita).

A identificação das partículas no software ImageJ inclui a etapa de geração de imagem com o contorno das partículas, conforme exemplificado na Figura 15. O *software*, então, realiza as medidas de área de cada uma das figuras de partícula identificadas.

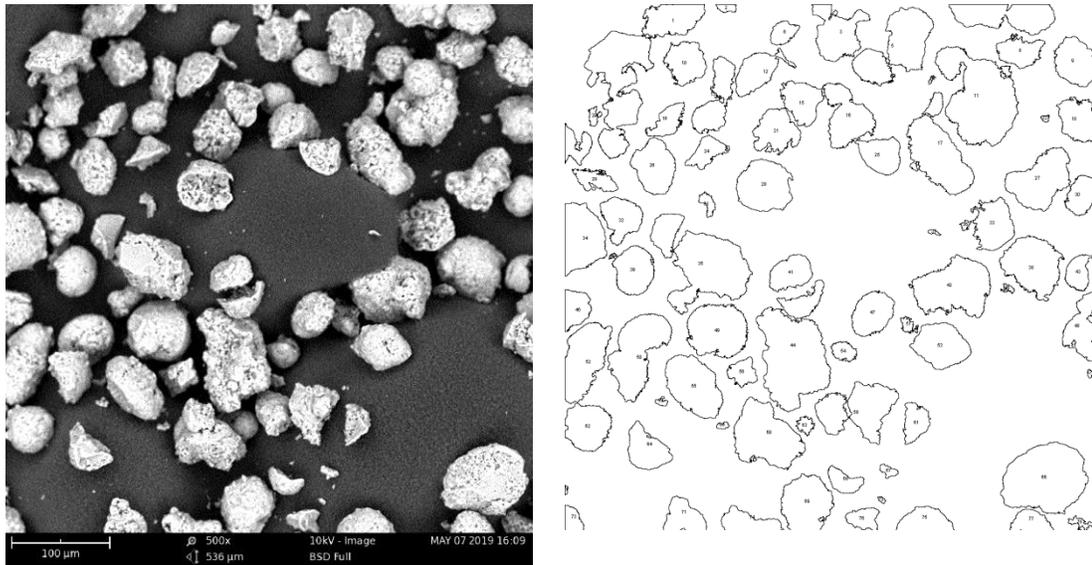


Figura 15. Exemplo de identificação das partículas pelo *software ImageJ*

A partir das medidas realizadas no *software ImageJ*, foram construídos histogramas de diâmetro da partícula no *Statistica*. Observa-se, na Figura 16, que os catalisadores apresentam valores de diâmetro dentro da faixa característica, 10-60 µm[43], porém com uma distribuição de tamanho de partícula larga. Em todos os casos, a distribuição log-normal (linha contínua no gráfico) foi a que melhor se ajustou aos histogramas obtidos.

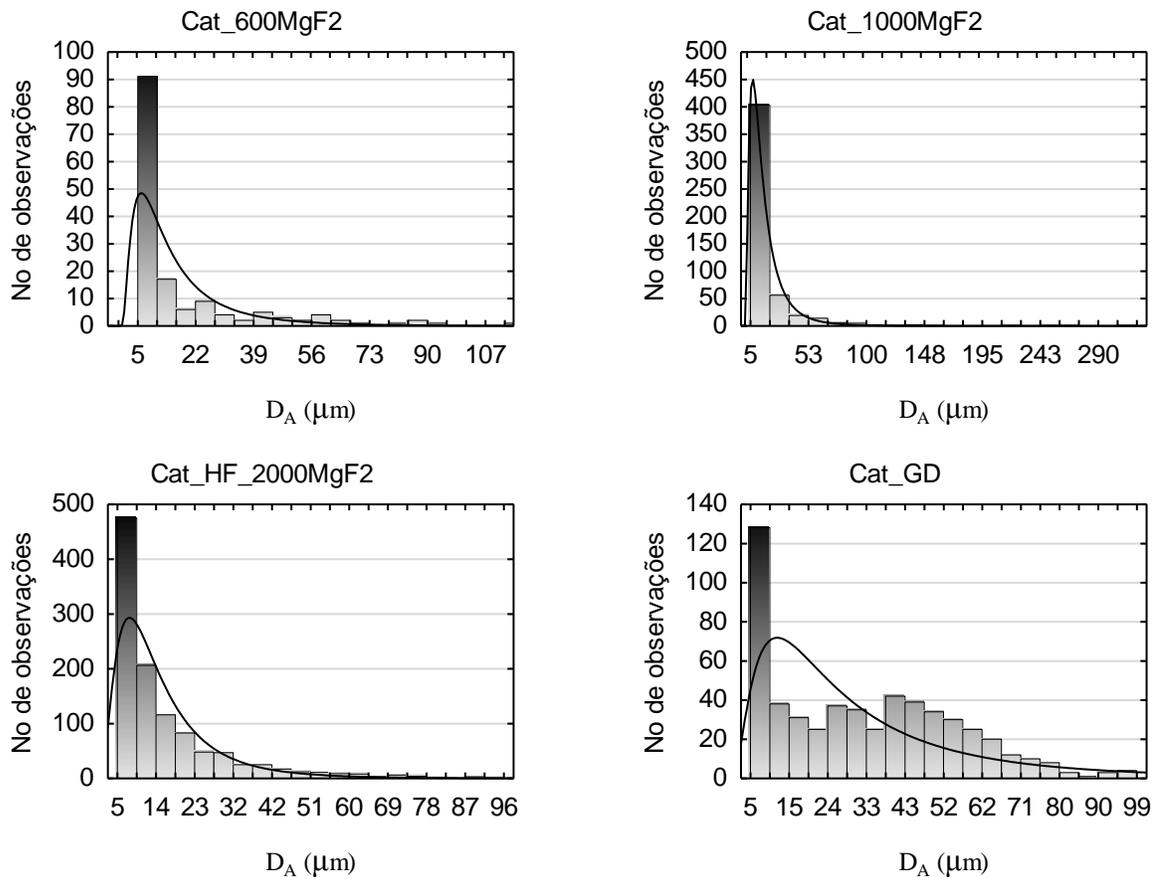


Figura 16. Histogramas de tamanho de partícula dos catalisadores

Foram construídos também histogramas de tamanho da partícula dos fragmentos de catalisador, conforme Figura 17. Ainda foi observada larga distribuição de tamanho dos fragmentos, do tipo log-normal, porém, mais concentrada em valores menores de raio, com média menor do que o equivalente antes da polimerização, indicando fragmentação.

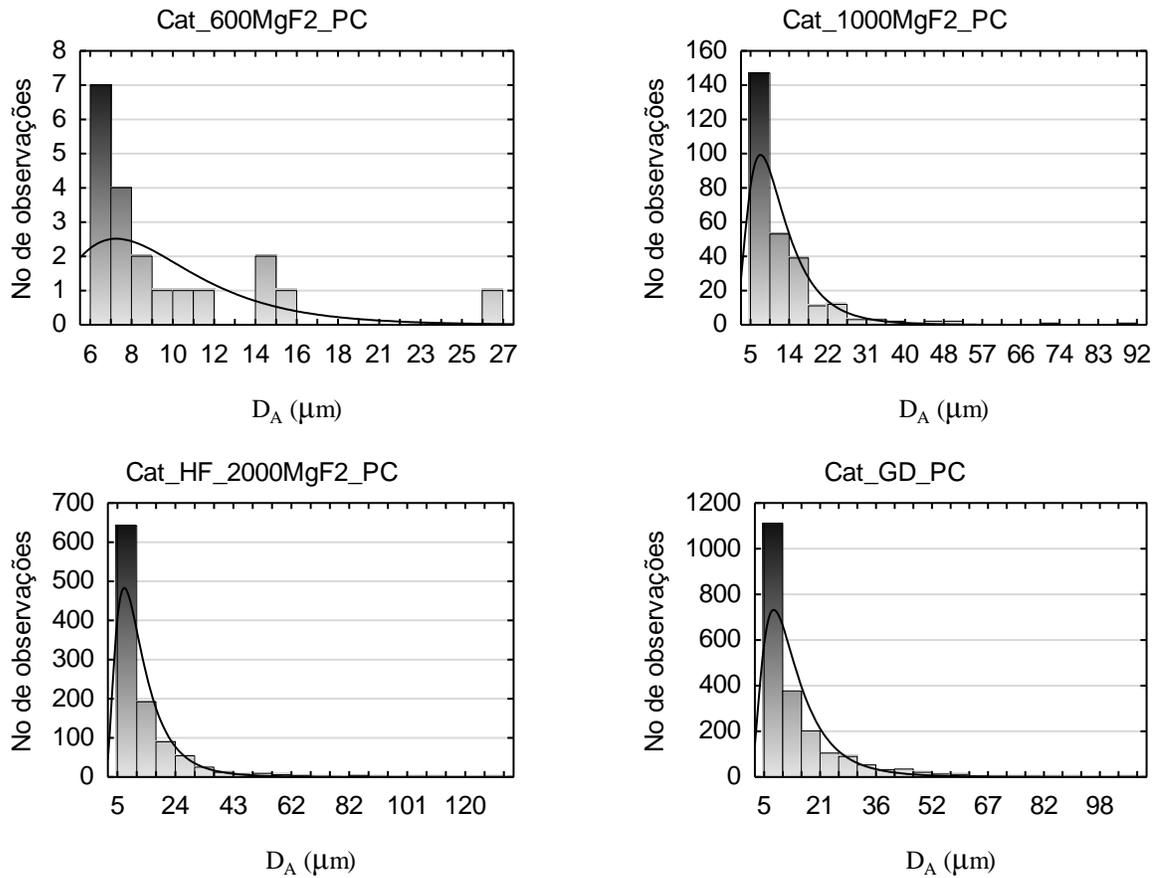


Figura 17. Histogramas de tamanho de partícula dos produtos de reação calcinados

Uma vez que a distribuição de diâmetro observada foi log-normal, é mais adequado considerar a média geométrica dos dados[44], apresentada na Tabela 6, para a comparação de tamanho entre os catalisadores e os fragmentos.

Tabela 6. Valores de diâmetro médio dos catalisadores e dos fragmentos.

Material	Número de Imagens de MEV	Número de Observações (N)	Média Geométrica \bar{D}_A (μm)
Cat_GD	6	550	24,2
Cat_600MgF2	4	151	11,96
Cat_1000MgF2	5	513	12,5
Cat_2000MgF2-HF	3	1100	12,6
Cat_GD_PC	5	2064	11,3
Cat_600MgF2_PC	1	20	9,44
Cat_1000MgF2_PC	1	277	10,0
Cat_HF_2000MgF2_PC	5	1050	10,8

A fim de verificar se os raios dos catalisadores antes e após a polimerização apresentaram valores estatisticamente diferentes, foi realizado o teste estatístico não paramétrico pareado de Wilcoxon, comparando suas médias, conforme Tabela 7.

Tabela 7. Comparação entre raio do catalisador e raio do polímero correspondente calcinado.

Suporte	p-valor
Cat_GD	0,000000
Cat_600MgF2	0,370262
Cat_1000MgF2	0,008064
Cat_HF_2000MgF2	0,000000

Com 99% de significância, podemos afirmar que a média dos raios dos catalisadores são estatisticamente diferentes e maiores do que o raio das partículas após a calcinação do produto da reação correspondente a cada um deles, com exceção de Cat_600MgF2. Neste caso, a amostra dos fragmentos (N=20) foi pequena em relação à amostra do catalisador (N=151), uma vez que foi necessário utilizar a imagem de EDS para a medida, prejudicando o resultado.

6.2 Análise de Sensibilidade

A sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros λ_o , ϕ_c , m , ϑ_{cat} , $\rho_{estrutura}$, R_{cat} , k_P , k_{iH} , k_d e $k_{i\beta}$, analisada para os casos de fragmentação total e parcial do catalisador, é apresentada na Tabela 8. Podemos observar que o volume de poros do catalisador (ϑ_{cat}) tem o maior impacto em ambas as aproximações, tanto no tempo em que se iniciam quanto no percentual de catalisador fragmentado.

Tabela 8. Sensibilidade do modelo em relação aos parâmetros característicos do catalisador e constantes cinéticas.

Parâmetros	Fragmentação Parcial $\vartheta_{cat}=0,5E-3 \text{ m}^3/\text{kg}$		Fragmentação Total $\vartheta_{cat}=0,9E-3 \text{ m}^3/\text{kg}$	
	r_f	t_{ext}	t_{ext}	t_{int}
ϑ_{cat}	1,111	0,998	0,977	0,964
R_{cat}	0	0	0	-0,013
λ_o	-0,556	0	0	0,013
ϕ_c	-1,111	0	0	0,038
m	0,559	0	0	0
$\rho_{estrutura}$	1,111	0	0	-0,038
k_P	0	-0,998	-1,005	-1,015
k_{tH}	0	0	0	0
k_d	0	0	0	0
$k_{t\beta}$	0	0	0	0,025

A sensibilidade do modelo em relação ao raio do catalisador aparece apenas no tempo de início da fragmentação no centro, porém, com valor baixo. Em relação ao grau de aleatoriedade dos poros (m), observamos apenas no percentual de raio fragmentado, ao ser atingido o critério integral. Os demais parâmetros (λ_o , ϕ_c e $\rho_{estrutura}$) apresentam valores mais expressivos em r_f , da mesma ordem de ϑ_{cat} , e mais baixos em t_{int} . Com relação às constantes cinéticas, k_{tH} e k_d não apresentaram influência nas variáveis analisadas e $k_{t\beta}$, apenas no tempo de início da fragmentação na camada externa da partícula, com valor baixo. A constante de propagação (k_P) apresentou resultados expressivos para o tempo de início da fragmentação, tanto no centro quando na superfície da partícula, para ambas as situações, porém não influenciou na fração fragmentada de raio.

6.3 Predições do modelo para os catalisadores utilizados

Para as predições do modelo, foram utilizados os parâmetros mencionados na Tabela 2 e volume de poro (ϑ_{cat}) e raio da partícula (R_{cat}) obtidos experimentalmente para cada um dos catalisadores empregados.

Os resultados obtidos de índice global de fragmentação para os catalisadores são apresentados na Figura 18. Podemos observar que para os catalisadores Cat_GD e Cat_600MgF2 é predita fragmentação total, ou seja, em todas as posições do raio, enquanto para os catalisadores

Cat_1000MgF2 e Cat_HF_2000MgF2 foi predita fragmentação parcial, apenas próximo a superfície externa.

De forma a diferenciar os critérios de fragmentação, foram construídos gráficos dos índices integral e diferencial de fragmentação (Figura 19). Podemos observar que nos casos em que houve fragmentação parcial, esta ocorreu ao atingir o critério integral, enquanto que a fragmentação total se deu quase por completo atingindo o critério diferencial, com exceção da superfície externa do catalisador, observado cerca de 16% do raio para o catalisador Cat_600MgF2 e 18% do raio para o catalisador Cat_GD.

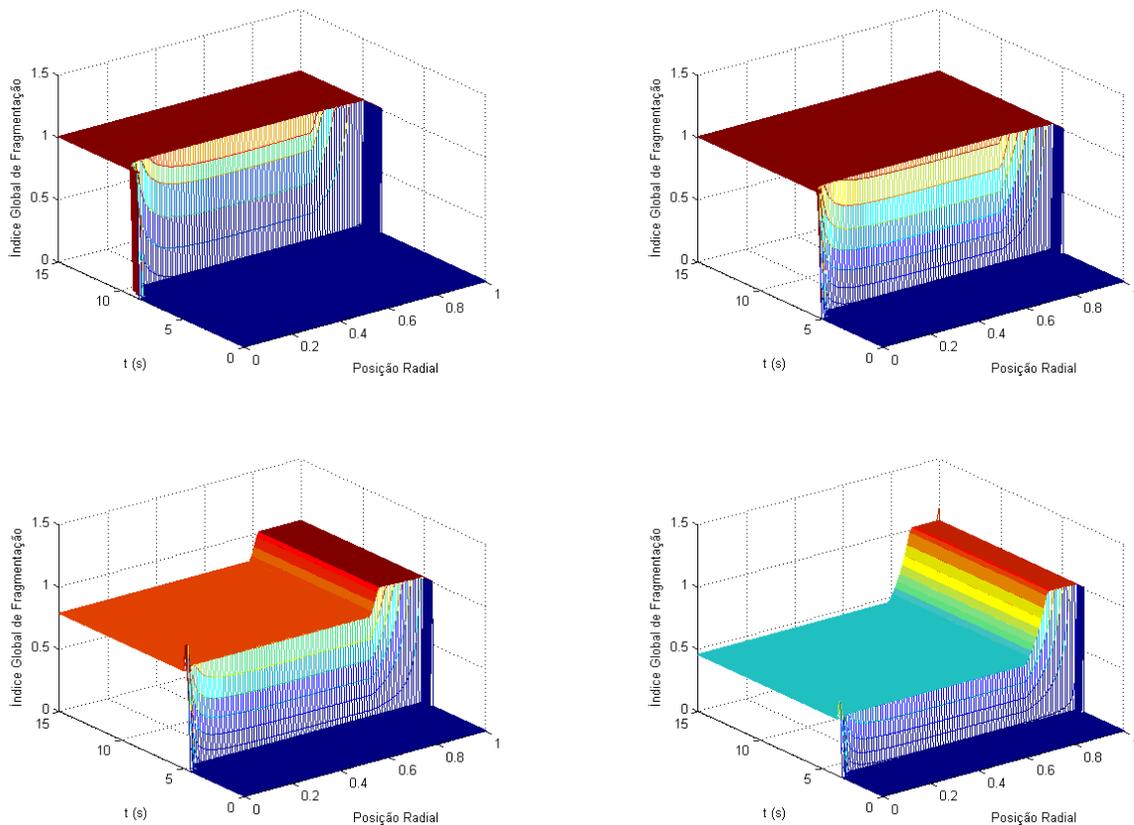


Figura 18. Índice global de fragmentação dos catalisadores a) Cat_GD; b) Cat_600MgF2; c) Cat_1000MgF2 e d) Cat_HF_2000MgF2

A influência do volume de poros, observada na análise de sensibilidade, pode ser observada nos resultados. Para os casos de fragmentação completa, esta ocorreu mais rapidamente para o suporte com volume de poros menor (Cat_600MgF2), pois nesta situação o tempo de preenchimento dos poros é menor, e para fragmentação parcial, o aumento no valor de

ϑ_{cat} ocasionou aumento no percentual de raio fragmentado e no valor do índice diferencial, que atingiu um valor mais próximo de 1 em Cat_1000MgF2.

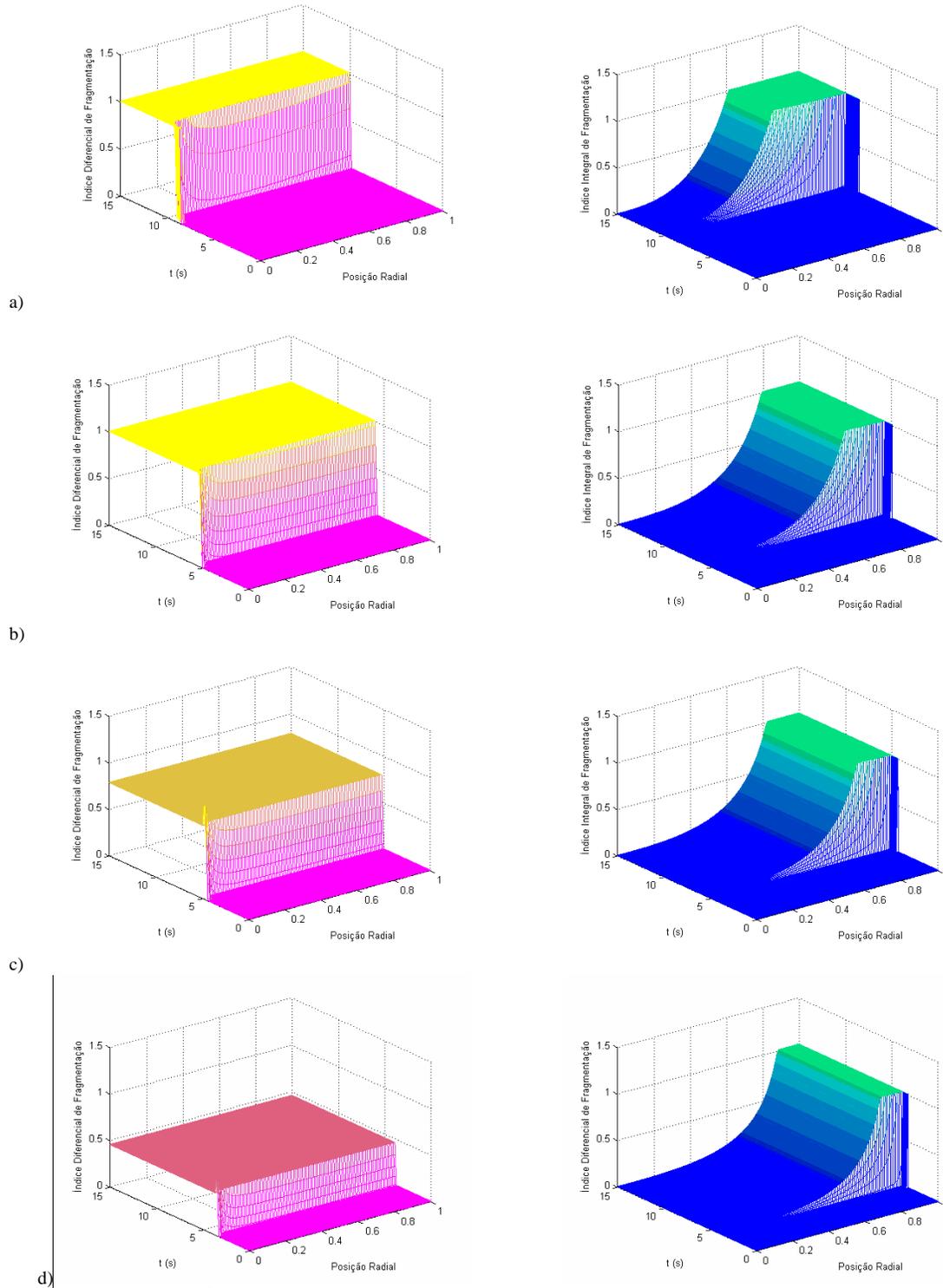


Figura 19. Índice integral de fragmentação (à esq.), índice diferencial de fragmentação (à dir.) dos catalisadores a) Cat_GD; b) Cat_600MgF2; c) Cat_1000MgF2 e d) Cat_HF_2000MgF2

Quando a fragmentação ocorre parcialmente, com o índice integral atingindo o valor igual a 1, esta é observada próxima à superfície externa do catalisador, mantendo a integridade do centro. Desta forma, é esperado que a média de tamanho dos fragmentos seja próxima ao valor observado para o catalisador antes da polimerização, com a possibilidade de surgimento de cauda à esquerda da distribuição de tamanho, representando as partículas de finos, também características do critério integral de fragmentação. Analogamente, quando ocorre fragmentação total, é esperado que os fragmentos apresentem formatos mais irregulares e tamanho médio menor do que o catalisador antes da polimerização, uma vez que a fragmentação ocorre em todas as posições radiais.

Nas Figuras Figura 20 a Figura 23, para facilidade de discussão, se apresentam lado a lado os valores preditos dos índices de fragmentação integral e diferencial e as imagens dos fragmentos de catalisador após a calcinação. Visualmente podemos perceber diferença de formato entre aqueles fragmentos teoricamente provenientes da fragmentação total e parcial, os primeiros aparecendo mais irregulares e os demais como placas de tamanho maior, mais semelhantes ao catalisador antes da polimerização.

O modelo predisse fragmentação total para o catalisador Cat_GD (Figura 20), sendo que da posição $r=R_{cat}$ até $r=0,82*R_{cat}$ o critério integral foi atingindo primeiramente, a partir dos 8,46 s, iniciando na superfície externa e se propagando para o interior da partícula. No centro da partícula, ao atingir o critério diferencial, a fragmentação iniciou em 8,58 s e ocorreu sequencialmente até $r=0,11*R_{cat}$, até a ruptura simultânea das demais posições em 10,04 s, de forma análoga ao mecanismo *Continuous Bisection* de fragmentação. Deste modo, é esperado que os fragmentos apresentem formato irregular e tamanho menor do que o catalisador original, porém, sem a formação expressiva de finos, característica da fragmentação ao satisfazer o critério integral. Este resultado é confirmado pela comparação das imagens de MEV do catalisador antes e após a polimerização, uma vez que Cat_GD foi o catalisador com partículas mais esferoidais, visualmente, entre os estudados, e seus fragmentos não tem forma definida.

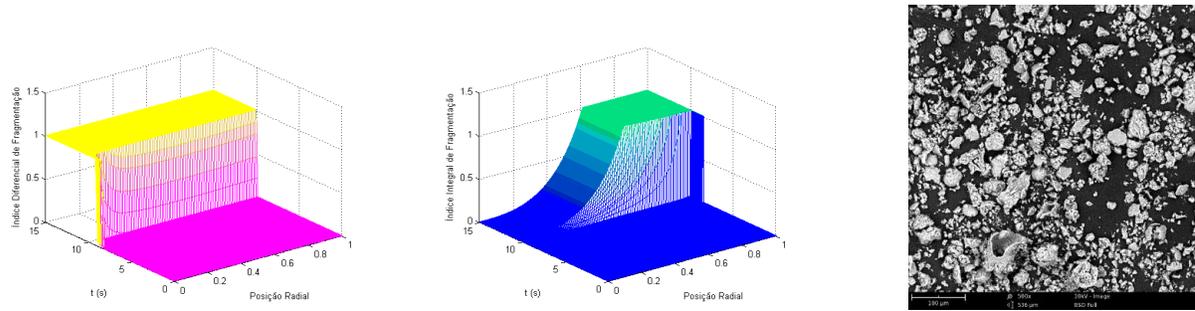


Figura 20. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_GD_PC

De acordo com as predições do modelo, Cat_600MgF2 (Figura 21) sofre fragmentação total, iniciando em 4,98 s na superfície atingindo o critério integral e em 5,16 s no centro atingindo o critério diferencial. De maneira análoga à Cat_GD, a fragmentação até a posição $r=0,12 \cdot R$ ocorreu de forma sucessiva pelo critério diferencial e de $r=0,12 \cdot R$ a $r=0,80R$ houve fragmentação simultânea em todas as posições em 6,04 s. Pelo critério integral, 20% do raio fragmentou, próximo à superfície externa. Deste modo, seriam esperados fragmentos menores e mais irregulares do que o catalisadores antes da polimerização. O resultado de mapeamento de EDS mostra pequenos fragmentos de catalisador, sem formato definido, conforme esperado, porém, não é possível concluir com segurança a respeito deste catalisador, devido à alta contaminação por alumínio após a polimerização.

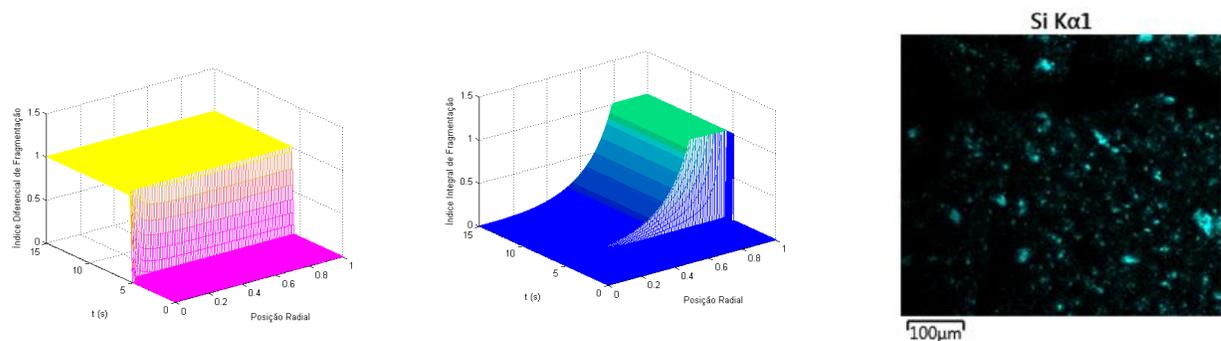


Figura 21. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_600MgF2_PC

Cat_1000MgF2 (Figura 22), por sua vez, apresentou menor volume de poros, desta forma, a fragmentação iniciou em um tempo menor na superfície (4,38 s). Em 5,32 s o processo

de fragmentação encerrou-se, com apenas 18% do raio do catalisador fragmentado, através do critério integral. A fragmentação através do critério diferencial não ocorreu, uma vez que o índice diferencial de fragmentação atingiu um patamar no valor 0,78. Desta forma, os fragmentos devem apresentar formato semelhante ao catalisador original, porém com raio 18% menor e com possibilidade de presença de finos ou distribuição bimodal de tamanhos, considerando uma fração dos fragmentos com raio médio comparável ao catalisador antes da polimerização e outra fração, menos expressiva, com raio médio muito menor, representando os finos. A partir das imagens de MEV, confirmamos a semelhança de formato entre catalisador e fragmentos, com a diferença de tamanho e superfície mais lisa nos fragmentos, sem partículas aderidas, observadas no catalisador antes da polimerização.

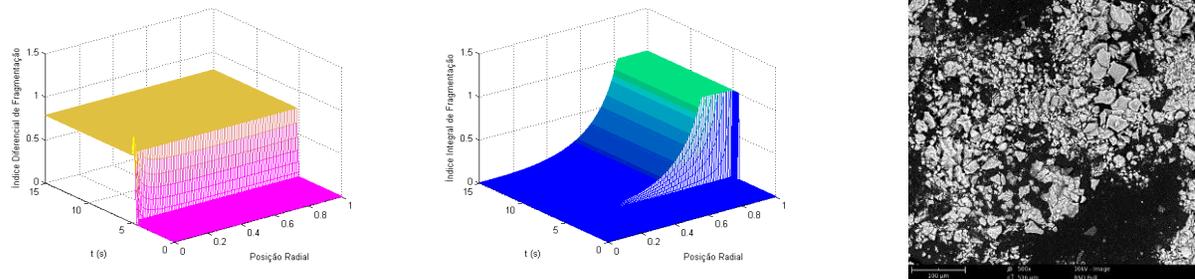


Figura 22. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador Cat_1000MgF2_PC

O catalisador Cat_HF_2000MgF2 (Figura 23) apresentou resultados semelhantes a Cat_1000MgF2, porém, como seu volume de poros era ainda menor, a fragmentação ocorreu mais rapidamente, a partir de 3,3 s, e em uma fração menor do raio (12%). A fragmentação através do critério diferencial não ocorreu, atingindo um patamar no valor 0,45. Desta forma, o resultado das predições do modelo indica fragmentos semelhantes ao catalisador original, com menor fração do raio fragmentada, ao atingir-se o critério integral. Isto foi confirmado nas imagens de MEV, uma vez que, dentre os catalisadores empregados, este foi aquele cujas imagens de MEV dos fragmentos ficaram mais semelhantes às imagens do catalisador original, apresentando algumas partículas de volume irregular e outras no formato de "cascas" antes e após a polimerização. Ambos Cat_HF_2000MgF2 e Cat_1000MgF2 se assemelham ao mecanismo *Shrinking Core* de fragmentação.

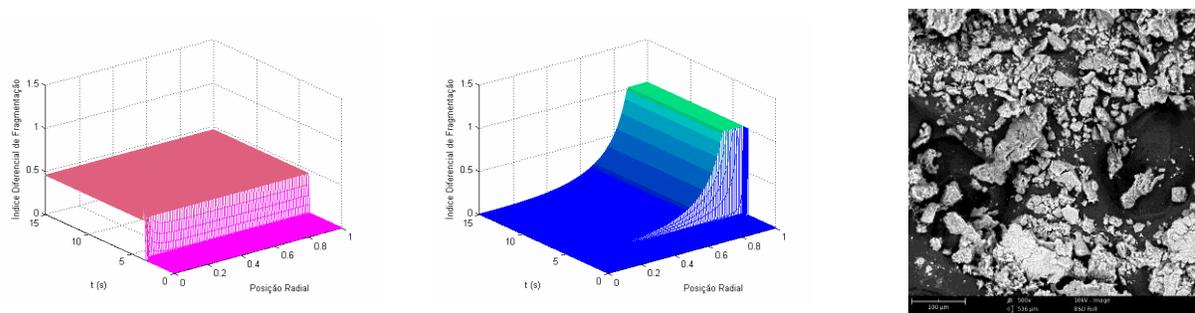


Figura 23. Imagens de MEV dos fragmentos de catalisador (à dir.) e gráficos relativos aos índices integral (centro) e diferencial (à esq.) de fragmentação do catalisador **Cat_HF_2000MgF2_PC**

Na Tabela 9 comparamos os valores de raio não fragmentado ($1-r_f$) e a proporção entre os raios do catalisador e dos fragmentos. Podemos observar que a fração não fragmentada predita pelo modelo apresentou boa concordância com os resultados da proporção $R_{\text{fragmentos}}/R_{\text{cat}}$ observada nas medidas provenientes das imagens de MEV dos catalisadores parcialmente fragmentados. Para **Cat_GD**, totalmente fragmentado, foi observada proporção de cerca de 50% entre fragmentos e catalisador, ou seja, consideravelmente menor do que os catalisadores parcialmente fragmentados, porém, sem caracterizar a formação de finos, conforme predito pelo modelo. No caso de **Cat_600MgF2**, o resultado foi inconclusivo e, somado aos resultados experimentais insatisfatórios apresentados, não pode ser considerado.

Tabela 9. Fração não fragmentada predita pelo modelo e proporção entre raio do catalisador e raio dos fragmentos obtida por MEV

Suporte	Fração não fragmentada Modelo	$R_{\text{fragmentos}}/R_{\text{cat}}$ MEV
Cat_GD	0	0,467
Cat_600MgF2	0	0,789
Cat_1000MgF2	0,82	0,800
Cat_HF_2000MgF2	0,88	0,857

Com relação à geração de finos, sua formação está relacionada com a aproximação integral da fragmentação, que aparece em todos os catalisadores na mesma faixa da camada externa, entre 12 e 20% do raio, e seria observada nos histogramas de tamanho de partículas com a formação de cauda à esquerda da curva, o que não foi constatado. Desta forma, podemos

concluir que sua presença não foi expressiva em nenhum dos casos e pode ter havido dificuldades na sua detecção no microscópio.

Através do exposto neste capítulo, podemos concluir que as predições do modelo mostraram boa adequação aos dados experimentais, tanto em inferências sobre o formato dos fragmentos quanto à variação de tamanho em relação ao catalisador utilizado. A exceção foi para os dados provenientes do catalisador Cat_600MgF2, para o qual foram encontrados indícios de contaminação por alumínio durante a polimerização.

7 Conclusões

A calcinação dos produtos de polimerização foi uma alternativa eficiente no estudo de fragmentos de catalisador, pois foi possível eliminar o polímero produzido, expondo os fragmentos para posterior análise, sem comprometer a estrutura do material empregado como suporte.

Três dos quatro catalisadores empregados produziram satisfatoriamente polímeros com propriedades (grau de cristalinidade e temperatura de fusão) compatíveis com polietileno e seus fragmentos após a polimerização puderam ser analisados quanto a distribuição de tamanho por MEV. Para estes catalisadores, o diâmetro médio de partícula de catalisador antes e após a polimerização apresentou variação estatisticamente significativa.

A partir da análise de sensibilidade do modelo, foi possível verificar que este é sensível a propriedades do catalisador (λ_o , φ_c , m , θ_{cat} , $\rho_{estrutura}$ e R_{cat}), principalmente ao volume de poros. Como este parâmetro foi diferente entre os catalisadores empregados, a utilização de suportes funcionalizados nos catalisadores se mostrou efetiva no estudo experimental da aplicabilidade do modelo. Com relação às constantes cinéticas (k_P , k_{tH} , k_d e $k_{t\beta}$), o tempo em que se inicia a fragmentação no centro e na superfície externa da partícula se apresentou consideravelmente sensível apenas à constante de propagação, contudo, a variável r_f , posteriormente comparada com os dados experimentais, não apresentou sensibilidade às constantes cinéticas.

Nas predições do modelo, foi possível observar variações na proporção fragmentada do raio do catalisador e no tempo em que a fragmentação ocorreu. Conforme observado na análise de sensibilidade, catalisadores com maior volume de poros tiveram maior porção fragmentada, embora fragmentem mais lentamente.

A predição de proporção fragmentada do raio de catalisador apresentou boa concordância com os valores medidos de razão entre raio de fragmentos por raio do catalisador antes da polimerização para três dos quatro catalisadores utilizados. Através da análise do mecanismo de fragmentação predito pelo modelo, foi possível inferir sobre o formato esperado para os fragmentos, que foi confirmado pelas imagens obtidas de MEV. Os valores de percentual

não fragmentado de raio preditos pelo modelo (82% e 88%) para os catalisadores suportados em sílica funcionalizada foram condizentes com os valores observados experimentalmente (80,0% e 85,7%). No caso do catalisador suportado em sílica comercial foi predita pelo modelo a fragmentação total do catalisador e, experimentalmente, a proporção de tamanho entre raio de partículas antes e após a polimerização foi consideravelmente menor do que os demais (46,7%).

Com relação à formação de finos, segundo as predições do modelo, representa menos de 20% do raio de catalisador e não foi observada experimentalmente.

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se citar: a) o estudo de catalisadores com diferentes cinéticas de reação, bem como Ziegler-Natta, e catalisadores preparados por técnicas de imobilização no suporte que permitam a avaliação da influência da distribuição de sítios ativos; b) utilização de técnicas de obtenção de imagens em 3D, para avaliar a distribuição dos fragmentos na matriz polimérica; c) obter dados experimentais em diferentes condições de polimerização, variando temperatura, pressão e/ou monômero; d) utilizar aparatos que permitam monitorar o tempo em que ocorre a fragmentação.

8 Referências

- [1] CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of polymer science and technology**. [S.l.]: [s.n.], v. 1, 1989.
- [2] FISCH, A. G. et al. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 646-657, 2011.
- [3] HOFF, R. E. **Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts**. [S.l.]: Wiley, 2018. ISBN 9781119242154.
- [4] ALIZADEH, A.; MCKENNA, T. F. L. Particle Growth during the Polymerization of Olefins on Supported Catalysts. Part 2: Current Experimental Understanding and Modeling Progresses on Particle Fragmentation, Growth, and Morphology Development. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 12, p. 1-24, 2018.
- [5] CONNER, C. et al. Use of X-ray Microscopy and Synchrotron Microtomography To Characterize Polyethylene Polymerization Particles. **Macromolecules**, v. 23, p. 4742-4747, 1990.
- [6] DWIVEDI, S.; TANIKE, T.; TERANO, M. Understanding the Chemical and Physical Transformations of a Ziegler-Natta Catalyst at the Initial Stage of Polymerization Kinetics: The Key Role of Alkylaluminum in the Catalyst Activation Process. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 215, n. 18, p. 1698-1706, 1 set. 2014. ISSN 10.1002/macp.201400124.
- [7] EMAMI, M.; PARVAZINIA, M.; ABEDINI, H. Gas-phase polymerization of propylene at low reaction rates: a precise look at catalyst fragmentation. **Iranian Polymer Journal (English Edition)**, v. 26, n. 11, p. 871-883, 1 nov. 2017. ISSN 10.1007/s13726-017-0573-6.
- [8] FISCH, A. G. et al. Heterogeneous Catalysts for Olefin Polymerization: Mathematical Model for Catalyst Particle Fragmentation. **Industrial and Engineering Chemistry**

-
- Research**, v. 54, n. 48, p. 11997-12010, 17 nov. 2015. ISSN 10.1021/acs.iecr.5b03740.
- [9] GROF, Z. et al. Modeling of Morphogenesis of Polyolefin Particles: Catalyst Fragmentation. **AIChE Journal**, 2003.
- [10] HORÁČKOVÁ, B.; GROF, Z.; KOSEK, J. Dynamics of fragmentation of catalyst carriers in catalytic polymerization of olefins. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 18-20, p. 5264-5270, set. 2007. ISSN 10.1016/j.ces.2007.03.022.
- [11] KITILSEN, P.; SVENDSEN, H. F.; MCKENNA, T. F. Viscoelastic model for particle fragmentation in olefin polymerization. **AIChE Journal**, v. 49, n. 6, p. 1495-1507, 1 jun. 2003. ISSN 10.1002/aic.690490613.
- [12] MEYER, T.; KEURENTJES, J. **Handbook of Polymer Reaction Engineering**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2005. 387 p. ISBN 3527296026.
- [13] SPALDING, M. A.; CHATTERJEE, A. M. **Handbook of Industrial Polyethylene and Technology**. [S.l.]: Wiley Scrivener Publishing, 2017.
- [14] SALDÍVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. **Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing**. [S.l.]: [s.n.]. ISBN 9780470630327.
- [15] SEVERN, J. R. et al. "Bound but not gagged" - Immobilizing single-site α -olefin polymerization catalysts. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 11, p. 4073-4147, nov. 2005. ISSN 10.1021/cr040670d.
- [16] LEE, S. Y.; CHOI, K. Y. Kinetics and Growth of Polyethylene Nanofibrils over Metallocene Catalyst Supported on Flat Silica and Spherical Nano-Silica Particles. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 8, n. 11, p. 755-765, 1 nov. 2014. ISSN 10.1002/mren.201400018.
- [17] ULLMANN, M. A.; BERNARDES, A. A.; DOS SANTOS, J. H. Z. Silica-supported metallocene catalyst poisoning: The effect of surface modification on the efficiency of the catalytic system. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.

- 565, p. 36-46, 20 mar. 2019. ISSN 10.1016/j.colsurfa.2018.12.039.
- [18] MCKENNA, T. F. L. et al. Catalytic olefin polymerisation at short times: Studies using specially adapted reactors. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 91, n. 4, p. 669-686, abr. 2013. ISSN 10.1002/cjce.21684.
- [19] SEDA, L. et al. Transport and reaction characteristics of reconstructed polyolefin particles. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 6, p. 495-512, 21 nov. 2008. ISSN 10.1002/mren.200800026.
- [20] NIETZEL, S. et al. Organic Nanoparticles as Fragmentable support for Ziegler-Natta catalysts. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 15-22, 1 jan. 2015. ISSN 10.1002/pola.27442.
- [21] TERANO, M.; KATAOKA, T.; KEII, T. Stopped flow polymerization of propene with typical MgCl₂-supported high-yield catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 56, p. 203, 1989. ISSN 0304-5102/89.
- [22] LIU, B.; MATSUOKA, H.; TERANO, M. Stopped-Flow Techniques in Ziegler Catalysis. **Macromol. Rapid Commun**, v. 22, p. 1-24, 2001.
- [23] TANIIKE, T. et al. Initial particle morphology development in Ziegler-Natta propylene polymerization tracked with stopped-flow technique. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 212, n. 7, p. 723-729, 1 abr. 2011. ISSN 10.1002/macp.201000598.
- [24] KISSIN, Y. V.; MARIN, V. P.; NELSON, P. J. Propylene polymerization reactions with supported Ziegler-Natta catalysts: Observing polymer material produced by a single active center. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 55, n. 23, p. 3832-3841, 2017. ISSN 10.1002/pola.28735.
- [25] YANG, P.; FU, Z.; FAN, Z. 1-Hexene polymerization with supported Ziegler-Natta catalyst: Correlation between catalyst particle fragmentation and active center distribution. **Molecular Catalysis**, v. 447, p. 13-20, 1 mar. 2018. ISSN 10.1016/j.mcat.2017.12.040.

-
- [26] JIANG, B. et al. Experimental investigation on mechanisms of fine particles generation for the Borealis Borstar multistage olefin polymerization process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 36, 20 set. 2018. ISSN 10.1002/app.46589.
- [27] GROF, Z.; KOSEK, J.; MAREK, M. Modeling of morphogenesis of growing polyolefin particles. **AIChE Journal**, v. 51, n. 7, p. 2048-2067, jul. 2005. ISSN 10.1002/aic.10549.
- [28] NAJAFI, M.; PARVAZINIA, M. Computational modeling of particle fragmentation in the heterogeneous olefin polymerization. **Macromolecular Theory and Simulations**, v. 24, n. 1, p. 28-40, 1 jan. 2015. ISSN 10.1002/mats.201400069.
- [29] DUTRA, C. P. **Avaliação do efeito de suportes mistos de sílicas fluoradas sobre a produtividade de catalisador metaloceno suportado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. [S.l.]. 2019.
- [30] THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 1 out. 2015. ISSN 10.1515/pac-2014-1117.
- [31] SCHUMACHER, A. B. et al. An Automated Measuring Methodology for Crystal Size in Sweetened Condensed Milk Using Digital Image Processing and Analysis. **Food Analytical Methods**, v. 8, n. 7, p. 1858-1867, 29 ago. 2015. ISSN 10.1007/s12161-014-0054-x.
- [32] LI, M.; WILKINSON, D.; PATCHIGOLLA, K. Comparison of particle size distributions measured using different techniques. **Particulate Science and Technology**, v. 23, n. 3, p. 265-284, jul. 2005. ISSN 10.1080/02726350590955912.
- [33] VAN KREVELEN, D. W. **Properties of Polymer**. 3rd Edition. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.
- [34] CHEN, X.; WU, S.; ZHOU, J. Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 40, p. 869-874, 2013. ISSN 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.072.

- [35] GRIFFITH, A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids. **G. I. Taylor**, 1920.
- [36] CHIEN, J. C. W.; WANG, B.-P. **Metallocene-methylaluminoxane catalysts for olefin polymerization. V. Comparison of Cp₂ZrCl₂ and CpZrCl₃**. [S.l.]: Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 28, 1990. 15-38 p.
- [37] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4th Edition. ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 598 p.
- [38] FISCH, A. G. et al. Mass transfer in olefin polymerization: estimative of macro- and microscale diffusion coefficients through the swollen polymer. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 14, p. 3727-3739, jul. 2008. ISSN 10.1016/j.ces.2008.04.055.
- [39] SOARES, R. D. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering-13 A. Kraslawski and I. Turunen**, v. 947-952, 2003.
- [40] PADILHA, E. J.; DE PELEGRINI SOARES, R.; CARDOZO, N. S. M. Analysis of equations of state for polymers. **Polimeros**, v. 25, n. 3, p. 277-288, 2015. ISSN 10.1590/0104-1428.1621.
- [41] SHARIFZADEH, S. et al. Preparation of the modified limestone possessing higher permeability of gas well based on fluorinated silica: Effect of catalyst. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 173, p. 35-46, 2015. ISSN 10.1016/j.jfluchem.2015.01.016.
- [42] ROSS, M. W.; DEVORE, T. C. Desorption of nitric acid from boehmite and gibbsite. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 29, p. 6609-6620, 24 jul. 2008. ISSN 10.1021/jp7110555.
- [43] ALIZADEH, A.; MCKENNA, T. F. L. Particle Growth during the Polymerization of Olefins on Supported Catalysts. Part 2: Current Experimental Understanding and Modeling Progresses on Particle Fragmentation, Growth, and Morphology Development. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 12, n. 1, 1 fev. 2018. ISSN

10.1002/mren.201700027.

- [44] NASIBULIN, A. G. et al. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. **Carbon**, v. 43, n. 11, p. 2251-2257, set. 2005. ISSN 10.1016/j.carbon.2005.03.048.