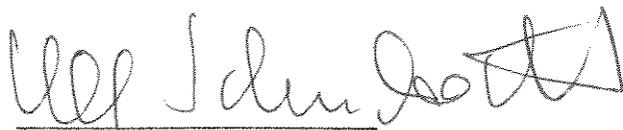


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

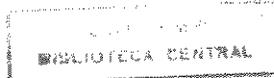
*Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de mestrado, defendida e aprovada pela comissão julgadora.*

  
Ulf Schuchardt

Construção de um Reator para Polimerização  
de Ziegler-Natta e Testes com Catalisadores  
Convencional e Heterogeneizado em  
Óxidos Metálicos

Marcos Antonio Nobre *n. 669*  
1994

Dissertação de Mestrado  
Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt *\**



Aos meus pais

## Agradecimentos

- ao Ulf, pela orientação e pelo incentivo acadêmico que contribuíram para minha formação profissional.
- à Mary, pelo apoio, pela presença constante, pelo carinho, pela dedicação e principalmente por todo amor.
- à Gabriela, pelos sorrisos, pelos choros, pelos olhares e por tudo me que faz sentir um papai bastante orgulhoso.
- aos meus irmãos, pela nossa boa convivência e pelo grande incentivo que sempre tive.
- ao Herr Andreas Duch (*in memoriam*), por me ensinar as técnicas para trabalhar com atmosfera inerte.
- à Regina e ao Valdir, pela colaboração durante o período da redação da tese e pela amizade.
- à todos meus amigos, em particular ao Fábio, por todos os momentos de alegria, tristeza, saúde e doença.
- à todos os funcionários das oficinas do Instituto de Química, pelos préstimos que tornaram possível a realização desse trabalho.
- à UNICAMP e ao CNPQ, pelos auxílios concedidos.

# Índice Geral

	página
Resumo .....	viii
Abstract .....	ix
I - Introdução .....	1
I.1 - Relevância .....	1
I.2 - Aspectos Históricos .....	2
I.3 - Processos Comerciais para a Produção de Polietileno .....	5
I.3.1 - Processo a Alta Pressão .....	5
I.3.2 - Processo Phillips .....	5
I.3.3 - Processo "Standard Oil" .....	6
I.3.4 - Processo Ziegler-Natta .....	6
I.4 - Polimerização de Polipropileno pelo Processo Ziegler-Natta .....	9
I.5 - A natureza do Sítio Ativo e o Crescimento da Cadeia Polimérica na Catálise Ziegler-Natta .....	11
I.6 - Catalisadores de Ziegler Modificados .....	16
I.7 - Catalisadores de Ziegler Suportados .....	17
I.8 - Catalisadores Homogêneos de Ziegler .....	20
I.9 - Referências Bibliográficas .....	22
II - Objetivos .....	25
III - Parte Experimental .....	26
III.1 - Construção de um Reator para Polimerização .....	26
III.2 - Teste de Vazamento do Reator .....	31
III.3 - Polimerização de Etileno com Catalisador de Ziegler Convencional e com Catalisador de Ziegler Suportado em Óxidos Metálicos .....	31

III.3.1	- Reagentes e Solventes	31
III.3.2	- Tratamento do Solvente	31
III.3.3	- Preparação dos Catalisadores de Ziegler Suportados	32
III.3.4	- Reação de Polimerização de Etileno	32
III.3.4a	- Com Catalisador Convencional	32
III.3.4b	- Com Catalisador Suportado	33
III.3.5	- Tratamento do Polímero	33
III.3.6	- Caracterização do Polímero	33
III.3.6a	- Teste de Solubilidade	33
III.3.6b	- Análise Térmica	34
III.3.6c	- Medidas de Densidade	34
III.3.6d	- Espectroscopia no Infravermelho	34
III.3.6e	- Espectroscopia RMN de $^{13}\text{C}$	34
IV	- Resultados e Discussão	35
IV.1	- Considerações Sobre a Construção do Reator	35
IV.2	- Polimerização com Catalisador Convencional ( $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ )	41
IV.3	- Polimerização com Catalisador Suportado em Óxidos Metálicos Reduzidos	44
IV.4	- Caracterizações do Polímero	50
IV.4.1	- Solubilidade	50
IV.4.2	- Temperatura de Fusão	51
IV.4.3	- Densidade	54
IV.4.4	- Espectroscopia no Infravermelho	54
IV.4.5	- Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$	56
IV.4.6	- Referências Bibliográficas	57
V	- Conclusões	59
VII	- Apêndice	61

## Índice das Figuras

	página
Figura 1: Produção Mundial de Plásticos nos Últimos Vinte Anos .....	2
Figura 2: Ordenamento das Cadeias de Polietileno de Alta Densidade .....	8
Figura 3: Ordenamento das Cadeias de Polietileno de Baixa Densidade .....	9
Figura 4: Formas Estruturais do Polipropileno Isotático .....	10
Figura 5: Isômeros do Polipropileno .....	10
Figura 6: Modelo de Sítio Ativo Proposto por Natta e Mazzanti .....	12
Figura 7: Complexo com Geometria Bipirâmide Trigonal .....	15
Figura 8: Estrutura Esquemática do Estado de Transição no Mecanismo "Trigger" .....	15
Figura 9: Esquema Simplificado do Reator de Polimerização .....	26
Figura 10: Detalhe Fotográfico do Reator de Vidro .....	27
Figura 11: Detalhe Fotográfico da Tampa do Reator .....	28
Figura 12: Reator Montado .....	29
Figura 13: Sistema de Polimerização .....	30
Figura 14: Variação da Pressão Interna do Reator versus Tempo (com agitador desligado) .....	36
Figura 15: Variação da Pressão Interna do Reator versus Tempo (com agitador ligado) .....	37
Figura 16: Detalhe do Eixo do Agitador .....	38
Figura 17: Detalhe Fotográfico da Tampa do Reator .....	39
Figura 18: Detalhe Sistema de Polias .....	40
Figura 19: Cinética da Polimerização de Etileno com Catalisador Convencional .....	43

Figura 20: Cinética da Polimerização de Etileno com Catalisador Suportado em Óxido Reduzido .....	50
Figura 21: Termograma do PE produzido com $TiCl_4/AlEt_3$ obtido a partir de DSC .....	52
Figura 22: Termograma do PE produzido com $TiCl_4/TiO_2/AlEt_3$ obtido a partir de DSC .....	52
Figura 23: Espectro IV do PE produzido com $TiCl_4/AlEt_3$ .....	55
Figura 24: Espectro IV do PE produzido com $TiCl_4/TiO_2/AlEt_3$ .....	55
Figura 25: Espectro RMN <sup>13</sup> C do PE produzido com $TiCl_4/AlEt_3$ .....	57

## Índice das Tabelas

página

Tabela 1: Consumo Mundial de Plásticos em Milhões de Toneladas .....	1
Tabela 2: Características do Polietileno em Função do Método de sua Produção .....	7
Tabela 3: Classificação dos Semicondutores .....	20
Tabela 4: Resumo dos Principais Sistemas de Catalisadores e suas Atividades na Polimerização de Etileno .....	21
Tabela 5: Resumo dos Principais Sistemas de Catalisadores, suas Atividades e Estereosseletividade na Polimerização de Propileno .....	22
Tabela 6: Atividade do Catalisador $AlEt_3/TiCl_4$ .....	41
Tabela 7: Consumo da Quantidade de $C_2H_4$ por Tempo de Reação .....	43
Tabela 8: Mudança da Cor do Suporte Relacionada com a Redução com Butil-lítio .....	44
Tabela 9: Produção de Polietileno Usando $TiCl_4$ Suportados em Óxidos Metálicos Reduzidos .....	45
Tabela 10: Atividade de Catalisadores Suportados em Óxidos Reduzidos .....	47
Tabela 11: Consumo da Quantidade de $C_2H_4$ por Tempo de Reação .....	49
Tabela 12: Solubilidade do PE em Diferentes Solventes e Temperaturas .....	51
Tabela 13: Temperatura de Fusão do PE Obtido por Diferentes Catalisadores .....	53
Tabela 14: Densidade do PE Obtido por Diferentes Catalisadores .....	54

## Índice dos Esquemas

	página
Esquema 1: Mecanismo de Crescimento da Cadeia Polimérica Via Radical Alquil .....	11
Esquema 2: Mecanismo de Polimerização Proposto por Natta e Mazzanti .....	12
Esquema 3: Formação do Sítio Ativo Segundo Cossée e Arlmam .....	13
Esquema 4: Proposta do Mecanismo de Polimerização Feita por Cossée e Arlman .....	14
Esquema 5: Basicidade Relativa de Vários Óxidos .....	48

## ABREVIACÕES:

Cp - ciclopentadienil

DSC - differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)

Et - grupo etil

HDPE - high density polyethylene (polietileno de alta densidade)

IV - infravermelho

LDPE - low density polyethylene (polietileno de baixa densidade)

LLDPE - linear low density polyethylene (polietileno linear de baixa densidade)

MAO - metilaluminoxano

$\bar{M}_n$  - massa molar média numérica

P - cadeia polimérica

PP - polypropylene (polipropileno)

i-PP - polipropileno isotático

s-PP - polipropileno sindiotático

PVC - polyvinyl chloride - poli(cloreto de vinila)

R - grupo alquil

# Construção de um Reator para Polimerização de Ziegler-Natta e Testes com Catalisadores Convencional e Heterogeneizado em Óxidos Metálicos.

Autor: Marcos Antonio Nobre

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química da UNICAMP - C.P. 6154

13081-970 Campinas - SP

## RESUMO

Construiu-se um reator para polimerização de etileno pelo processo Ziegler-Natta. O reator possui capacidade de 1 L e foi confeccionado com vidro "pirex". O sistema está acoplado a um banho termostaticado, que controla a temperatura na faixa de 0°C a 100°C, e possui agitador mecânico com velocidade variável.

O catalisador de Ziegler usado para testar a funcionalidade do reator foi o tetracloreto de titânio junto com o co-catalisador trietilalumínio ( $TiCl_4/AlEt_3$ ), numa razão de [Ti]:[Al] igual a 1:10. A atividade obtida foi de 80 kg PE/molTi.h.bar, que é um valor compatível ao esperado para catalisadores de Ziegler de primeira geração. Para heterogeneizar o catalisador utilizaram-se óxidos de lantânio, magnésio, manganês, titânio, zinco e vanádio. A superfície dos suportes foi ativada por redução com butil-lítio em heptano. Em seguida, adicionou-se tetracloreto de titânio ao óxido ativado (1 mmol/g suporte), que foi posteriormente lavado por 3 h com heptano em um extrator Soxhlet. Observou-se que a atividade desses catalisadores depende da basicidade da superfície do suporte. O melhor resultado foi obtido com o catalisador suportado em óxido de titânio (8300 kg PE/mol Ti.h.bar).

Os polímeros produzidos foram caracterizados por medidas de densidade, temperatura de fusão, solubilidade, por ressonância magnética nuclear de  $^{13}C$  e espectroscopia de infravermelho. Os resultados são característicos para um HDPE, possuindo uma temperatura de fusão maior do que 130°C, uma densidade superior a 0,93 g/cm<sup>3</sup> e menos de 0,5% de grupos metílicos por átomos de carbono da cadeia principal.

# Construction of a Reactor for Ziegler-Natta Polimerization and Tests Using Conventional and in Metal Oxides Heterogenized Ziegler Catalysts

Author: Marcos Antonio Nobre

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154

13081-970 Campinas - SP

## ABSTRACT

A reactor for ethylene polymerization by the Ziegler-Natta process was constructed. It has 1 L capacity and is made of pyrex glass. The reactor is connected to thermostate which controls the temperature between 0°C to 100°C and has a mechanic stirrer with speed control.

The Ziegler catalyst used for testing the reactor was titanium tetrachloride with triethylaluminum ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ) in a [Ti]:[Al] ratio of 1:10. The observed activity for this catalyst was 80 kg PE /mol Ti.h.bar, which is a compatible value for Ziegler catalysts of the first generation. Lanthanium, magnesium, manganese, titanium, zinc and vanadium oxides were used to prepare the heterogenized catalysts. The support surfaces were activated by the reduction with butyl lithium in heptane. They were then reacted with titanium tetrachloride (1 mmol/g support) and washed during 3 h in a Soxhlet. The activity of these catalysts depends on the surface basicity of the support. The best result was obtained with the catalyst supported in titanium oxide (8300 kg PE/mol Ti.h.bar).

The produced polymer were characterized by their density, solubility, melting point,  $^{13}\text{C}$ -NMR and infrared spectroscopy. The results are characteristic of a HDPE, which has a melting point above 130°C, a higher density than 0.93 g/cm<sup>3</sup> and less than 0.5% of methyl groups by carbon atom of the main chain.

## I - INTRODUÇÃO

### I.1-Relevância:

Poliolefinas são polímeros nos quais as unidades monoméricas são hidrocarbonetos alifáticos insaturados. Esses materiais estão entre os mais importantes produtos da indústria mundial de plásticos.

Em 1990 o consumo de plásticos como polietileno, polipropileno e poli(cloreto de vinila) ultrapassou 24 milhões de toneladas somente nos Estados Unidos<sup>(1)</sup> onde são usados como matéria prima na produção de utensílios domésticos, filmes, fibras, recipientes, revestimentos, tubos, folhas, chapas e componentes automotivos.

A tabela 1 apresenta a variação do consumo mundial de plásticos nos principais mercados do mundo (Japão, E.U.A., Com. Européia e Canadá).

Tabela 1: Consumo mundial de plásticos em milhões de toneladas.<sup>(1)</sup>

POLÍMERO	ANO			PRINCIPAL USO
	1980	1990	1991	
HDPE	4,5	8,3	8,5	injeção plástica
LDPE e LLDPE	10,0	18,7	18,8	filmes e chapas delgadas
PP	4,0	9,7	9,9	filmes e fibras resistentes
PVC	8,5	11,8	11,4	extrusão de tubos

HDPE = polietileno de alta densidade, PP = polipropileno  
LDPE = polietileno de baixa densidade, PVC = poli(cloreto de vinila)  
LLDPE = polietileno linear de baixa densidade

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vários setores da indústria substituíram sua matéria prima tradicional, composta essencialmente de metais, por materiais plásticos. A excelente combinação das propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros abriu um novo campo para as indústrias, na fabricação de vários produtos já existentes e na criação de novos. Uma grande parte dos materiais plásticos empregados pelas fábricas pertence ao grupo das poliolefinas. Isso provocou uma expansão da produção de poliolefinas, tais como polietileno(PE) e polipropileno(PP), que teve um aumento significativo comparado à produção de poli(cloreto de vinila) (PVC) ou de poliestireno(PS), conforme mostra a figura 1.

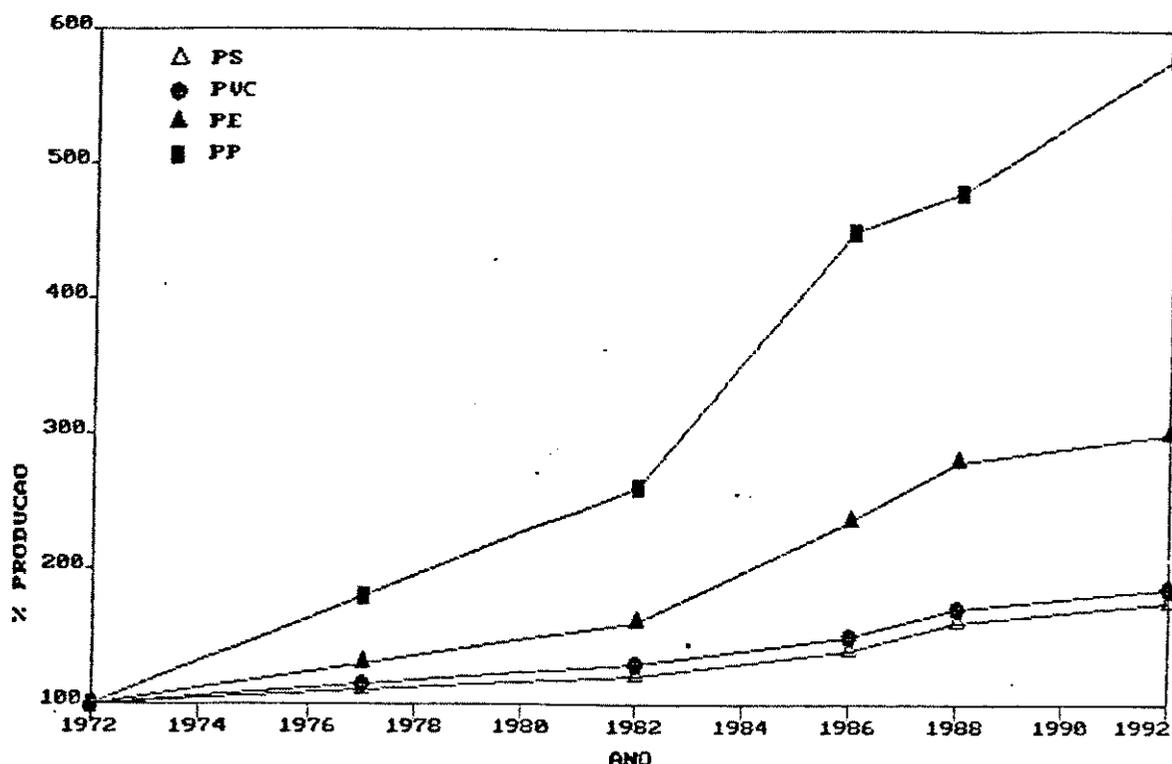


Figura 1: Produção mundial de plásticos nos últimos vinte anos. (2)

### I.2 - Aspectos Históricos:

A primeira poliolefina foi obtida por von Pechmann<sup>(3)</sup> em 1898 através da decomposição de uma solução etérea de diazometano,

## INTRODUÇÃO

---

segundo a equação 1.



Por questões óbvias, o produto foi devidamente chamado de polimetileno. Após esse trabalho pioneiro, outros pesquisadores também obtiveram polimetilenos pela mesma reação de Pechmann, utilizando catalisadores específicos para a decomposição de diazometano.

A descoberta do polietileno é atribuída aos químicos da Imperial Chemical Industry (ICI), onde foi produzido acidentalmente e desenvolvido pouco depois para aplicações ligadas à guerra. Dois pesquisadores da ICI, J. C. Swallow e M. W. Perrin, estudavam os efeitos de pressões elevadas sobre reações químicas na tentativa de obter novos produtos.<sup>(4)</sup> Até 1933 já haviam testados cerca de cinquenta reações, mas os resultados eram desencorajadores, já que não se formavam produtos de interesse. Uma das reações feitas em março de 1933 envolvia etileno e benzaldeído a 170°C e pressões bastante elevadas (cerca de 1400 bar); no final da experiência, as paredes do reator ficaram cobertas por uma fina camada de um sólido branco e ceroso, identificado como um polímero do etileno. Ao repetirem a experiência só com etileno, o gás explodiu violentamente danificando o reator. As pesquisas foram interrompidas até ser projetado e construído um novo reator mais adequado ao trabalho. Em dezembro de 1935 foram retomadas as experiências com etileno. Os pesquisadores observaram que, à temperatura de 180°C, a pressão baixou. Adicionaram então mais etileno. Ao abrirem o reator, obtiveram cerca de 8 g de um sólido de cor branca - o polietileno. Aperceberam-se então que o etileno gasoso não poderia polimerizar apenas por ação da pressão e descobriram que o reator utilizado apresentava pequenos vazamentos. O sucesso desta experiência foi explicado em função da adição do novo etileno que teve que ser adicionado para substituir aquele que havia escapado. Com o vazamento, o reator ficou contaminado com traços de oxigênio proveniente do ar, o que proporcionou a formação do polímero.<sup>(4)</sup>

## INTRODUÇÃO

---

Só em 1939, com o início da guerra e a necessidade da utilização de um cabo flexível para equipamentos de radar, o polietileno começou a ser utilizado. Atualmente, o polietileno é muito usado como embalagens, filmes e artigos de uso doméstico.<sup>(4)</sup>

Em 1953, Karl Ziegler *et alii*<sup>(5)</sup> descobriram que o polietileno era facilmente produzido a baixas pressões e temperaturas na faixa de 195 a 473 K. Para isso utilizou catalisadores formados pela mistura binária de haletos de metais de transição do grupo IV ao VIII com alquil-metais do grupo I ao III, sendo o mais importante, a combinação de  $TiCl_4/AlEt_3$ . A mistura destes dois compostos foi ativa na polimerização de etileno e produziu um polímero com alta massa molar e alto grau de cristalinidade, contendo poucas ramificações na cadeia principal e uma densidade superior àquela encontrada no polietileno produzido por outros métodos.

Usando o catalisador desenvolvido por Ziegler *et alii*, Giulio Natta<sup>(6)</sup> descobriu que o propileno também podia ser polimerizado. Ao investigar a estrutura do polipropileno, Natta observou que tratava-se de um material de alto grau de cristalinidade e designou-o de polipropileno isotático (i-PP). Mais tarde, em 1962, Natta obteve altos rendimentos de uma outra forma cristalina do polipropileno, o polímero sindiotático (s-PP), que era obtida a baixas temperaturas, usando-se um sistema homogêneo de cloreto de vanádio com cloreto de dialquilalumínio.<sup>(7)</sup>

As pesquisas iniciais de Ziegler e Natta foram seguidas por uma explosão de comunicações científicas e patentes referindo-se a aspectos da polimerização de olefinas, síntese de catalisadores, cinética de polimerização e características estruturais, químicas e físicas das poliolefinas estereorregulares e de seus copolímeros.<sup>(8)</sup>

Em 1975, a produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) foi possível graças ao uso de catalisadores de Ziegler modificados. Este polímero apresenta muitas propriedades que o diferenciam do polietileno de alta densidade (HDPE) e do polietileno de baixa densidade (LDPE), dentre elas a alta

## INTRODUÇÃO

---

resistência à tração. Comparado ao LDPE, o LLDPE fornece filmes com baixa transparência, devido ao alto grau de terminações insaturadas na sua cadeia principal.<sup>(9)</sup>

Os trabalhos de Ziegler e Natta colaboraram de modo marcante para o progresso da ciência dos plásticos e, em 1963, os dois pesquisadores foram homenageados com o prêmio Nobel de Química.

### **I.3 - Processos comerciais para a produção de polietileno.**

#### **I.3.1 - Processo a alta pressão.**

O processo comercial de alta pressão para a produção de polietileno opera geralmente entre 1000 e 3000 bar e temperaturas entre 80°C e 300°C. A polimerização é iniciada por agentes produtores de radicais livres, tais como peróxido de benzoíla, peróxido de *t*-butila, azodiisobutironitrila e oxigênio molecular. O tipo de iniciador é o que determina as condições da reação. Para reações iniciadas por oxigênio molecular, por exemplo, as condições ótimas são 1500 bar e 200°C com uma quantidade entre 0,03 e 0,1% de oxigênio. A reação é altamente exotérmica. Em alguns processos, um solvente como benzeno ou água é adicionado principalmente para servir como um trocador de calor ou para auxiliar na retirada do polímero do interior do reator. Em um processo típico, de 10 a 30% do monômero é convertido por ciclo e o etileno que não reagiu é recuperado e utilizado novamente.<sup>(10)</sup>

#### **I.3.2 - Processo Phillips.**

O processo Phillips é operado sobre pressões de 30 a 40 bar e temperaturas de 90°C a 160°C. A polimerização é efetuada na presença de um catalisador de óxido de crômio(VI). Tipicamente, o catalisador é preparado por impregnação em sílica ou sílica-alumina (que é o suporte) com uma solução aquosa de um sal de crômio e o produto é calcinado ao ar a temperaturas entre 400°C

## INTRODUÇÃO

---

e 800°C. No processo de polimerização, o etileno é borbulhado em uma suspensão do catalisador em um hidrocarboneto como ciclohexano. Dependendo da temperatura em que ocorre o processo, o polímero pode ficar dissolvido no meio reacional ou precipitado em pequenas partículas que se formam ao redor do catalisador. O processo em solução normalmente ocorre entre 120°C e 160°C. Nesta temperatura, o polietileno permanece solúvel no hidrocarboneto. A solução quente do polímero é continuamente retirada do reator. O etileno que não reagiu é separado e reciclado. O catalisador é removido por filtração ou centrifugação. A solução é então resfriada e o polietileno separado por centrifugação.<sup>(10)</sup> Esse processo é operado pela Phillips Petroleum, com uma produção anual de 270.000 ton e pela Solvay & Cia, com uma produção anual de 100.000 ton (ambas na Bélgica), além de outras indústrias.<sup>(1)</sup>

### I.3.3 - Processo Standard Oil.

Este processo emprega pressões de 40 a 100 bar e temperaturas de 200°C a 300°C e é bastante semelhante ao processo Phillips. A polimerização geralmente ocorre na presença do catalisador de óxido de molibdênio suportado em alumina, dióxido de titânio ou dióxido de zircônio. O catalisador é preparado por impregnação do suporte com molibdato de amônio e o produto é calcinado ao ar a temperaturas entre 500°C e 600°C. Após o uso o catalisador pode ser reativado por aquecimento em atmosfera redutora.<sup>(10)</sup>

### I.3.4 - Processo Ziegler-Natta.

O processo Ziegler-Natta pode ser dividido em três tipos básicos: (a) em suspensão ou "slurry"; o monômero e o catalisador são dissolvidos no meio reacional e o polímero forma-se como um sólido que fica em suspensão; (b) em fase gasosa; o catalisador é suportado em um leito fixo de polímero que converte o monômero diretamente ao polímero sólido; (c) em solução; a temperatura de trabalho (150°C a 250°C) faz com que o polímero formado permaneça

## INTRODUÇÃO

dissolvido no meio reacional.

O processo Ziegler-Natta mais utilizado para a produção de polietileno é do tipo "slurry". Esse processo geralmente opera em pressões ligeiramente acima da pressão atmosférica (2 a 4 bar) e temperaturas que variam de 50°C a 75°C. A polimerização ocorre na presença do catalisador formado pela mistura de tetracloreto de titânio e cloreto de dietilaluminio. O catalisador pode ser preparado *in situ*, adicionando-se no reator os componentes dissolvidos em hexano, heptano ou tolueno ou então preparado fora do reator. Estas operações são conduzidas em atmosfera inerte (normalmente atmosfera de nitrogênio) uma vez que oxigênio e água causam a decomposição do catalisador. Num processo típico, etileno, catalisador e solvente são adicionados continuamente no reator. Na temperatura de trabalho, o polímero não se solubiliza no solvente, mas forma uma suspensão que é continuamente retirada. A reação pode ser interrompida através da adição de um álcool (metanol, etanol ou isopropanol) e os resíduos de metal são extraídos com uma solução alcoólica de ácido clorídrico. Finalmente, o polietileno é centrifugado, seco, extrusado e granulado.<sup>(10)</sup> Além de outras indústrias, a BASF (na Alemanha), com produção de 70.000 ton/ano e a Atochem (na França) com produção de 110.000 ton/ano, operam esse processo.<sup>(1)</sup>

A tabela 2 compara algumas propriedades de polietilenos de alta densidade obtidos pelos diferentes métodos acima citados com o polietileno de baixa densidade.

Tabela 2: Características do polietileno em função do método de sua produção.<sup>(10)</sup>

Caract. do PE	MÉTODO			
	alta pressão	Ziegler	Phillips	Standard Oil
$\bar{M}_n$	20.000	15.000	15.000	15.000
CH <sub>2</sub> /1000 C	30	5-7	< 0,15	< 0,15
densidade	0,92 g/cm <sup>3</sup>	0,95 g/cm <sup>3</sup>	0,96 g/cm <sup>3</sup>	0,96 g/cm <sup>3</sup>
P.F. (°C)	108	130	133	133



## INTRODUÇÃO

---

cada molécula é observada. Por causa do seu comprimento, as moléculas do polímero se enrolam e se entrelaçam, diminuindo o grau de cristalinidade. A figura 3 mostra de forma simplificada o ordenamento das moléculas do polietileno de baixa densidade.<sup>(11)</sup>

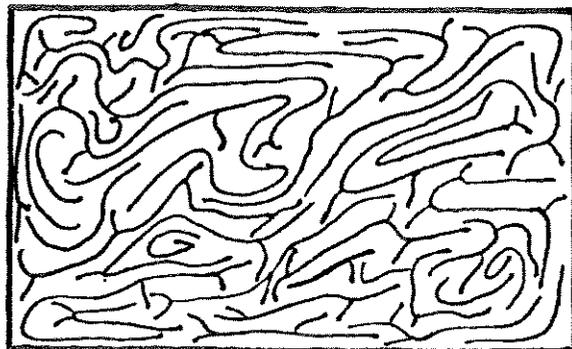


Figura 3: Ordenamento das cadeias de polietileno de baixa densidade.

### I.4 - Polimerização de Propileno pelo Processo Ziegler-Natta.

A produção comercial de polipropileno, que deve ser isotático, é feita através de um processo semelhante àquele usado na produção de polietileno. Normalmente, forma-se também algum polímero atático, mas este fica solubilizado no meio reacional, de modo que o produto isolado é essencialmente isotático.<sup>(10)</sup> A Hoechst de Frankfurt opera uma planta do tipo "slurry" com produção anual de 120.000 ton.<sup>(1)</sup>

O isômero isotático de PP contém todos os grupos metílicos dispostos do mesmo lado da cadeia principal e pode apresentar várias estruturas, todas baseadas em uma forma helicoidal, com repetições a cada três unidades de monômeros,<sup>(11)</sup> como mostrado na figura 4.

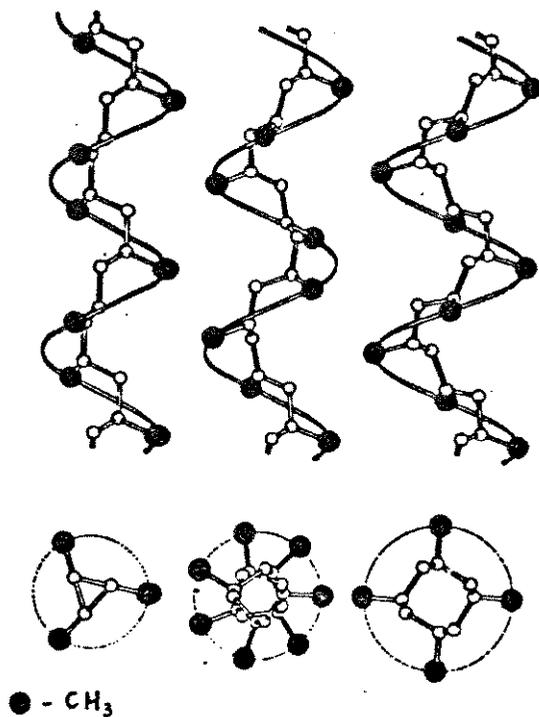


Figura 4: Formas estruturais do polipropileno isotático.

No polipropileno sindiotático, os grupos metílicos estão dispostos alternadamente de um lado e de outro da cadeia principal. No polipropileno atático, estão dispostos ao acaso,<sup>(11)</sup> conforme mostra a figura 5.

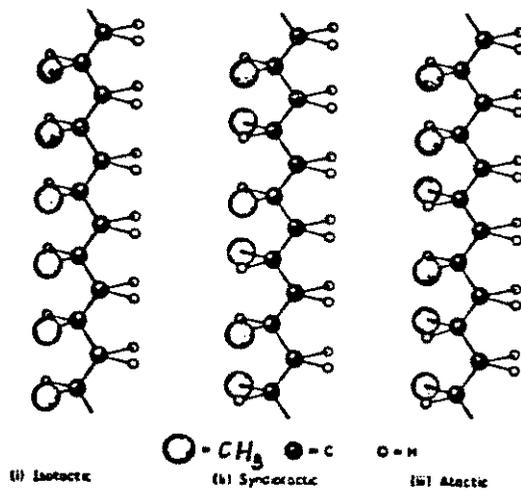


Figura 5: Isômeros do polipropileno.

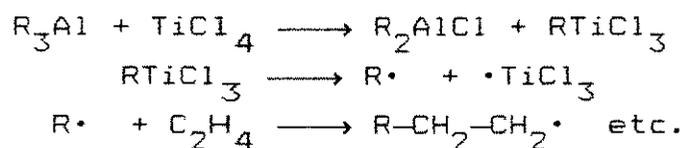
## INTRODUÇÃO

---

### I.5 - A natureza do sítio ativo e o crescimento da cadeia polimérica na catálise Ziegler-Natta.

Desde a descoberta do sistema Ziegler-Natta, numerosas propostas foram apresentadas para explicar a natureza do sítio ativo e vários mecanismos para explicar a propagação da cadeia polimérica foram discutidos na literatura.<sup>(12,13)</sup> Nenitzescu et alii<sup>(14)</sup> propuseram um modelo de sítio ativo baseado na formação de um radical alquil. Esse radical é resultado da redução de um alquil-titânio de estado de oxidação quatro para três (esquema 1).

Esquema 1: Mecanismo de crescimento da cadeia polimérica via radical alquil.



Sob condições apropriadas alguns monômeros, por exemplo, cloreto de vinila, polimerizam via mecanismo radicalar na presença de catalisador de Ziegler. Entretanto, a polimerização Ziegler-Natta do etileno produz um polímero bastante diferente daquele produzido pelo método radicalar.<sup>(8)</sup>

Em 1959, Natta e Mazzanti<sup>(13)</sup> propuseram o mais importante modelo de sítio ativo até então apresentado. Estudando as propriedades de alguns complexos organometálicos contendo titânio e alumínio, Natta e Mazzanti observaram que eles continham pontes de cloro entre os átomos de titânio e de alumínio. Em particular, apenas os átomos de titânio do vértice do cristal de  $\alpha$ - $TiCl_3$  tem mais que um sítio de coordenação vazio e podem se ligar, em ponte, a outros grupos. A figura 6 ilustra o modelo de sítio ativo proposto por Natta e Mazzanti.

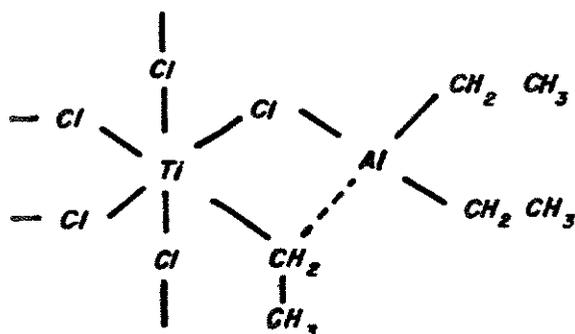
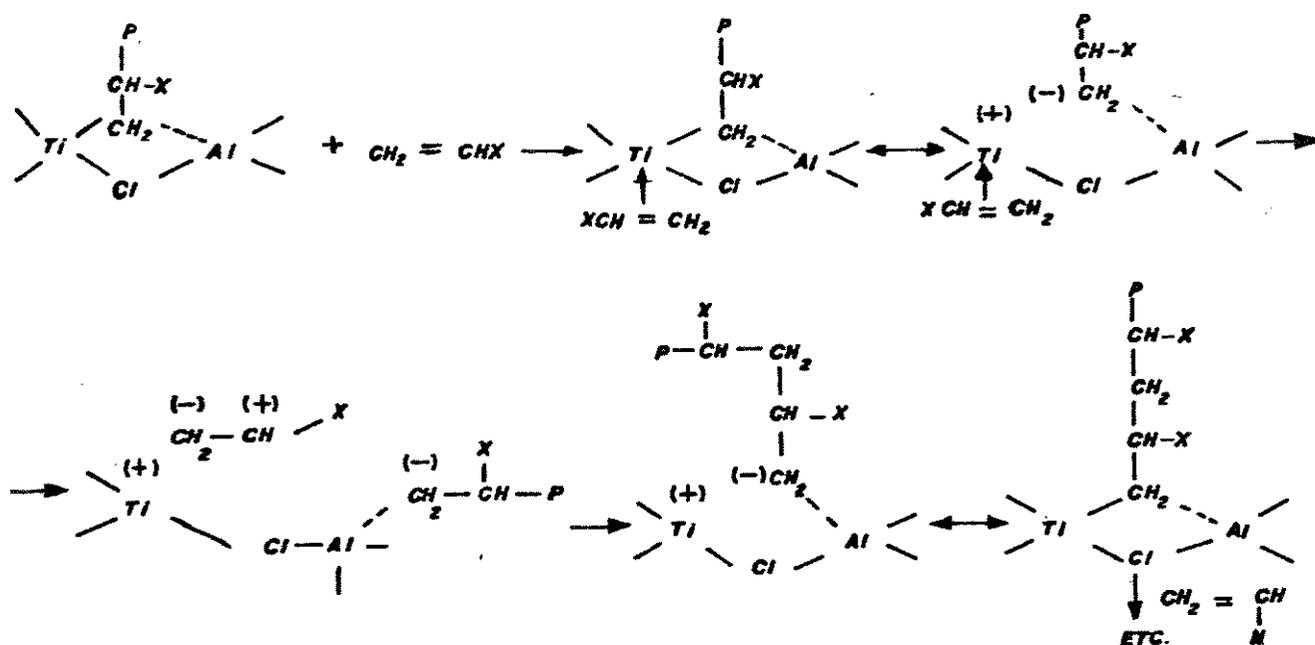


Figura 6: Modelo de sítio ativo proposto por Natta e Mazzanti.

Segundo Natta e Mazzanti, o alqueno forma uma ligação  $\pi$  com o titânio, quebrando a ponte. Isto é favorecido pela alta densidade eletrônica da dupla ligação e pela deficiência de elétron do metal de transição. Esse mecanismo está mostrado no esquema 2.

Esquema 2: Mecanismo de polimerização proposto por Natta e Mazzanti.

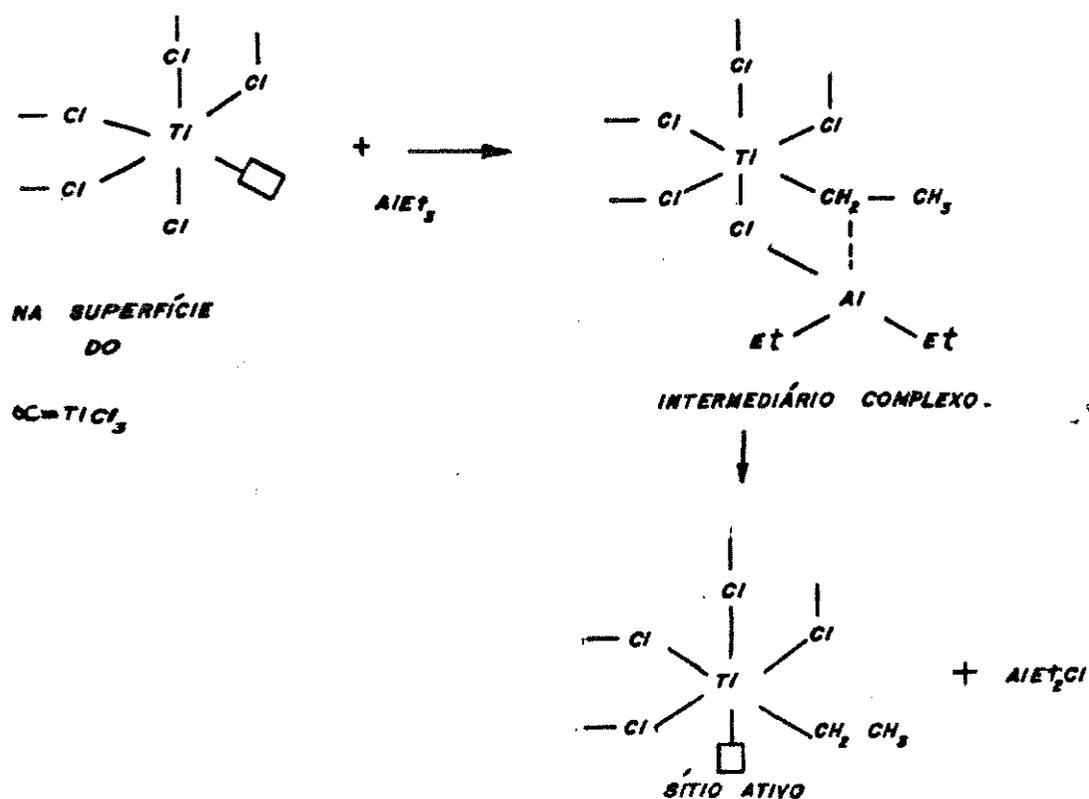


O crescimento da cadeia pode ser atribuído à neutralização da carga do grupo CHR, pertencente à nova unidade monomérica, pelo grupo terminal  $\text{CH}_2$  da cadeia polimérica.

## INTRODUÇÃO

Uma das propostas mais aceitas para explicar o mecanismo de polimerização de alquenos pelo processo Ziegler-Natta foi apresentada por Cossée e Arlman em 1964.<sup>(15)</sup> Segundo estes autores, a configuração do metal de transição é octaédrica e o sítio ativo forma-se nos vértices dos cristais, onde existem duas vacâncias que serão usadas para a ligação metal-alquil e para coordenação do monômero. Os sítios ativos formados pela alquilação dos átomos de titânio nas faces da superfície dos cristais de  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , onde as vacâncias de cloreto estão disponíveis, possuem a assimetria necessária para a orientação apropriada da  $\alpha$ -olefina na complexação  $\pi$  com o átomo de titânio.

Esquema 3: Formação do sítio ativo segundo Cossée e Arlman.<sup>(15)</sup>

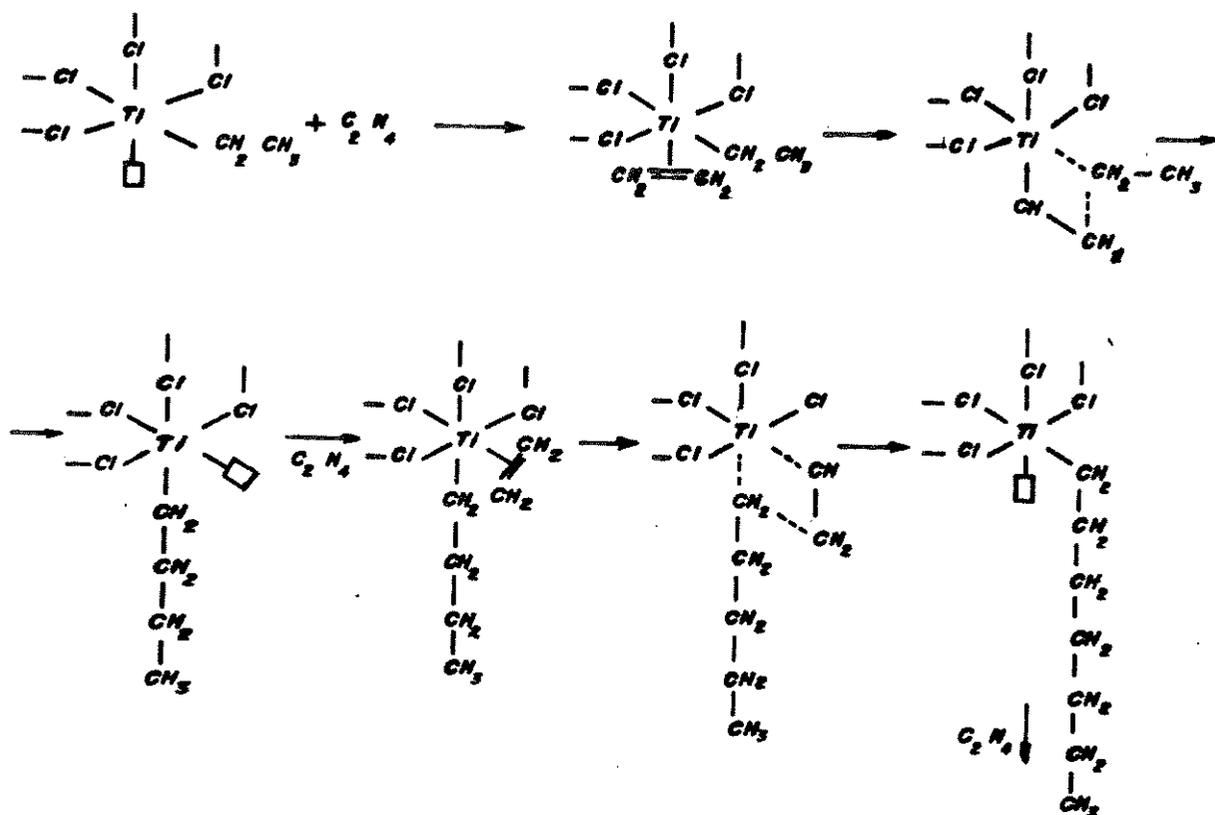


No esquema 4 temos o mecanismo proposto por Cossée e Arlman, a inserção na ligação metal-alquil ocorre via intermediário cíclico de quatro membros. O resultado é uma estrutura similar à original, exceto pelo fato de a vacância e o grupo alquil estarem

## INTRODUÇÃO

com suas posições invertidas. Uma vez que as duas vacâncias não são equivalentes, ocorre uma nova inversão de posições, regenerando a geometria original, para ocorrer uma posterior entrada de uma outra olefina.

Esquema 4: Proposta do mecanismo de polimerização feita por Cossée e Arlmam. (15)



Na polimerização de  $\alpha$ -olefinas podem se formar polímeros atáticos, sindiotáticos e isotáticos em centros ativos distintos. A formação de polímeros atáticos pode ocorrer por diferentes mecanismos, mas acredita-se que o mecanismo para a obtenção de polímeros isotáticos seja único. (16,17) Analisando o mecanismo de Cossée e Arlmam, torna-se difícil imaginar uma polimerização estereosseletiva, visto que há uma alternância do sítio ativo onde ocorre a inserção dos monômeros com aquele onde ocorre o crescimento da cadeia polimérica. Baseando-se justamente nas falhas da proposta de Cossée e Arlmam foi que, em 1990, Ystenes (18) propôs um novo mecanismo chamado "trigger". Um dos

## INTRODUÇÃO

pontos favoráveis deste modelo está na eliminação da alternância da cadeia polimérica no sítio ativo do catalisador. O sítio vacante, que ocupa uma posição na geometria octaédrica do  $TiCl_3$ , é apenas virtual. Sendo assim, o complexo tende a relaxar para a geometria bipirâmide trigonal, que é menos tensionada. Essa geometria possibilita o ataque de dois monômeros concomitantemente, evitando uma ambigüidade na inserção do monômero, conforme mostra a figura 7.

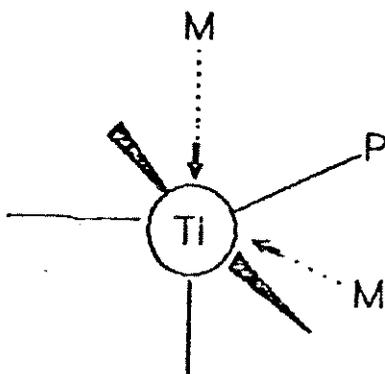


Figura 7: Complexo com geometria de bipirâmide trigonal.<sup>(18)</sup>

(P representa a cadeia polimérica em crescimento e M representa o monômero).

Ystenes<sup>(18)</sup> propôs uma geometria octaédrica, similar à de Cossée e Arlmam, com o compartilhamento de elétrons de uma das faces do octaedro (composta de 3 átomos) com os elétrons do suporte, conforme mostra a figura 8.

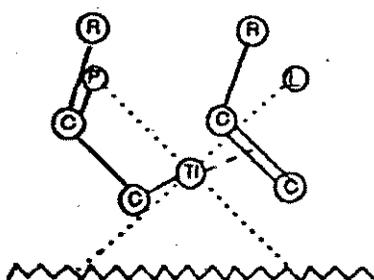


Figura 8: Estrutura esquemática do estado de transição no mecanismo "trigger".<sup>(18)</sup> O complexo é visto ao longo do eixo metal-olefina e um dos ligantes encontra-se atrás do átomo de titânio. (L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquil da olefina).

A principal discordância entre este mecanismo e aquele proposto por Cossée está na etapa da inserção do monômero, que não ocorre enquanto um outro monômero não estiver disponível, ou seja, o novo monômero "engatilha" a inserção do primeiro. O estado de transição do metal é pseudo-heptacoordenado, com dois monômeros interagindo um com o outro e com o centro ativo do átomo de titânio. Segundo este modelo, não existe a possibilidade de competição entre o co-catalisador e/ou a base de Lewis (os quais também estão em excesso no meio reacional, embora em menor quantidade que o monômero) e os monômeros pelos sítios vacantes. Se os sítios onde ocorrem a coordenação dos monômeros estão sempre ocupados, não há alternância da cadeia polimérica, evitando uma ambigüidade dos sítios onde o monômero será inserido, devido ao impedimento estérico. Essa condição justifica a alta estereosseletividade da reação.

### I.6 - Catalisadores de Ziegler modificados.

Em 1960, Murahashi *et alii*<sup>(19)</sup> testaram o efeito de compostos orgânicos, tais como haletos, éteres, compostos de enxofre, etc., na polimerização de estireno com catalisadores de Ziegler. Observaram que tais compostos o aumentam a velocidade da polimerização mas diminuem sua estereosseletividade e o valor da massa molar média do polímero. Vários mecanismos foram propostos para compreender a função desses doadores de elétrons na polimerização de olefinas.<sup>(20)</sup> Hoje é bem conhecido que tais compostos podem se coordenar ao cloreto de titânio e ao alquilalumínio acelerando a velocidade de alquilação dos íons titânio, aumentando o número de sítios ativos disponíveis.<sup>(8)</sup> Atualmente, muitos sistemas utilizando bases de Lewis são usados na catálise Ziegler-Natta. Estes novos aditivos aumentam tanto a atividade como a estereosseletividade do catalisador. O aumento da estereosseletividade pode ser atribuído ou ao bloqueamento dos sítios atáticos ou à mudança da natureza dos sítios atáticos para

isotáticos. (8)

### I.7 - Catalisadores de Ziegler Suportados.

Os catalisadores de Ziegler suportados começaram a ser desenvolvidos em meados da década de 60 pela Solvay & Cia. e pela Cobot.<sup>(21)</sup> Desde então, suportes à base de cloretos, hidroxicloretos ou óxidos de metais bivalentes, tais como cálcio, magnésio, ferro, zinco e níquel, têm sido utilizados na polimerização de alfa-olefinas. A maioria das informações sobre a obtenção dos catalisadores suportados e o seu uso na polimerização de alfa-olefinas em sistemas Ziegler-Natta encontra-se publicada em patentes.<sup>(8)</sup> Os catalisadores suportados em sais magnésio bivalente, principalmente  $MgCl_2$ ,  $Mg(OH)Cl$  e  $MgO$ , são os mais estudados por apresentarem excelentes valores de atividade. A maior ênfase tem sido dada ao suporte  $MgCl_2$ . Apesar de sua alta atividade, observa-se que catalisadores suportados apresentam baixa estereosseletividade.

Sabe-se que antes de impregnar o suporte com o catalisador de Ziegler, é necessário ativar sua superfície. O método mais simples é triturá-lo, a fim de obter defeitos em sua superfície, de modo que o cloreto de titânio possa ser adsorvido. Um bom resultado é obtido quando o suporte é triturado em presença de uma base de Lewis,<sup>(22,23)</sup> que pode estar presente como base interna, adicionada durante a síntese do catalisador, ou como base externa, que é transferida para o reator junto com o catalisador e o co-catalisador no momento da polimerização.

Outros trabalhos empregando suportes mistos, onde o  $TiCl_4$  é depositado em suportes como  $MgCl_2$ /sílica ou  $MgCl_2$ /alumina têm sido descritos na literatura.<sup>(24,25,26)</sup>

Além disso, polímeros orgânicos também têm se revelado como uma boa opção para suportes de catalisadores de metais de transição em diversas reações, devido à influência da estrutura macromolecular sobre as propriedades catalíticas.<sup>(27,28,29)</sup> Sabe-se

## INTRODUÇÃO

---

que, para uma boa interação entre o suporte e o catalisador, é necessária a presença de grupos funcionais no suporte, capazes de entrar como ligantes na esfera de coordenação do catalisador. Observam-se, nos sistemas Ziegler-Natta que contêm cloro no suporte, uma maior atividade comparativamente aos sistemas onde o cloro está ausente.<sup>(30)</sup> Poliestireno funcionalizado com fosfina, cloro ou clorometila e com 2% de divinilbenzeno (polímero de Merrifield) é o suporte orgânico mais estudado.<sup>(31)</sup>

Diversos óxidos metálicos já foram utilizados com sucesso tanto como catalisadores quanto como suportes de catalisadores para várias reações.<sup>(10)</sup> Um dos óxidos que se destaca é o óxido de titânio, que é usado como suporte de compostos de crômio<sup>(32)</sup> nas reações de polimerização de olefinas (processo Phillips). Na literatura encontramos vários trabalhos (muitos deles patenteados) empregando óxidos metálicos como suportes de catalisadores de Ziegler, principalmente  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ .<sup>(8)</sup> A ativação da superfície desses suportes é normalmente feita por calcinação. Em particular, a preparação do catalisador de Ziegler suportado em  $\text{MgO}$  envolve uma etapa preliminar de calcinação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  antes da deposição do catalisador.<sup>(33)</sup> Wasilewski *et alii*<sup>(34)</sup> estudaram a atividade do  $\text{TiCl}_4$  suportado em uma série de óxidos metálicos como  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e obtiveram melhores resultados nos casos onde o suporte foi calcinado a 1073 K, porém observaram baixa atividade.

Devido ao caráter ácido dos catalisadores de Ziegler, se espera que quanto maior a basicidade da superfície do suporte, melhor será a sua interação com o catalisador. De fato, ao compararmos o estudo da basicidade de superfícies de óxidos metálicos feito por Auroux e Gervasini<sup>(35)</sup> e o trabalho de Wasilewski *et alii*,<sup>(34)</sup> observamos que os catalisadores suportados em óxidos mais básicos (como  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ), apresentam maior atividade em comparação com os catalisadores suportados em óxidos menos básicos (como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ ).

A atividade do catalisador também pode estar relacionada com características eletrônicas do suporte. Dados teóricos e

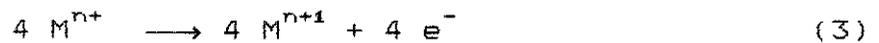
## INTRODUÇÃO

---

experimentais indicam que processos eletrônicos e moleculares na superfície de sólidos estão rigorosamente interligados.<sup>(36)</sup> A adsorção de moléculas altera as características eletrônicas da superfície do sólido influenciando a natureza das ligações entre essas moléculas e a superfície. Óxidos de metais de transição podem se tornar não-estequiométricos quando aquecidos ao ar ou oxigênio e, quando estão neste estado, são semicondutores.<sup>(36)</sup> Estes óxidos são divididos em função da perda ou do ganho de oxigênio durante seu aquecimento na presença de ar. O processo da ganho de oxigênio é representado pela equação 2:



essa etapa requer elétrons que só podem provir do metal, segundo a equação 3:



e o processo líquido é mostrado na equação 4:

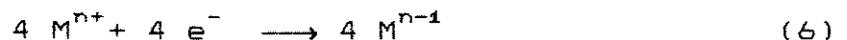


Os óxidos metálicos que comportam-se deste modo são classificados como semicondutores do tipo "p", por possuírem, após tratamento térmico, excesso de cargas positivas ou "buracos" positivos que orientam a migração de elétrons.

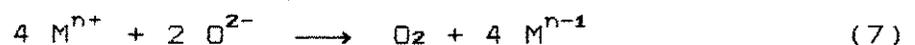
Por outro lado, o processo onde ocorre perda de oxigênio pela superfície do óxido sob aquecimento ao ar é representado pela equação 5:



os elétrons gerados reduzem a superfície do metal, segundo a equação 6:



o processo líquido é mostrado na equação 7:



Nestes óxidos, a condução elétrica ocorre devido a uma

## INTRODUÇÃO

---

migração de elétrons do metal para o íon  $M^{n+}$  e eles são classificados como semicondutores do tipo "n".

A tabela 3 mostra a classificação de alguns óxidos metálicos de acordo com seu comportamento quando aquecidos ao ar.

Tabela 3: Classificação dos semicondutores. (36)

Efeito do aquecimento ao ar	Classificação	Exemplos
Perda de oxigênio	tipo-n	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CrO <sub>3</sub> , CuO
Ganho de oxigênio	tipo-p	NiO, CoO, Cu <sub>2</sub> O SnO, PbO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Wasilewski et alii<sup>(34)</sup> observaram que catalisadores de Ziegler suportados em óxidos metálicos do tipo "n" apresentam melhores resultados de atividade com relação à polimerização de etileno e propileno do que aqueles suportados em óxidos do tipo "p".

### I.8 - Catalisadores Homogêneos de Ziegler.

Em 1958, Breslow e Newburg<sup>(37)</sup> descobriram que compostos de bis(ciclopentadienil)titânio(IV), solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, podiam ser usados com alquilalumínio na polimerização de etileno.

Atualmente, um grande número de sistemas homogêneos está sendo estudado para se entender melhor as etapas elementares da polimerização, visto que estas são menos complexas em sistemas solúveis do que em sistemas heterogêneos. Estudos cinéticos, medidas espectrométricas e aplicações de outros métodos ajudam a definir a natureza do sítio ativo, as interações entre o catalisador e o co-catalisador, as interações do catalisador com a olefina e ainda obter muitas outras informações importantes.

## INTRODUÇÃO

Sabe-se, por exemplo, que o  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  é um sistema solúvel mas torna-se heterogêneo quando o polietileno é formado.<sup>(38)</sup> Além disso, o sistema  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$  é facilmente desativado, o que o torna desinteressante para processos industriais.

Catalisadores homogêneos de Ziegler formados por um metalloceno do tipo  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  ou  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  e um aluminoxano (p.e. metilaluminoxano) como co-catalisador têm sido bastante estudados por apresentarem uma atividade tão alta quanto aquela observada para os melhores sistemas suportados.<sup>(38)</sup> Catalisadores desse tipo tem sido usados na produção de polipropileno altamente isotático (i-PP > 95%).<sup>(39)</sup>

As tabelas 4 e 5 apresentam um resumo dos diferentes sistemas catalíticos de Ziegler para polimerização de olefinas bem como suas atividades e estereoespecificidades.

Tabela 4 - Resumo dos principais sistemas de catalisadores de Ziegler, suas atividades na polimerização de etileno.

Catalisador	Geração	Atividade (kg PE/molTi.h.bar)	Ref
$\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$	1	72	40
$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	1	1500	41
$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{BL}^2$	2	4300	40
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$	3	7200	8
$\text{TiCl}_4/\text{BL}^1/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$	4	10000	22
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3)\text{Cl}/\text{MAO}$	5	12000	38

$\text{BL}^1$  - Base de Lewis(1) = p-toluato de etila

$\text{BL}^2$  - Base de Lewis(2) = diisoamil-éter

MAO - Metilaluminoxano

## INTRODUÇÃO

Tabela 5 - Resumo dos principais sistemas de catalisadores de Ziegler, suas atividades e estereosseletividade na polimerização de propileno<sup>(42)</sup>.

Catalisador	Geração	Atividade (kg PP/molTi.h.bar)	i-PP (%)
TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub>	1	1,4	27
TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl	1	1,2	87
TiCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl/BL <sup>2</sup>	2	25,0	98
TiCl <sub>4</sub> /MgCl <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	3	183,9	21
TiCl <sub>4</sub> /BL <sup>1</sup> /MgCl <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	4	36,1	91

BL<sup>1</sup> - base de Lewis(1) - etil p-toluato

BL<sup>2</sup> - base de Lewis(2) - diisooamil-éter.

### I.9 - Referências Bibliográficas:

- 1 - Modern Plastics International, P. Mapleston (ed), McGraw-Hill, New York, 1992.
- 2 - P. Gallí e J.C. Haylock, *Prog. Polym. Sci.*, 16 (1991) 443.
- 3 - H. Pechmann, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, 31 (1898) 2643.
- 4 - M. J. M. Curto e M. R. Tavares, "Química e Sociedade", Ed. Escolar, Lisboa, vol. 2, 1992, pg 25.
- 5 - K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin e H. Breil, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 541.
- 6 - G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1708.
- 7 - G. Natta, I. Pasquon e A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1488.
- 8 - P.D. Gavens, M. Bottrill, J.W. Kelland e J. McMeeking, em "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. Wilkinson, F.G.A. Stone e E.W. Abel (eds), Pergamon Press, Oxford, 1982, vol 3, pg 475.

## INTRODUÇÃO

---

- 9 - F.A.Bovey, F.C.McCrackin e H.L.Wagner, *Macromolecules*, 9 (1976) 76.
- 10 - K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Chapman and Hall Ltd., London, 1973, pg 47.
- 11 - F.Rodriguez em "Principles of Polymer Systems", Hemisphere Publishing Co., New York, 1982, pg 17.
- 12 - G. Natta e I. Pasquon, *Adv. Catal.*, 11 (1959) 1.
- 13 - G. Natta e G. Mazzanti, *Tetrahedron*, 8 (1960) 86.
- 14 - C.D. Nenitzescu, C. Huch e A. Huch, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 438.
- 15 - P.Cossée, E.J.Arlman, *J. Catal.*, 3 (1964) 80.
- 16 - M.C. Sacchi, I Tritto e P.Locatelli, *Prog. Polym. Sci.*, 16 (1991) 331.
- 17 - A. Zambelli e P. Ammendola, *Prog. Polym. Sci.*, 16 (1991) 203.
- 18 - M.Ystenes, *J. Catal.*, 29 (1991) 383.
- 19 - S. Murahashi, S. Nozakura e K. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34 (1961) 939.
- 20 - Y. Takashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 1201.
- 21 - K.W. Doak em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2<sup>a</sup> ed., A. Klingsberg e J. Muldoon (eds), John Wiley & Sons, New York, 1986, vol. 6, pg 383.
- 22 - A.Ito, H.Sasaki, M. Osaka, T.Iwao, K. Iwata to Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Japan. Kokai 7817,684 (1977), CA 89:25089 (1978).
- 23 - R. Pearce e V.A. Wilson to Imperial Chemical Industries Ltd, Ger Offen 2,627,108 (1976), CA 86:73413 (1977).
- 24 - D.R.S. Alvares e R. Quijada, em anais do 12<sup>o</sup> Simpósio Ibero-Americano de Catálise, IBP, Rio de Janeiro, 1990 pg 676.
- 25 - C. Bienfait to Solvay & Cia, Ger. Offen 2352154 (1974), CA 82:4757 (1975).

## INTRODUÇÃO

---

- 26 - Nippon Oil Co Ltd., Japan. Kokai 5874704 (1981), CA 99:159028 (1983).
- 27 - W. K. Rybak e J.J. Ziólkowski, *J. Mol. Cat.*, 11 (1981) 365.
- 28 - N.L. Holy, e R.S. Shelton, *Tetrahedron*, 37 (1981) 25.
- 29 - F.Ciardelli, C.Carlini, P.Pertici e G.Valentini, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A26** (1989) 327.
- 30 - J. Khorami, D. Choquete e F.M. Kimmerle, *Thermochim. Acta*, 76 (1984) 87.
- 31 - P.E. Garrou e B. C. Gates em "Polymer-Bound Transition Metal Complex Catalysts", D. C. Sherrington e P. Hodge (eds), John Wiley and Sons, New York, 1988 pg 123.
- 32 - S.J. Conway, J.W. Falconer, C.H. Rochester e G.W. Downs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 85 (1989) 1841.
- 33 - Solvay and Cie, Belg.Pat. 705 220(1968), CA 69:97339 (1968).
- 34 - A. Wasilewski, S.Pasynkiewicz e W.Skupinski, *Przem. Chem.*, 65 (1986) 19.
- 35 - A.Auroux e A.Gervasini, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6371.
- 36 - G.C. Bond "Heterogeneous Catalysis", Oxford University Press, Oxford, 1974, pg 28.
- 37 - D.S. Breslow e N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1958) 81.
- 38 - W. Kaminsky em "Handbook of Polymer Synthesis", parte A, Hans R. Kricheldorf (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, pg 1.
- 39 - W. Kaminsky, K. Soga, T.Shiono e S. Takemura, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, 8 (1987) 305.
- 40 - R. Vanhelden e A.F. Bickel, *Tetrahedron Lett.*, 12 (1959) 18.
- 41 - A. Rothemburg, *J. Poly. Sci.*, Parte A 3 (1965) 3038.
- 42 - P.Pino e R.Mülhaupt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 857.

## II - OBJETIVOS

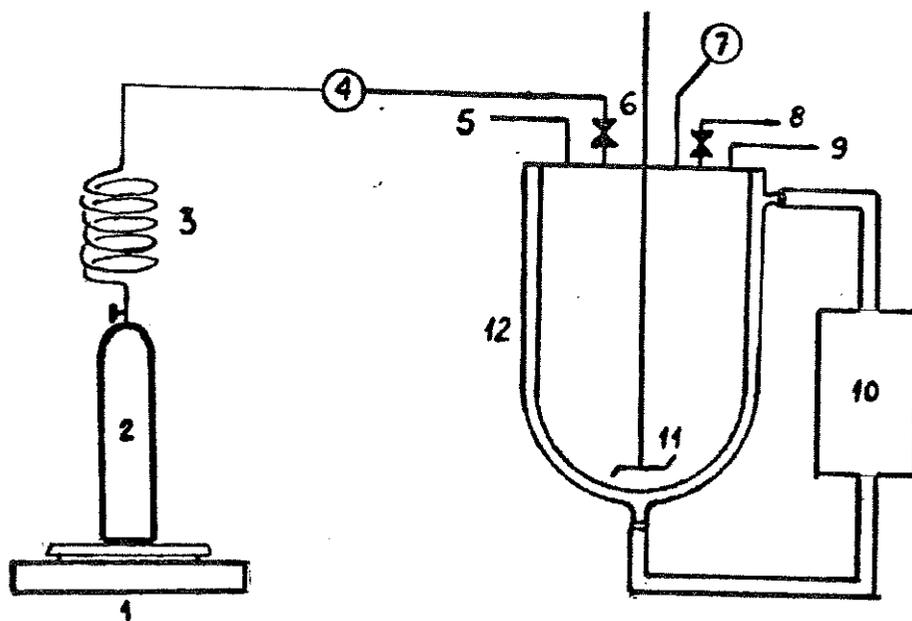
Os objetivos deste trabalho são:

- 1) Dimensionar e construir um reator de vidro para reações de polimerização pelo processo Ziegler-Natta.
- 2) Testar a eficiência do reator construído na polimerização do etileno, utilizando o catalisador de Ziegler convencional ( $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ ).
- 3) Estudar a atividade de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizado em óxidos metálicos ativados por redução com butil-lítio na polimerização do etileno.
- 4) Caracterizar o polietileno produzido pela temperatura de fusão, densidade, solubilidade e número de grupos metila por 1000 átomos de carbono da cadeia principal.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 - Construção de um Reator para Polimerização

A primeira fase desse trabalho envolveu o projeto e a construção de um reator para testar catalisadores em reações de polimerização de etileno pelo processo Ziegler-Natta. Esse reator foi inteiramente construído nas oficinas do Instituto de Química da UNICAMP, a partir de materiais disponíveis no mercado nacional. A figura 9 representa o esquema simplificado desse reator.



- |                                   |                           |
|-----------------------------------|---------------------------|
| 1 - balança                       | 7 - manômetro             |
| 2 - cilindro com monômero         | 8 - vácuo/argônio         |
| 3 - tubo flexível                 | 9 - válvula de alívio     |
| 4 - válvula reguladora de pressão | 10 - banho termostatizado |
| 5 - entrada de catalisador        | 11 - agitador mecânico    |
| 6 - válvula agulha                | 12 - reator de vidro      |

Figura 9: Esquema simplificado do reator de polimerização

## PARTE EXPERIMENTAL

---

O reator consiste de um recipiente cilíndrico com flange, manufaturado em vidro tipo pírex com 5mm de espessura, capacidade de 1 L, contendo uma "camisa externa" para refrigeração, conforme mostra a figura 10.



Figura 10: Detalhe fotográfico do reator de vidro.

Para fechar hermeticamente a peça de vidro utilizamos uma tampa de aço inoxidável 316. Esta tampa possui um furo central com rosca de 1/2 BSP e cinco furos com rosca de 1/4 NPT, dispostos simetricamente ao redor do primeiro. No furo central foi fixada

## PARTE EXPERIMENTAL

---

uma peça de aço inoxidável que possui um sistema de vedação constituído de quatro retentores de borracha, por onde passa o eixo do agitador mecânico. O agitador tem o formato de uma hélice e contém três pás. Nos furos adjacentes foram fixados um manômetro, duas válvulas de agulha, uma válvula de alívio de pressão e uma peça de aço inoxidável, onde foi adaptado um *septum* de borracha, que serve como entrada de solvente, de catalisador ou de algum outro reagente. A figura 11 mostra com detalhes a peça descrita:

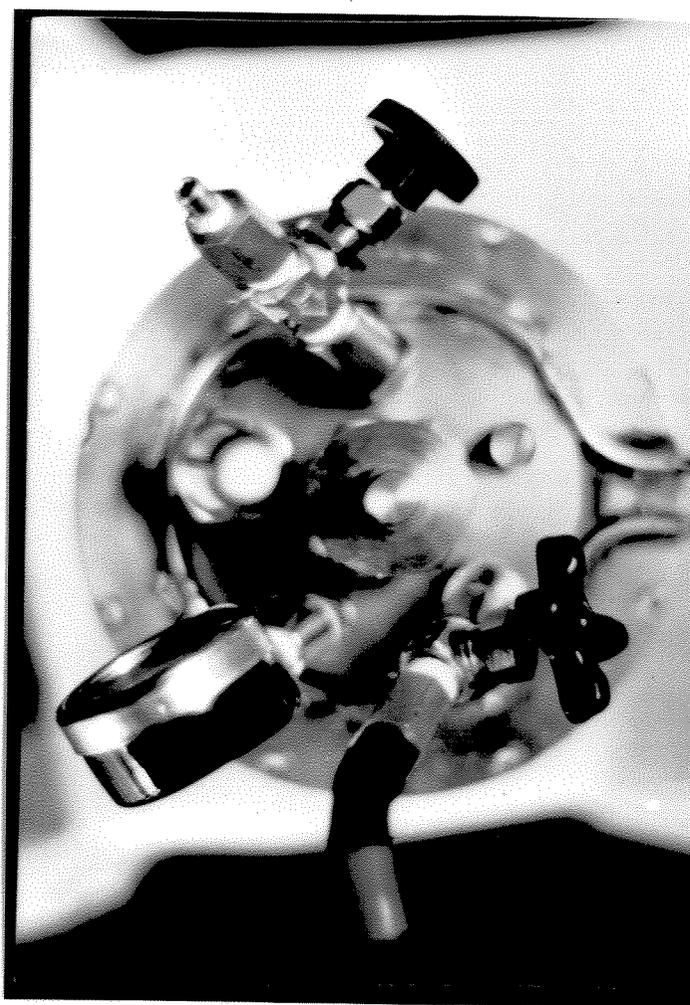


Figura 11: Detalhe fotográfico da tampa do reator.

Na tampa do reator está soldado um tubo de aço inoxidável de diâmetro 6 mm que está conectado ao banho termostaticado. Dessa

## PARTE EXPERIMENTAL

---

forma, quando o reator de vidro é aquecido, sua tampa também é.

A tampa de aço é ajustada sobre a flange do reator de vidro e parafusada em uma contra-tampa através de oito parafusos de aço. Para melhorar a vedação usa-se dois discos de borracha: o primeiro entre a tampa e a flange do reator de vidro e o segundo entre a contra-tampa e a flange. A figura 12 ilustra a montagem do reator.

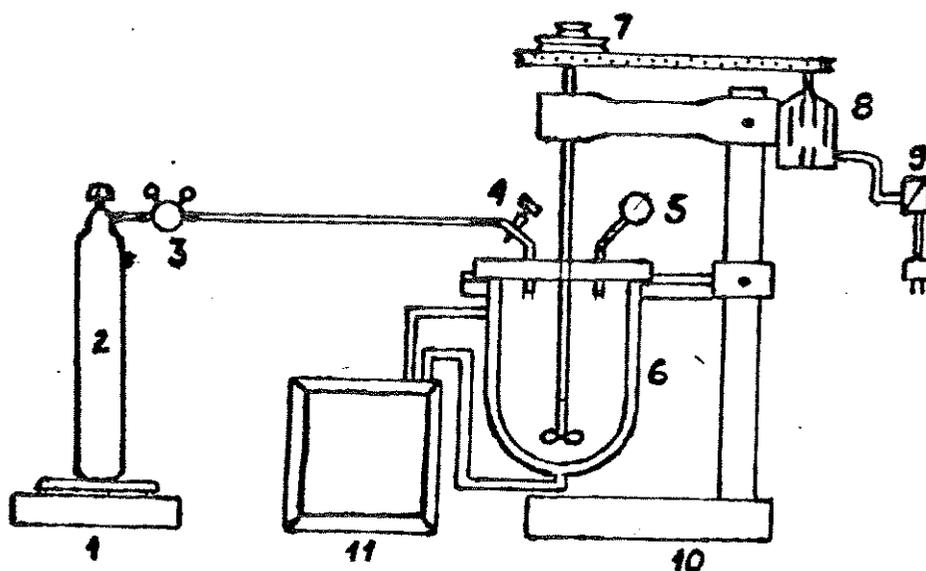


Figura 12: Reator montado

Após a montagem, o reator é colocado em uma estrutura de aço e fixado através de dois parafusos. Nesta estrutura temos um motor de indução, que funciona com uma tensão de 110 V, possui uma potência de 1/4 HP e rotação de 1700 rpm. O motor está ligado a um sistema correia-polia, usado para reduzir a velocidade de rotação

## PARTE EXPERIMENTAL

e transmitir seu movimento para o eixo do agitador mecânico do reator. O ajuste fino da velocidade de rotação do agitador pode ser feito com o uso de um variador de tensão ligado ao motor. A refrigeração do reator é feita por água usando um banho-circulador termostático de capacidade de 16 L e vazão 13 L/min, que mantém a temperatura do sistema constante. O conjunto formado por reator de vidro, base e motor tem dimensões de 30 cm x 40 cm x 70 cm e aproximadamente 60 kg. A figura 13 ilustra a montagem do sistema de polimerização.



- |                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| 1 - balança                       | 7 - polias              |
| 2 - cilindro com monômero         | 8 - motor               |
| 3 - válvula reguladora de pressão | 9 - variador de tensão  |
| 4 - válvula agulha                | 10 - estrutura          |
| 5 - manômetro                     | 11 - banho termostático |
| 6 - reator de vidro               |                         |

Figura 13: Sistema de polimerização.

Além das peças já descritas, no sistema de polimerização foram empregados ainda uma balança eletrônica marca CG Libor de capacidade de 6,2 kg, usada para se fazer o monitoramento do consumo de etileno durante as reações, uma válvula reguladora de pressão de dois estágios marca White Martins, usada para o

## PARTE EXPERIMENTAL

---

controle da pressão de trabalho, um cilindro de amostragem "lecture bottle" de capacidade 0,3 L, onde é colocado o monômero e tubos flexíveis de aço inoxidável 316 de diâmetro 3 mm.

### III.2 - Teste de Vazamento do Reator.

O reator foi montado e acoplado a um compressor de ar e carregado com ar atmosférico até uma pressão de 3 bar. Fez-se então o monitoramento da queda de pressão através da leitura do manômetro existente na tampa do reator a cada 15 min durante um período de 10 h. As medidas foram feitas tanto com o motor parado como com o motor em funcionamento em rotação de 350 rpm.

### III.3 - Polimerização de Etileno com Catalisadores de Ziegler Convencional e Suportado em Óxidos Metálicos.

#### III.3.1 - Reagentes e Solventes.

Etileno com grau de pureza mínimo 99,5% (White Martins SA).  
Tetracloroeto de titânio 99,5% (Riedel de Haen).  
n-Heptano p.a. (Ecibra).  
Trietilalumínio p.a. (Schering AG).  
Butil-lítio 1,6 M em hexano p.a. (Merck).  
Óxido de lantânio(III) p.a. (Merck).  
Óxido de manganês(IV) p.a. (Vetec).  
Óxido de magnésio p.a. (Vetec).  
Óxido de titânio p.a. (Alfa Products).  
Óxido de zinco p.a. (Vetec).  
Óxido de vanádio(V) p.a. (Vetec).

#### III.3.2 - Tratamento do Solvente.

Dois litros de n-heptano foram agitados com  $H_2SO_4$  concentrado (3 x 300 mL) em um Erlenmeyer durante 12 h. Após essa etapa,

## PARTE EXPERIMENTAL

---

separou-se o solvente da fase ácida em um funil de separação. O n-heptano foi transferido para outro recipiente, agitado vigorosamente em presença de cloreto de cálcio (aproximadamente 40 g/L de solvente) e deixado em repouso durante 12 h. Transferiu-se o n-heptano para um aparelho de refluxo e foram adicionadas fitas de sódio. Refluxou-se durante 10 h e destilou-se o solvente momentos antes da polimerização, numa faixa entre 95-99°C.

### III.3.3 - Preparação dos Catalisadores de Ziegler Suportados.

O catalisador de Ziegler suportado em óxido metálico foi preparado segundo o procedimento descrito abaixo.

O óxido metálico (cerca de 7 g) foi seco a vácuo durante 4 h numa temperatura de 120°C em um recipiente de vidro tipo Schlenk. Após essa etapa, adicionou-se 50 mL de heptano previamente tratado. Sob agitação constante, foram adicionados 1,1 mmol de butil-lítio por grama de óxido. A mistura foi agitada por 15 min. Adicionou-se então 1,0 mmol de tetracloreto de titânio por grama do óxido ativado. O excesso de tetracloreto de titânio foi retirado com heptano em um extrator Soxhlet durante 3 horas. O catalisador foi seco sob vácuo durante 1 h e usado imediatamente na reação de polimerização.

### III.3.4 - Reação de Polimerização de Etileno.

#### III.3.4a - Com Catalisador Convencional.

O reator foi previamente aquecido a 90°C durante 3 h sob vácuo, resfriado até 50°C e mantido nessa temperatura por mais 1 h a vácuo. Adicionaram-se então, sob atmosfera de argônio, de 250 a 300 mL do solvente tratado e 0,4 mL de trietilalumínio (3,0 mmol). A mistura foi homogeneizada sob agitação constante de aproximadamente 350 rpm durante 1 min. Adicionaram-se, sob agitação contínua, 0,03 mL de tetracloreto de titânio (0,3 mmol). Neste ponto, observou-se uma imediata mudança de cor da solução de

## PARTE EXPERIMENTAL

---

incolor para marrom escuro. Após 1 min, o etileno foi introduzido no reator a uma pressão constante de 2 bar. O consumo de etileno foi acompanhado pela variação da massa do cilindro de amostragem. Terminada a reação, abriu-se a válvula de alívio de pressão e adicionou-se aproximadamente 10 mL de etanol para interromper a reação. Agitou-se por mais 1 min e observou-se uma mudança de cor da solução para branco.

### III.3.4b - Com Catalisador Suportado.

Para a polimerização com catalisador suportado, as condições de trabalho e a quantidade de solvente no reator foram as mesmas da catálise convencional. Adicionaram-se 1 mL de trietilalumínio no reator e uma massa entre 300 a 500 mg do catalisador suportado. Sob agitação mecânica de aproximadamente 350 rpm introduziu-se o etileno à pressão constante de 2 bar. Após 15 min a reação foi interrompida com a adição de etanol, conforme já descrito na seção III.3.4a.

### III.3.5 - Tratamento do Polímero.

O polímero e a solução reacional foram transferidos do reator para um béquer de 1 L. Adicionou-se aproximadamente 30 mL de uma solução de ácido clorídrico 10% e agitou-se durante 12 h com agitador magnético. O polímero foi filtrado, lavado com três porções de 50 mL de heptano, e com três porções de 50 mL de solução alcoólica de HCl (10%), e então seco sob vácuo a 60°C.

### III.3.6 - Caracterização do Polímero.

#### III.3.6a - Teste de Solubilidade

A solubilidade de amostras de aproximadamente 0,25 g de polietileno foi determinada em 80 mL de diferentes solventes como

## PARTE EXPERIMENTAL

---

hexano, heptano, xileno e decalina a temperaturas de 75, 95, 105 e 135°C, respectivamente.

### III.3.6b - Análise Térmica.

A temperatura de fusão das amostras do polietileno sem tratamento térmico prévio foi determinada por medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um Termo-analisador 9900 com módulo DSC, modelo 910 da DuPont Instrumentos, utilizando panela de alumínio, atmosfera de nitrogênio e variação da temperatura de 20°C/min.

### III.3.6c - Medidas de Densidade.

A determinação da densidade do polietileno foi feita por picnometria utilizando o procedimento descrito pela American Society for Testing and Materials (ASTM) procedimento nº D792-66.

### III.3.6d - Espectroscopia no Infravermelho.

O espectro de transmitância na região do infravermelho dos filmes de polietileno foi obtido em um espectrofotômetro FTIR marca Perkin Elmer modelo 1600.

### III.3.6e - Espectroscopia RMN de <sup>13</sup>C.

O espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C do polietileno sólido foi obtido a 297 K em um espectrometro com polarização cruzada, marca Bruker modelo AC 300/P, utilizando tetrametilsilano como referência.

## IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO :

### IV.1 - Considerações sobre a Construção do Reator.

Por ter sido inteiramente construído com peças disponíveis no mercado nacional, o reator para polimerização teve um custo total 70% menor do que o seu similar importado. Apesar de ser um protótipo, o sistema funcionou adequadamente em todas as reações.

São inúmeras as vantagens de se trabalhar com um reator confeccionado em vidro. Pode-se acompanhar a formação do complexo catalítico imediatamente após o seu preparo, através da visualização da mudança de cor da solução de incolor para marrom escuro e, por outro lado, observar quando o catalisador não se forma devido à presença de umidade ou oxigênio no meio reacional. Também é possível acompanhar o desenvolvimento da reação, assistindo a formação do polímero. Entretanto, reatores desse tipo não podem ser utilizados em sistemas de alta pressão pois são relativamente frágeis, não suportam pequenos choques mecânicos e devem ser manuseados com extremo cuidado.

O reator de vidro foi construído com uma parede interna de espessura 5 mm, tornando-o capaz de suportar pressões muito maiores do que a pressão de trabalho. Após sua confecção, o vidro recebeu tratamento térmico a 560°C para eliminar as tensões internas e também passou por uma análise da eficiência do recozimento com um aparelho polaroscópico.

As peças que fazem parte do corpo do reator tais como tampa, contra-tampa, válvulas agulha, válvula de alívio de pressão e manômetro, devem ser confeccionadas por materiais resistentes à oxidação pois o catalisador de Ziegler decompõe-se facilmente, na presença de umidade, liberando ácido clorídrico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para evitar que, na montagem do reator, a tampa de aço inoxidável e a flange entrassem em contato direto, aumentando o risco de quebra do vidro, usamos um disco de borracha entre as duas peças. Isto pode prevenir uma possível quebra da flange do reator durante o aperto dos parafusos que prendem a tampa além de garantir uma boa vedação do conjunto.

Após a montagem do reator realizou-se um monitoramento da pressão interna do mesmo para verificar possíveis vazamentos. Os resultados são mostrados na figura 14.

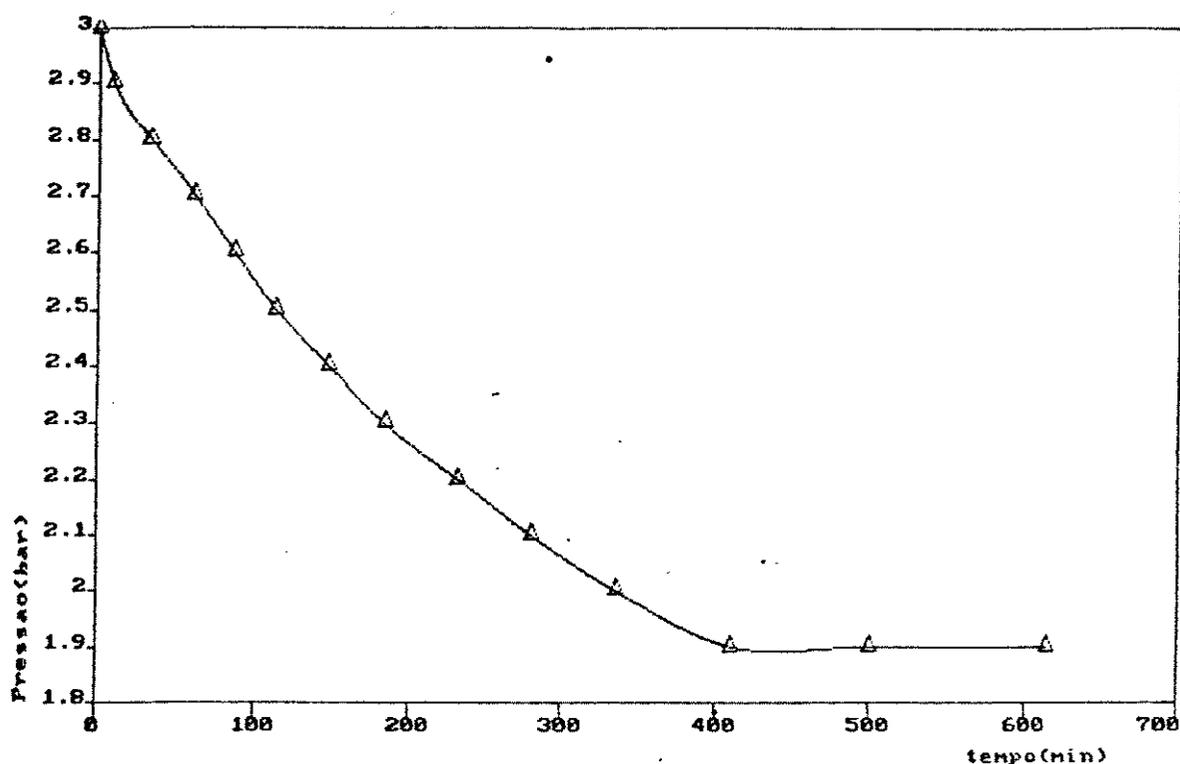


Figura 14: Variação da pressão interna do reator versus tempo (com agitador desligado).

Também foi observada a perda de pressão interna do reator com o motor em funcionamento, para avaliar a eficiência do sistema de vedação do eixo do agitador. A figura 15 mostra o decaimento da pressão com o tempo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

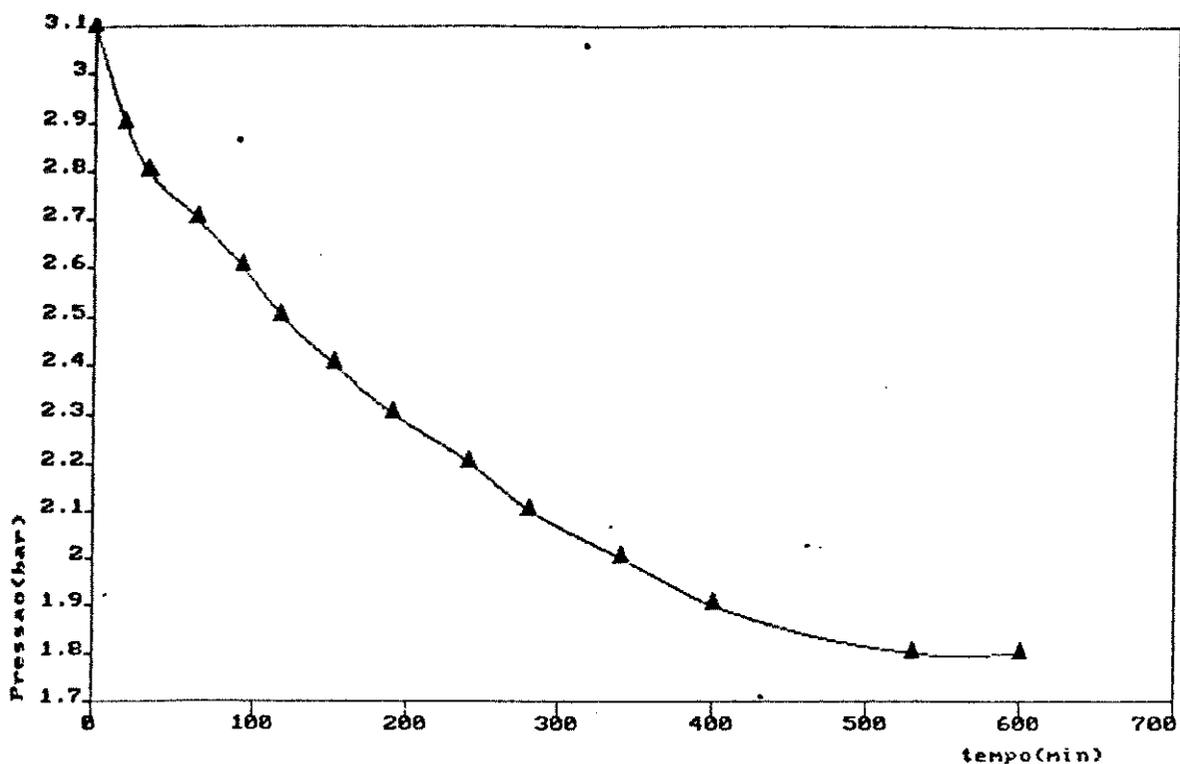


figura 15: Variação da pressão interna do reator versus tempo (com agitador ligado).

Os testes de vazamento do reator mostraram que o mesmo pode ser utilizado em reações que exijam um tempo de duração muito superior ao tempo tipicamente usado nos ensaios de polimerização. Nos gráficos podemos observar uma ligeira queda da pressão interna do reator devido a vazamentos. Nota-se que, durante a primeira hora de trabalho, a perda da pressão interna alcança um valor de apenas 10% da pressão inicial, independente do uso do agitador. O vazamento de gás do reator pode estar relacionado com um aperto insuficiente nos parafusos que prendem a tampa do mesmo ou com a capacidade de vedação dos retentores de borracha que estão colocados dentro da peça por onde passa o eixo do agitador. Considerando os resultados, podemos ter uma boa confiabilidade nos valores obtidos de consumo de etileno por tempo de reação, uma vez que trabalhamos com uma pressão baixa e um tempo de reação de 15 min. Para reações com tempo e pressão maiores, podemos sugerir a utilização de um número maior de retentores de borracha na peça

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

por onde passa o eixo do agitador mecânico. Devemos lembrar que os quatro retentores de borracha devem ser substituídos periodicamente pois perdem sua eficiência de vedação com o tempo de uso. O sistema de vedação do eixo do agitador está mostrado na figura 16.

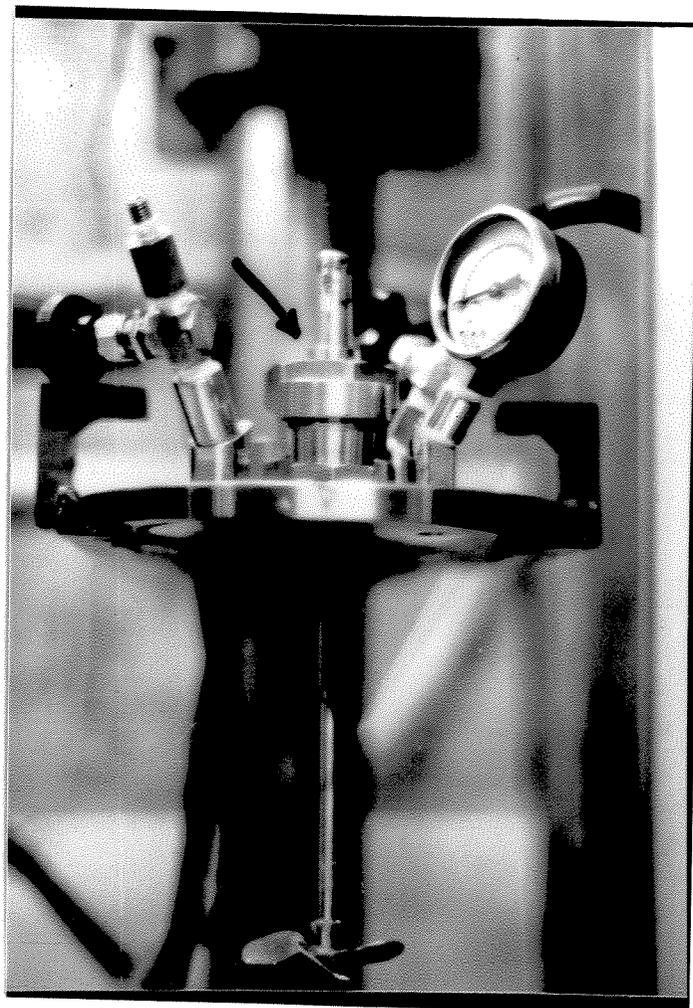


Figura 16: Detalhe do eixo do agitador.

Por motivo de segurança, o reator é provido de uma válvula de alívio de pressão, que pode ser regulada para funcionar numa faixa de 1 a 15 bar. Esse é um equipamento obrigatório em reatores de vidro e é útil em caso de um aumento brusco de pressão. Durante as reações a válvula de alívio foi regulada para descarregar a 6 bar.

Também por motivo de segurança, na saída do cilindro de etileno que vai para o reator, usamos uma válvula reguladora de

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

pressão de dois estágios que serve para manter constante a pressão do monômero no interior do reator durante a polimerização.

O controle da temperatura nas reações de polimerização é muito importante pois a velocidade da reação cresce exponencialmente com a temperatura.<sup>(1)</sup> Para manter a temperatura constante durante a reação, utilizamos um banho termostático de água e um circulador com capacidade de vazão igual a 16 L/min e precisão de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , que está conectado ao corpo e à tampa do reator para que durante a secagem a tampa também se aqueça e não retenha água por condensação. Na figura 17 mostramos um detalhe fotográfico da tampa do reator.

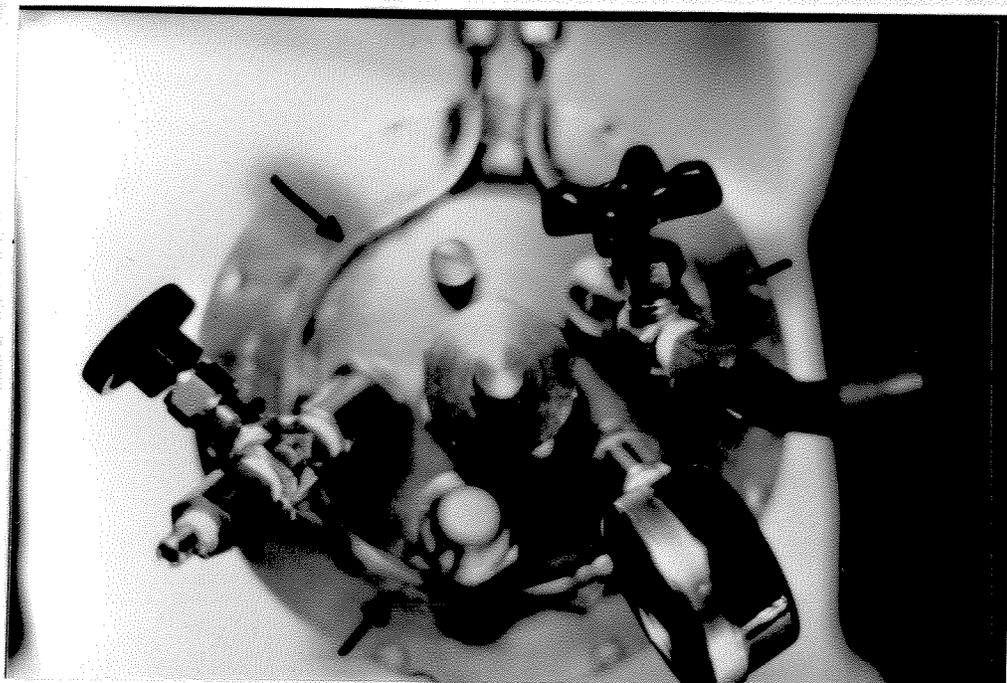


Figura 17: Detalhe fotográfico da tampa do reator.

A velocidade de agitação pode ser controlada dentro de uma faixa de rotação de aproximadamente 250 até 1100 rpm, com um sistema de polias ligadas ao eixo do agitador mecânico e ao circuito de variação de tensão acoplado ao motor. O detalhe do sistema de polias pode ser visto na figura 18.

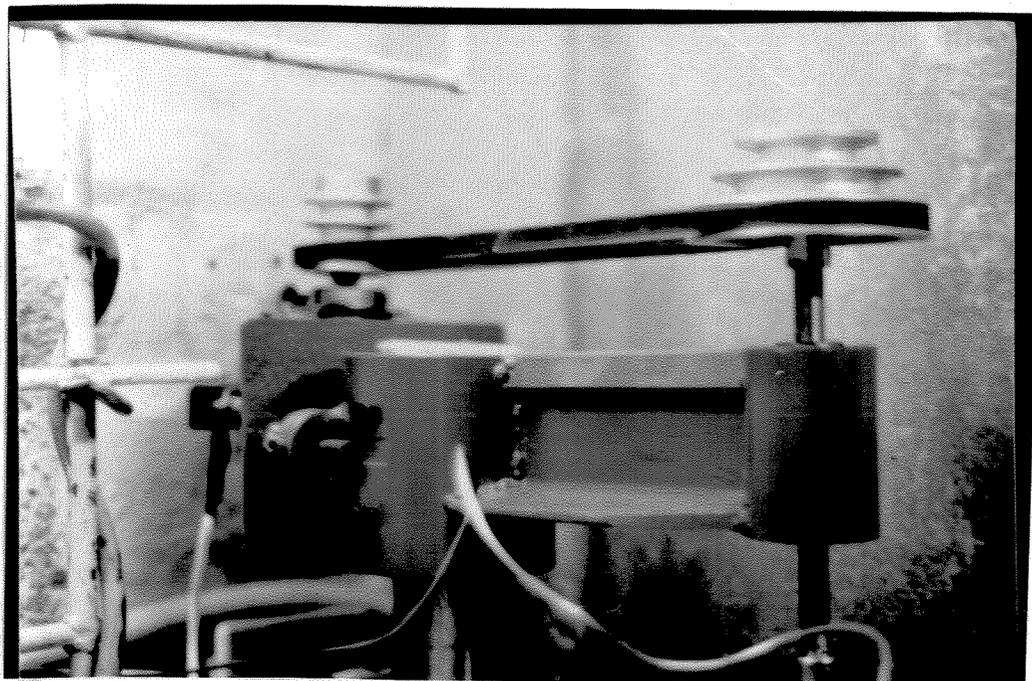


Figura 18: Detalhe do sistema de polias.

Ainda podemos acoplar ao eixo do agitador mecânico um medidor de frequência de rotação, que poderá ser útil em um possível estudo do efeito da velocidade de agitação na taxa de polimerização, conforme o trabalho de Keii *et alii*.<sup>(2)</sup>

O etileno usado na polimerização foi transferido para um cilindro de amostragem "lecture bottle" com massa de 1,5 kg, antes de ser introduzido no reator para que, durante o processo de polimerização, a massa do monômero consumido pudesse ser monitorada. A vantagem deste procedimento é que podemos fazer um controle da massa do etileno consumido na reação e, a grosso modo, ter-se uma idéia da atividade do catalisador. E esse é procedimento prático para um estudo da cinética da reação.

O grau de pureza do monômero usado na polimerização exerce forte influência nas características do polímero produzido tais

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

como: grau de cristalinidade, massa molar média, densidade, propriedades mecânicas, etc. Quanto maior for a pureza do monômero, maior será a facilidade de obtermos um polímero de alto grau de cristalinidade pois as cadeias poliméricas "empacotam-se" com maior facilidade. Em nosso projeto foi utilizado etileno de grau de pureza 99,5 %.

### IV.2 - Polimerização com Catalisador Convencional ( $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ).

A tabela a seguir apresenta os dados de atividade para o catalisador de Ziegler convencional, observada em sete diferentes experiências independentes.

Tabela 6: Atividade do catalisador  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ :  
(250 mL de heptano, 2 bar de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , t = 15 min e T = 55°C)

Exp. N <sup>o</sup>	$\text{TiCl}_4$ (mmol)	$\text{AlEt}_3$ (mmol)	atividade (kg PE /mol Ti .h.bar)
1	2,16	14,7	40,0
2	0,59	5,0	67,3
3	0,30	2,9	(15,0)
4	0,30	2,9	(31,1)
5	0,30	2,9	81,2
6	0,30	2,9	83,0
7	0,30	2,9	80,2

Uma das maiores dificuldades encontradas na polimerização está em reproduzir os dados de atividade, devido à diversidade dos parâmetros que influenciam as reações. Muitos detalhes experimentais devem ser observados para que sejam obtidos resultados precisos, devemos minimizar a quantidade de impurezas, principalmente água e oxigênio, no interior do reator antes de iniciar a reação.

O solvente também passou por um tratamento cuidadoso conforme

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

já foi mencionado na parte experimental (seção III.3.2), para garantir a retirada das substâncias que inativam o catalisador.

Um outro fator muito importante com relação à atividade do catalisador está relacionado com a velocidade de rotação do agitador mecânico. Estudos sobre atividade do catalisador de Ziegler mostram que a taxa de polimerização varia com a variação de velocidade de agitação devido a fatores difusionais do monômero dentro do meio reacional.<sup>(2)</sup> Por isso, em todas as reações trabalhou-se com uma freqüência de rotação constante e de aproximadamente 350 rpm.

Já é bem conhecido que na preparação do catalisador de Ziegler convencional são formados cristalitos complexos. A atividade do catalisador de Ziegler é influenciada pelo tamanho desses cristalitos que dependem da concentração do  $TiCl_4$  no meio reacional e do tempo de seu crescimento.<sup>(3)</sup> Os resultados mostrados na tabela 6 ilustram claramente esse efeito. No experimento 1, onde a concentração do catalisador é maior do que nos outros casos, a atividade é menor porque os sítios ativos estão menos disponíveis, devido à presença de cristalitos maiores. Na medida em que diminuimos a concentração do catalisador, o tamanho dos cristalitos diminui o que causa uma maior ocorrência dos sítios ativos, aumentando a atividade do catalisador. Já na experiência 3 da mesma tabela, temos uma brusca queda na atividade do catalisador e este fato pode ser explicado em termos da alta sensibilidade do processo à umidade e oxigênio. Por fim, conseguimos aperfeiçoar as condições dos experimentos e aumentar a atividade do catalisador até cerca de 80 kg PE/mol Ti.h.bar, que é um valor superior ao encontrado na literatura para catalisadores de Ziegler de primeira geração que é de 72 kg PE/mol Ti.h.bar.<sup>(4)</sup> Observa-se também que os resultados são reprodutíveis e estão dentro de um erro médio de  $\pm 2\%$ .

A quantidade de etileno gasto em função do tempo foi acompanhada na polimerização do catalisador convencional. A tabela 7 contém os valores do consumo de monômero por tempo de reação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 7 - Consumo da quantidade de  $C_2H_4$  por tempo de reação.

Tempo (min)	Consumo de $C_2H_4$ (g)
0	0
3	7,0
5	7,7
7	8,4
9	9,0
11	9,5
13	9,9
15	10,4
17	10,8
19	11,1
21	11,4
23	11,7
25	12,0
27	12,3
29	12,6
31	12,9

A figura 19 mostra o perfil da quantidade de monômero gasto por tempo de reação.

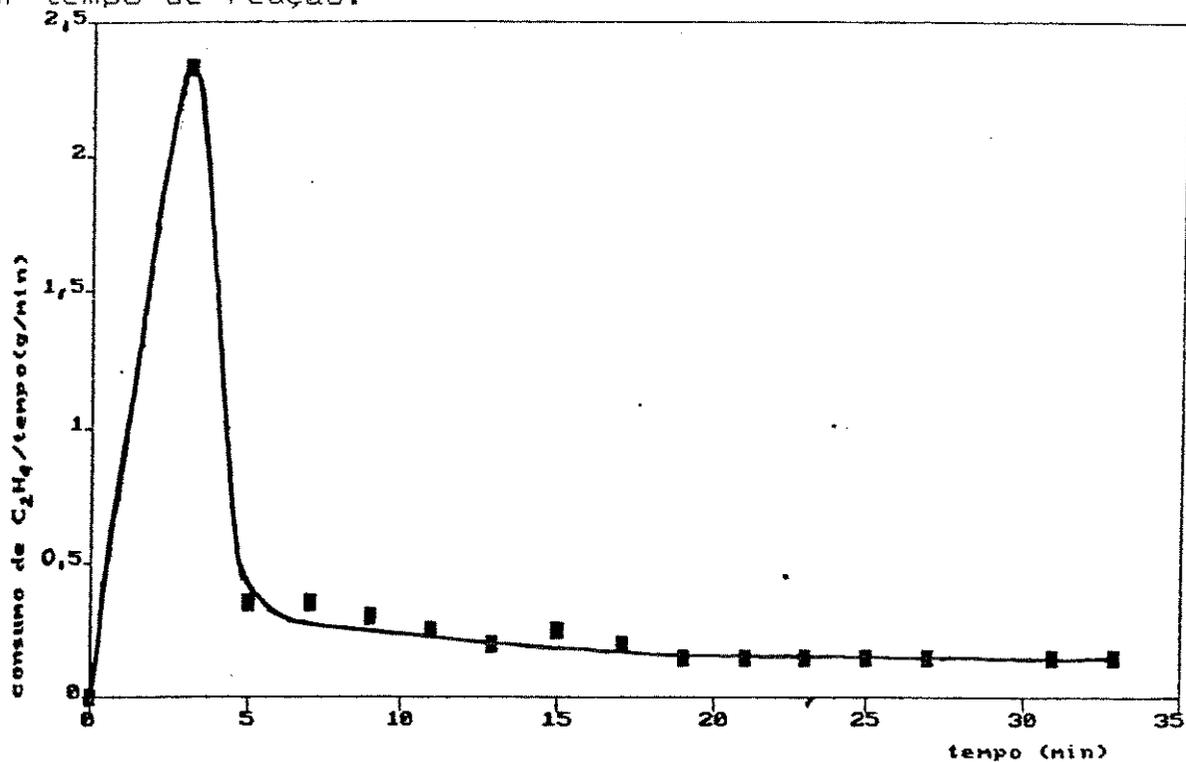


Figura 19: Cinética da polimerização de etileno com catalisador convencional.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Notamos que nos instantes iniciais da reação, o consumo de monômero é alto devido à disponibilidade de sítios ativos. Conforme os sítios vão sendo ocupados e as cadeias de polímero vão se formando, o consumo de etileno diminui gradativamente. O decaimento da atividade é atribuído à uma desativação química das espécies ativas do catalisador.<sup>(5)</sup> A diminuição da atividade catalítica depois de um certo tempo de reação demonstra que nem todas as espécies ativas exibem a mesma estabilidade e que algumas são desativadas mais rapidamente que outras.<sup>(6)</sup>

### IV.3 - Polimerização com Catalisador Suportado em Óxidos Metálicos Reduzidos.

A maioria dos suportes inorgânicos descritos na literatura passam por um pré-tratamento antes da heterogeneização.<sup>(7,8)</sup> Esse pré-tratamento freqüentemente consiste na calcinação dos suportes. O pré-tratamento influencia as propriedades da superfície e, conseqüentemente, a afinidade entre o suporte e o catalisador. A alteração das propriedades da superfície pode ser evidenciada por uma mudança de cor do suporte. A tabela 8 apresenta a cor dos suportes após a redução com butil-lítio.

Tabela 8 - Mudança de cor do suporte relacionada com a redução com butil-lítio.

suporte	cor antes da redução	cor após a redução
$\text{La}_2\text{O}_3$	branco	bege escuro
$\text{MgO}$	branco	branco
$\text{MnO}_2$	branco	bege escuro
$\text{TiO}_2$	branco	azul claro
$\text{ZnO}$	branco	amarel.claro
$\text{V}_2\text{O}_5$	verde claro	preto

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nota-se, pela mudança de cor, que o butil-lítio provocou alterações da superfície de todos os óxidos, que não foi observada no MgO.

Devido ao tempo gasto na preparação adequada do reator antes de cada polimerização, os catalisadores suportados foram testados numa primeira reação, imediatamente após seu preparo e numa segunda reação, 24 h após a primeira. A tabela 9 apresenta as quantidades de polietileno obtidas utilizando catalisadores de Ziegler suportados em óxidos metálicos ativados por redução com butil-lítio.

Tabela 9 - Produção de polietileno, usando  $TiCl_4$  suportado em óxidos metálicos reduzidos.

(250 mL de heptano, 1 mL  $AlEt_3$ , 2 bar  $C_2H_4$ , t = 15 min e T = 55°C)

suporte	massa do catal. (mg)	massa de pol. (g)
MgO	500	0,38
	500	0,14*
MnO <sub>2</sub>	400	6,80
	400	0,34*
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	11,24
	400	3,15*
TiO <sub>2</sub>	400	16,60
	500	1,38*
ZnO	500	0,85
	400	0,23*
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400	0,0

\* segunda reação realizada 24 h após a primeira.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Comparando-se os resultados da produção do polietileno entre a primeira e a segunda reação com o mesmo catalisador, podemos observar uma queda no seu valor de atividade. Este fato pode ser explicado em função da alta sensibilidade do catalisador. Durante o estoque, as possibilidades de uma contaminação através do contato com oxigênio ou umidade, aumentam de modo significativo, tornando o catalisador parcialmente inativo. Espera-se que resultados mais reprodutivos possam ser obtidos se a segunda polimerização fosse realizada imediatamente após a primeira e imediatamente após a preparação do catalisador, pois isso minimizaria problemas de inutilização do catalisador durante uma estocagem prolongada.

Várias técnicas já foram utilizadas para impregnar o catalisador de Ziegler sobre óxidos metálicos, principalmente MgO.<sup>(7-9)</sup> Em uma patente da Solvay and Cie<sup>(7)</sup> está descrito a preparação de um catalisador produzido pela reação entre MgO e  $\text{TiCl}_4$  que contém  $5,2 \times 10^{-5}$  mol de Ti/g suporte. Baulin<sup>(9)</sup> estudou o efeito da temperatura de calcinação do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  na preparação do catalisador  $\text{TiCl}_4/\text{MgO}/\text{AlEt}_3$  e conseguiu uma impregnação de  $2,2 \times 10^{-4}$  mol Ti/g suporte, para temperaturas de calcinação entre  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$ . Em outro trabalho, Matsuura *et alii*<sup>(8)</sup> conseguiram uma impregnação de  $2,0 \times 10^{-4}$  mol Ti/g suporte, através de uma técnica que envolve a agitação  $\text{TiCl}_4$  a quente com o MgO triturado com  $\text{AlEt}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . A técnica utilizada neste trabalho para a ativação dos suportes,<sup>(10)</sup> envolve a redução da superfície do óxido com butil-lítio, antes da impregnação do  $\text{TiCl}_4$ ; por esse procedimento pode-se obter uma impregnação de até  $1 \times 10^{-5}$  mol Ti/g suporte. Na época em que deveríamos fazer a determinação da quantidade de titânio na superfície dos óxidos, para ser utilizado no cálculo da atividade do catalisador suportado, o instituto não dispunha de uma lâmpada apropriada para análise de titânio por espectroscopia de absorção atômica e, portanto, tais análises não foram realizadas. A atividade dos catalisadores suportados foi calculada baseando-se em resultados paralelos do nosso grupo de pesquisa, que detectaram a presença de  $1 \times 10^{-5}$  mol Ti/g de óxido. É

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

importante mencionar que, como a análise da quantidade de titânio sobre a superfície do óxido não foi determinada, os cálculos podem trazer conclusões equivocadas pois sabemos que a facilidade de impregnação do catalisador de Ziegler na superfície do suporte depende de fatores como o caráter ácido da superfície, área superficial, granulação, etc. Como o trabalho envolveu a utilização de vários óxidos, cada qual com uma basicidade característica, obviamente que a quantidade de titânio sobre cada óxido deve ser diferente.

A tabela 10 mostra os resultados dos cálculos de atividade dos catalisadores de Ziegler suportados em óxidos metálicos reduzidos utilizados imediatamente após sua preparação.

Tabela 10 - Atividade de catalisadores suportados em óxidos reduzidos:  
(250 mL de heptano, 2 bar de etileno, t = 15min. , T = 50°C)

suporte	atividade* (Kg PE / mol Ti.h.bar )	atividade literatura
MgO	152	721 <sup>(6)</sup>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4496	4300 <sup>(10)</sup>
MnO <sub>2</sub>	3400	-
TiO <sub>2</sub>	8300	7557 <sup>(10)</sup>
ZnO	340	11,6 <sup>(11)</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	-

\* baseado em  $1 \times 10^{-5}$  mol Ti/g suporte

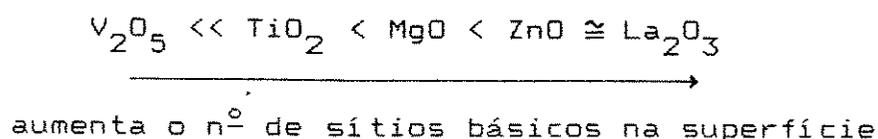
Os resultados que podemos comparar diretamente são os da atividade do catalisador suportado em TiO<sub>2</sub> e em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois envolvem a mesma técnica de ativação do suporte; os demais catalisadores foram preparados em condições de trabalho diferentes e suas atividades não servem como parâmetro. Entretanto, se desejarmos comparar os resultados da atividade em termos da técnica utilizada, verificamos que a técnica de redução da

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

superfície do óxido com butil-lítio melhora as características do suporte para impregnação do catalisador de Ziegler. Para catalisadores suportados em MgO, os valores de atividade são da mesma ordem de grandeza enquanto que, para catalisadores suportados em ZnO, a atividade é significativamente maior.

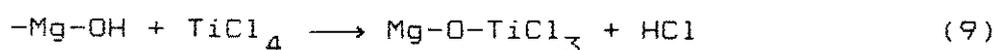
Auroux e Gervasini<sup>(12)</sup> apresentaram uma escala de basicidade de vários óxidos, frente a adsorção de moléculas de CO<sub>2</sub>, a qual está reproduzida na esquema 5.

Esquema 5: Basicidade relativa de vários óxidos.



Segundo esse autor, MgO e o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são óxidos básicos, TiO<sub>2</sub> e o ZnO são óxidos anfóteros e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é um óxido ácido.

Pela atividade dos catalisadores suportados, podemos notar uma certa concordância entre os resultados do nosso trabalho com o de Auroux e Gervasini. O catalisador suportado em óxido de vanádio não apresentou atividade na polimerização, devido ao caráter ácido de sua superfície. Já os catalisadores suportados em óxidos de lantânio e titânio apresentaram uma maior atividade devido à maior basicidade. Quanto ao catalisador suportado em óxido de magnésio, apesar de ser um óxido básico, não apresentou boa atividade. Normalmente os catalisadores suportados em MgO são preparados a partir da calcinação do MgOH.<sup>(7-9)</sup> O TiCl<sub>4</sub> reage com os grupos hidroxila da superfície do óxido, de acordo com a equação 9.<sup>(3)</sup>



A baixa atividade do catalisador TiCl<sub>4</sub>/MgO/AlEt<sub>3</sub> pode ser explicada em função da dificuldade de redução da superfície do MgO pelo butil-lítio.

A mudança de cor do óxido após o pré-tratamento com butil-lítio é uma evidência de que ocorreu a redução de sua superfície. A partir da tabela 8 podemos identificar os suportes

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

que foram reduzidos. Os óxidos de lantânio, manganês e titânio mudaram de cor após o pré-tratamento. Com isso a afinidade da superfície desses suportes com o catalisador aumentou. Conseqüentemente observamos altos valores de atividade para tais catalisadores. Esperava-se que os catalisadores suportados em ZnO e  $V_2O_5$  apresentassem bom valores de atividade, assim como os catalisadores suportados em óxidos reduzíveis, conforme prevê o trabalho de Wasilewski *et alii.*<sup>(13)</sup> A baixa atividade desses catalisadores pode ser decorrência de uma redução incompleta da superfície do óxido (notar que ZnO ficou amarelo claro após pré-tratamento) ou devido à uma desativação do catalisador, tendo em vista a grande sensibilidade dos catalisadores de Ziegler.

A tabela 11 contém os valores do consumo de monômero por tempo de reação na polimerização com  $TiCl_4$  suportado em  $TiO_2$  reduzido

Tabela 11: Consumo da quantidade de  $C_2H_4$  por tempo de reação.

Tempo (min)	Consumo de $C_2H_4$ (g)
0	0
3	7,8
5	10,2
7	12,3
9	14,7
11	17,0
13	19,2
15	21,3

A figura 20 mostra o perfil da quantidade de monômero gasto por tempo de reação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

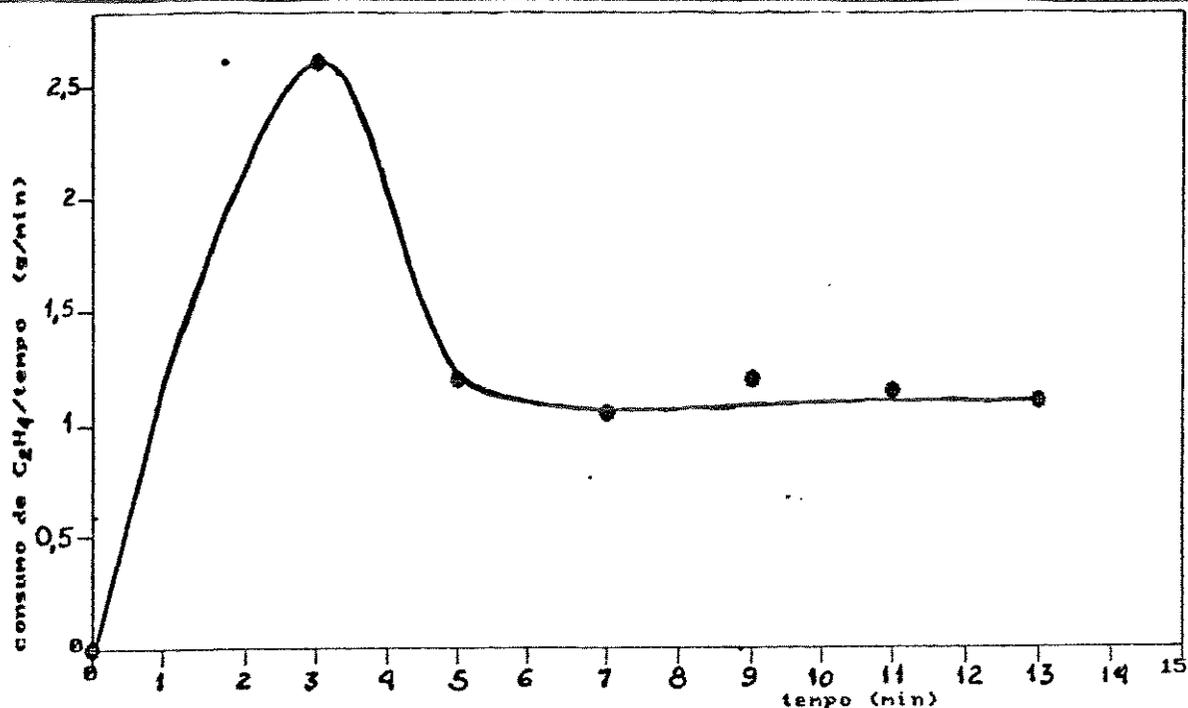


Figura 20: Cinética da polimerização de etileno com catalisador suportado em óxido reduzido.

Observamos novamente um alto consumo de monômero no início da reação e depois um ligeiro decaimento. O número de sítios ativos nos catalisadores suportados é muito maior do que no catalisador convencional.<sup>(14)</sup> Portanto, a perda de atividade com o tempo de reação para este catalisador é menos pronunciada que no catalisador convencional.

### IV.4 - Caracterizações de Polímero.

#### IV.4.1 - Solubilidade.

Testes de solubilidade formam a base dos mais antigos procedimentos para caracterização de materiais plásticos. Esse teste pode ser útil na seleção do solvente ou mistura de solventes apropriados para a separar o polímeros de outros constituintes ou impurezas. Entretanto, em muitos casos a solubilidade varia consideravelmente para diferentes amostras do mesmo polímero.

Foi observada a solubilidade do polímero produzido na

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

catálise convencional. Com esse procedimento pode-se ter uma análise qualitativa da faixa de densidade que se enquadra o polímero. Os resultados são mostrados na tabela 12.

Tabela 12: Solubilidade do PE em diferentes solventes e temperaturas.

solvente (80 mL)	massa do polímero	temperatura (°C)	comportamento
hexano	0,23 g	75	insolúvel
heptano	0,30 g	95	insolúvel
xileno *	0,21 g	105	insolúvel
decalina	0,26 g	135	solúvel

\* mistura de isômeros

O polietileno apresentou-se insolúvel em hexano, heptano e xileno em temperaturas entre 75 e 105°C, e solúvel em decalina a 135°C (0,26 g de polietileno em 80 mL de decalina). Observa-se que a dissolução em decalina ocorre apenas acima da temperatura de fusão do polímero. Este dado pode ser indicativo de que temos um material com alto grau de cristalinidade.

### IV.4.2 - Temperatura de fusão.

A temperatura de fusão dos polímeros foi determinada por calorimetria exploratória diferencial. Essa técnica permite o acompanhamento da transição de fases de uma variedade de materiais, através da medida da variação da quantidade de calor envolvida na transformação. No caso da determinação da temperatura de fusão de materiais poliméricos, medidas de DSC mostram-se bastante eficientes e precisas conforme é mostrado nas figuras 21 e 22.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

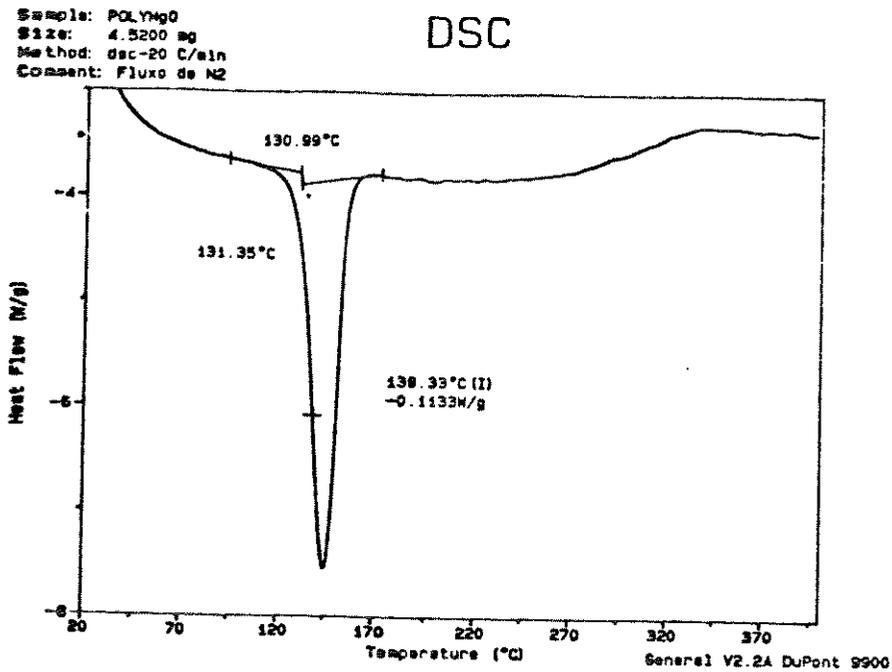


Figura 21: Termograma do PE produzido com  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  obtido a partir de DSC.

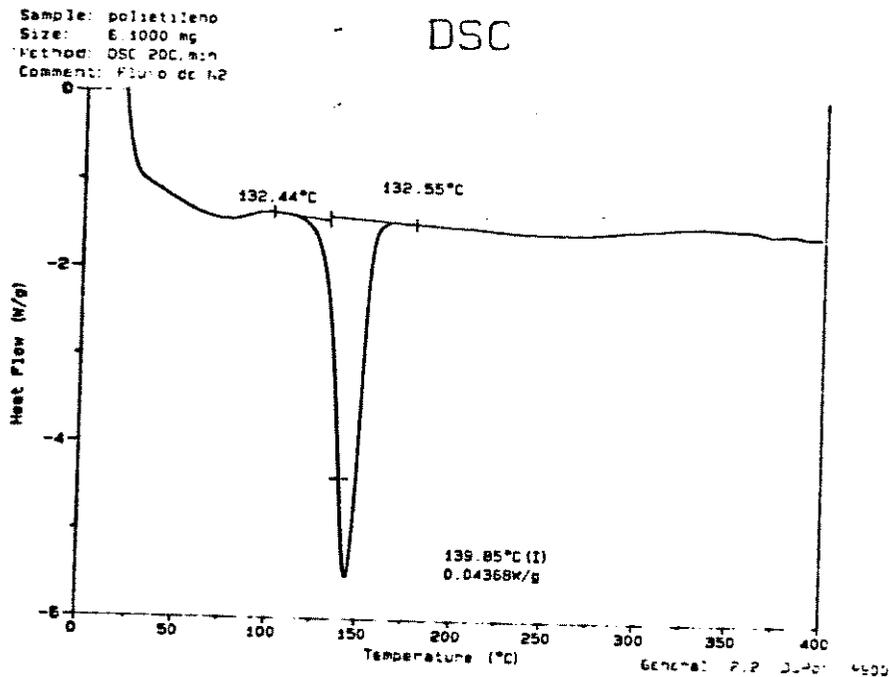


Figura 22: Termograma do PE produzido com  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{AlEt}_3$  obtido a partir de DSC.

O resumo dos resultados da temperatura de fusão do polietileno produzido por diferentes catalisadores está mostrado

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

na tabela 13.

Tabela 13 - Temperatura de fusão do PE obtido com diferentes catalisadores.

catalisador	temperatura de fusão ( $\pm 1^\circ\text{C}$ )
TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub>	131
TiCl <sub>4</sub> /MgO/AlEt <sub>3</sub>	131
TiCl <sub>4</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub>	132
TiCl <sub>4</sub> /ZnO/AlEt <sub>3</sub>	135
TiCl <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	132

A largura da banda endotérmica dos termogramas está relacionada com a distribuição de massa molar do polímero. Quanto mais larga for essa banda, maior será a distribuição da massa molar. Observamos que, tanto no polietileno obtido pelo catalisador convencional como pelo catalisador suportado, a largura da banda endotérmica, que indica os pontos de início e término da fusão da massa polimérica, é de aproximadamente  $15^\circ\text{C}$ . Para polímeros, que possuem massas molares altas, essa faixa pode ser considerada pequena o que sugere uma distribuição de massa molar pequena.

Para o polietileno produzido pelo processo Ziegler-Natta, uma temperatura de fusão de  $130^\circ\text{C}$  é característica de polímeros com massa molar média numérica entre 5.000 e 15.000, contendo de 5 a 7 grupos metílicos por 1000 átomos de carbono na cadeia polimérica e um grau de cristalinidade mínima de 81%.<sup>(15)</sup> Quanto menor a quantidade de grupos metílicos na cadeia principal do polímero, maior será a facilidade de um empacotamento da cadeia e isso se reflete nas propriedades físicas do polímero, tais como grau de cristalinidade, temperatura de fusão e densidade. Para polietilenos com menos de 1 grupo metílico por 1000 átomos de carbono, a temperatura de fusão é de  $132^\circ\text{C}$ .<sup>(14)</sup> Temperatura de

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

fusão igual a 133°C foi relatada para polietileno com uma massa molar média numérica ( $\bar{M}_n$ ) entre 5000 e 15000 e 0,15 a 0,96 grupos metílicos por 1000 átomos de carbono. <sup>(14)</sup>

### IV.4.3 - Densidade.

A densidade dos polímeros obtidos foi determinada pelo procedimento descrito pela ASTM, procedimento n<sup>o</sup> D792-66, e os resultados são mostrados na tabela 14.

Tabela 14 - Densidade do polietileno obtido com diferentes catalisadores:

catalisador	densidade ( $\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ )
TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub>	0,94
TiCl <sub>4</sub> /MgO/AlEt <sub>3</sub>	0,93
TiCl <sub>4</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub>	0,94
TiCl <sub>4</sub> /ZnO/AlEt <sub>3</sub>	0,97
TiCl <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> /AlEt <sub>3</sub>	0,94

A densidade dos polímeros está dentro da faixa de valores de densidade do polietileno produzido pelo processo Ziegler-Natta <sup>(14)</sup>, ou seja, de 0,940 a 0,965 g/cm<sup>3</sup>. Temos também uma coerência entre os valores de densidade e os valores de temperatura de fusão. Observamos que o PE mais denso é aquele que apresentou maior temperatura de fusão.

### IV.4.4 - Espectroscopia no Infravermelho.

O espectro na região de IV do polietileno foi obtido e está mostrado nas figuras 23 e 24.

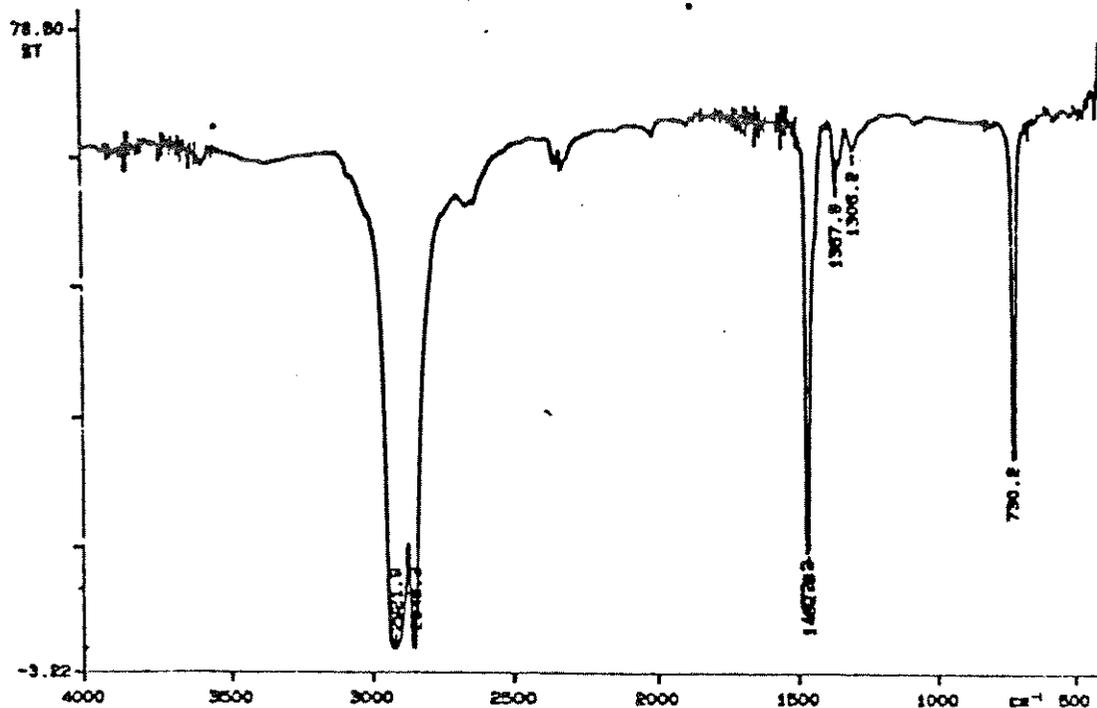


figura 23 - Espectro IV do PE obtido pelo catalisador  $TiCl_4/AlEt_3$ .

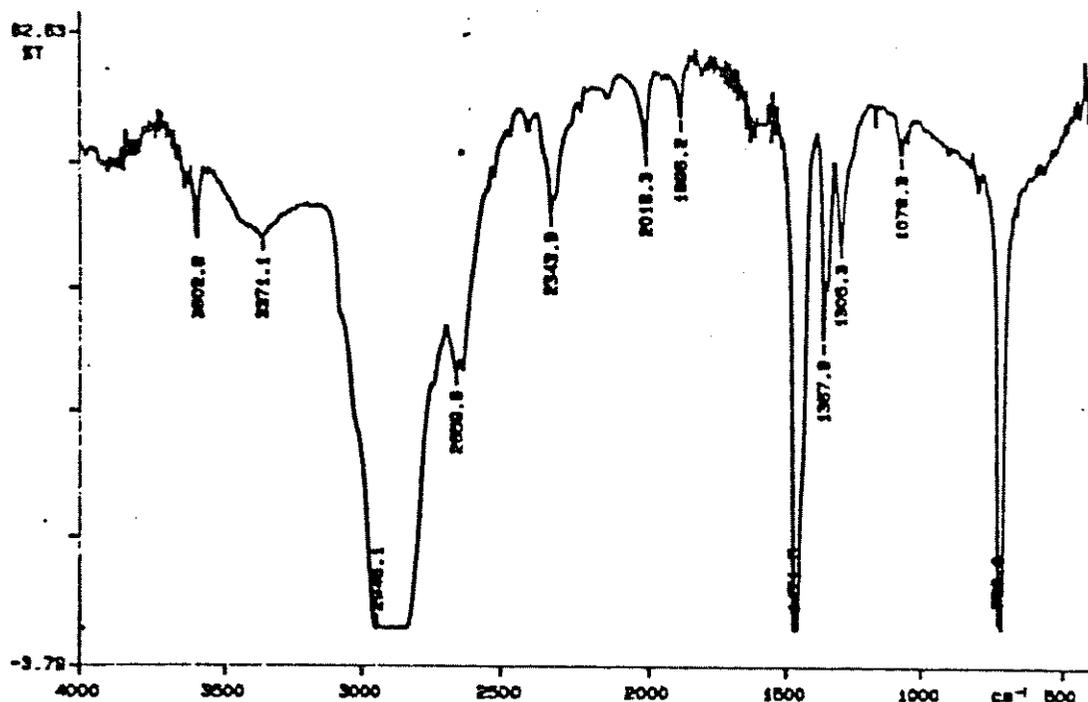


figura 24 - Espectro IV do PE obtido pelo catalisador  $TiCl_4/TiO_2/AlEt_3$ .

Observa-se a presença das bandas típicas de metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) nas regiões de 2920, 2850, 1470 e  $730\text{ cm}^{-1}$ . Podemos notar também que a banda relativa aos grupos metílicos ( $-\text{CH}_3$ ), na região de  $1370\text{ cm}^{-1}$ , aparece com pouca intensidade, indicando que nas moléculas do polímero existem poucos grupos metílicos por átomos de carbono. Comparando-se o espectro IV obtido do PE produzido pelo catalisador  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  com o espectro IV de um HDPE padrão podemos notar grandes semelhanças o que leva-nos a concluir que o polímero produzido é um polietileno linear de alta densidade. Nota-se a pequena intensidade da banda relativa aos grupos metílicos, em  $1367,8\text{ cm}^{-1}$ , tanto no espectro IV da figura 23 como o da figura 24, indicando uma baixa concentração dos grupos  $\text{CH}_3$  nos polímeros produzidos por diferentes catalisadores.

### IV.4.5 - Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ .

A espectroscopia de RMN é geralmente útil para todos os materiais cujos núcleos dos átomos possuem um momento magnético, tais como  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{17}\text{O}$ , etc. Existe um crescente interesse na aplicação de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  na análise de polietileno, pois essa técnica permite medir diretamente a concentração de grupos terminais saturados, bem como a concentração de grupos terminais olefínicos na cadeia polimérica.<sup>(16)</sup> Polietileno preparado pelo processo Ziegler-Natta possui predominantemente grupos terminais saturados em sua molécula enquanto que polietileno preparado pelo processo Phillips apresenta maior número de grupos terminais olefínicos.<sup>(15)</sup>

O espectro de RMN $^{13}\text{C}$  do polietileno obtido pelo catalisador  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  está mostrado na figura 25.

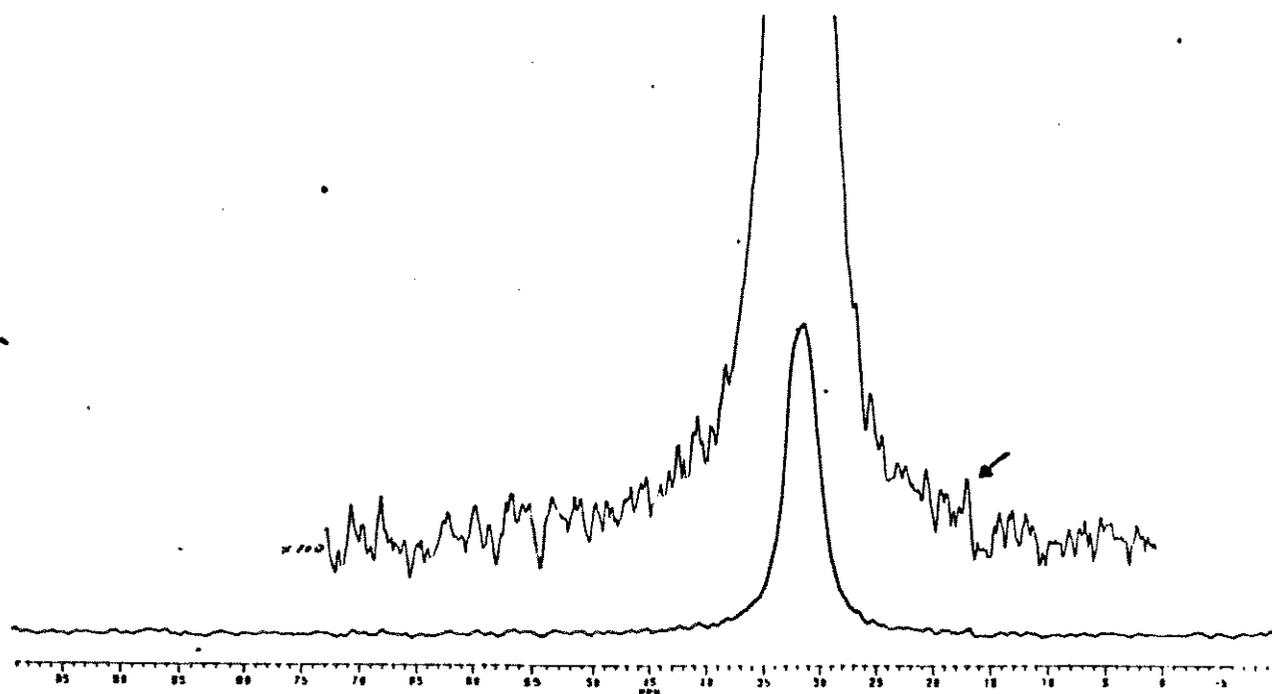


Figura 25 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C do PE obtido pelo catalisador TiCl<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub>.

O sinal observado a 32 ppm mostra a ressonância dos núcleos pertencentes aos grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-). Podemos ainda observar um possível pico na região de 17 ppm que é referente à ressonância de núcleos de grupos saturados (-CH<sub>3</sub>), que podem ser tanto grupos terminais da cadeia principal como grupos pertencentes às ramificações da cadeia principal. Pela análise do espectro podemos afirmar que a concentração de grupos metílicos está na mesma ordem de grandeza que a sensibilidade do aparelho, ou seja, menos que 0,5% grupos metílicos estão presentes na cadeia polimérica.

#### IV.5 - Referências Bibliográficas:

- 1 - S.J. Carvalho, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1992.
- 2 - T.Keii, M.Taira e T.Takagi, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 206.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

- 3 - P.D. Gavens, M. Bottrill, J.W. Kelland e J. McMeeking em "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. Wilkinson, F.G.A. Stone e E.W. Abel (eds), Pergamon Press, Oxford, 1982, vol 3, pg 475.
- 4 - R. Vanhelden e A.F. Bickel, *Tetrahedron Lett.*, 12 (1965) 18.
- 5 - T. Keii em "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha LTD., Tokyo e Chapman & Hall LTD., London, 1972, pg 40.
- 6 - A. Schnauß e K-H Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 11 (1990) 315.
- 7 - Solvay and Cie, Belg. Pat. 705220 (1968), C.A. 69 (1968) 97339.
- 8 - K. Matsuura, N. Kuroda, T. Shiraishi e K. Miyoshi to Nippon Oil Co. Ltd, Pat. Jpn. 7613193 (1978), C.A 85:143833 (1979).
- 9 - A.A. Baulin em C.A. 98:107842 (1991).
- 10 - S.Jericó, U.Schuchardt, W.Kaminsky e I.Joekes, *J. Polym. Sci.*, parte A, in press.
- 11 - A.Wasilewski, S.Paynkiewicz e W.Skupinski, *Przem. Chem.* 65 (1986) 19.
- 12 - A. Auroux e A. Gervasini, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6371.
- 13 - A. Wasilewski, S. Paynkiewicz e W. Skupinski, *Przem. Chem.*, 65 (1986) 19.
- 14 - G.C. Bond em "Heterogenous Calaysis", Oxford University Press, Oxford, 1974, pg 52.
- 15 - Handbook of Polymer, J.Brandrup e E.H.Immergut (eds), John Wiley & Sons Inc., New York, 1975, pg V-13.
- 16 -T.R.Crompton, em "The Analisis of Plastics", R. Belcher, D. Betteridge e L. Meites (eds), Pergamon Series in Analytical Chemistry, vol 8, Pergamon Press, (1984), 23.

## V - CONCLUSÕES

Os resultados do trabalho realizado permite concluir:

1 - O sistema para polimerização de Ziegler-Natta construído neste projeto apresenta boa funcionalidade, é de fácil manuseio, fornece resultados reprodutíveis pode ser usado em outras reações que empreguem atmosfera inerte e pressões até 3 bar.

2 - O catalisador convencional testado apresentou uma atividade compatível aos valores descritos na literatura.

3 - A redução dos óxidos permite uma heterogeização mais eficiente do catalisador de Ziegler.

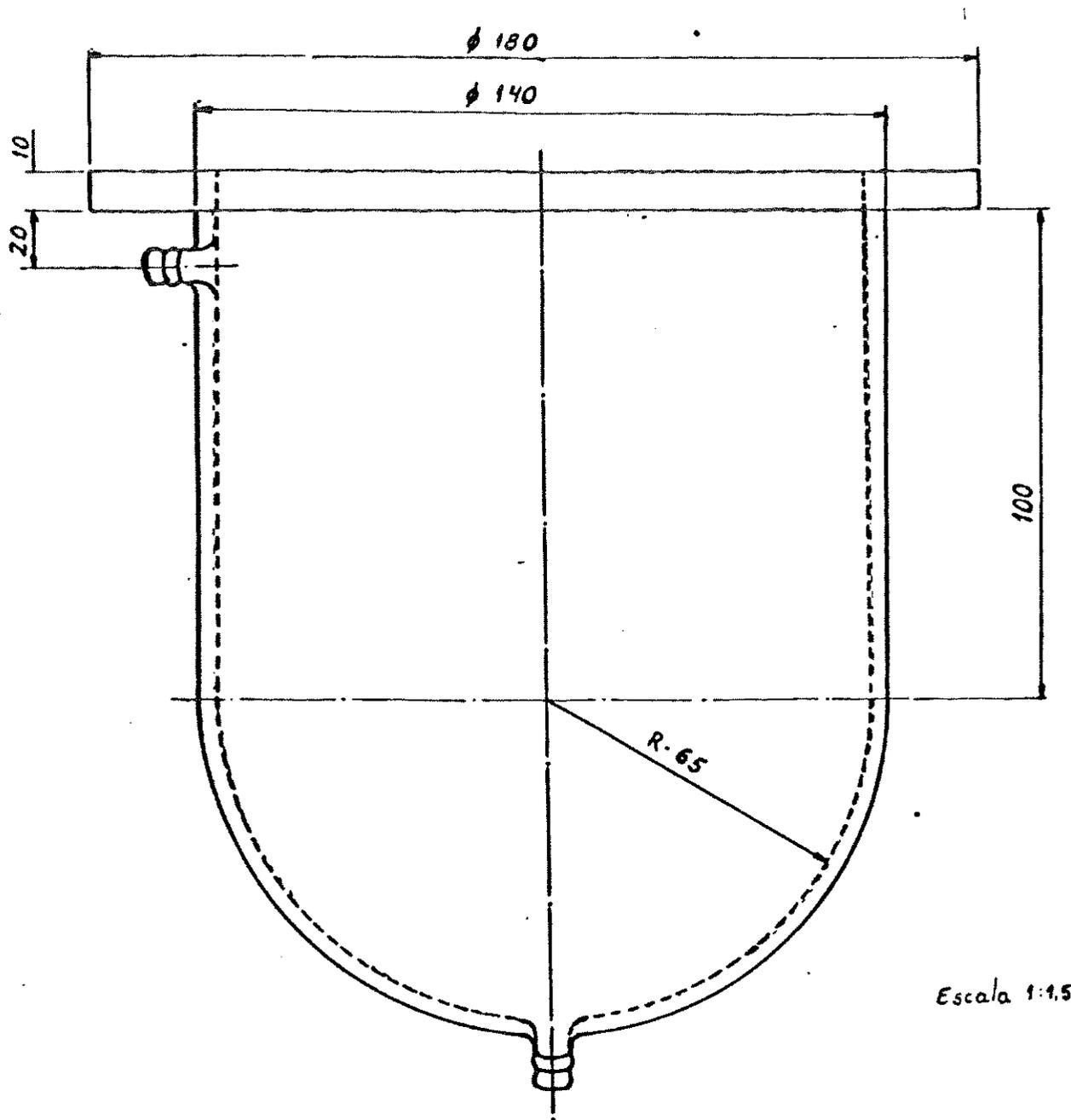
5 - O catalisador suportado em óxido de titânio apresentou uma atividade pelo menos 100 vezes maior que o catalisador convencional.

6 - A análise do polímero indicou que foi produzido HDPE linear, com uma baixa concentração de grupos metílicos nas cadeias poliméricas e alto grau de cristalinidade.

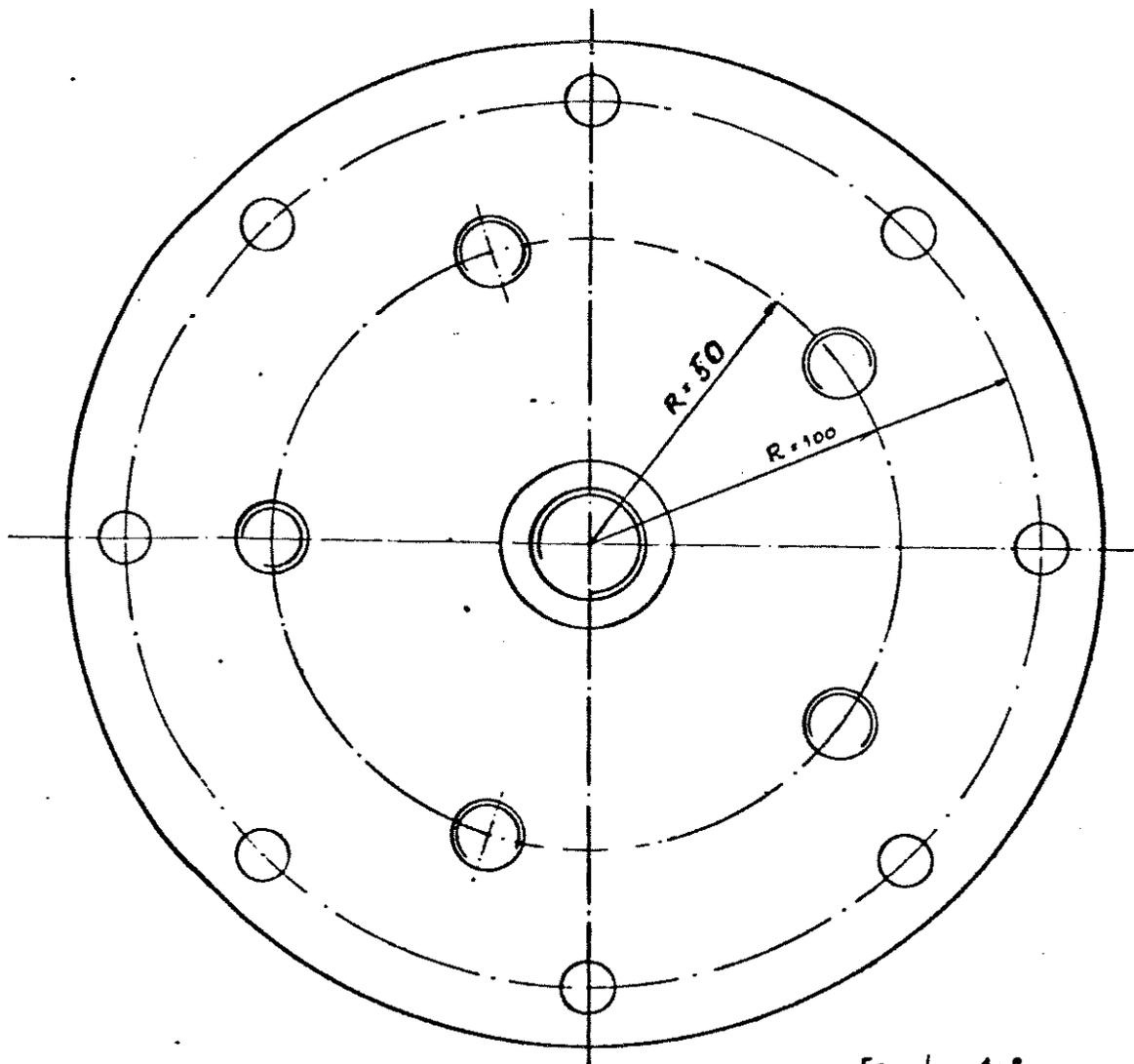
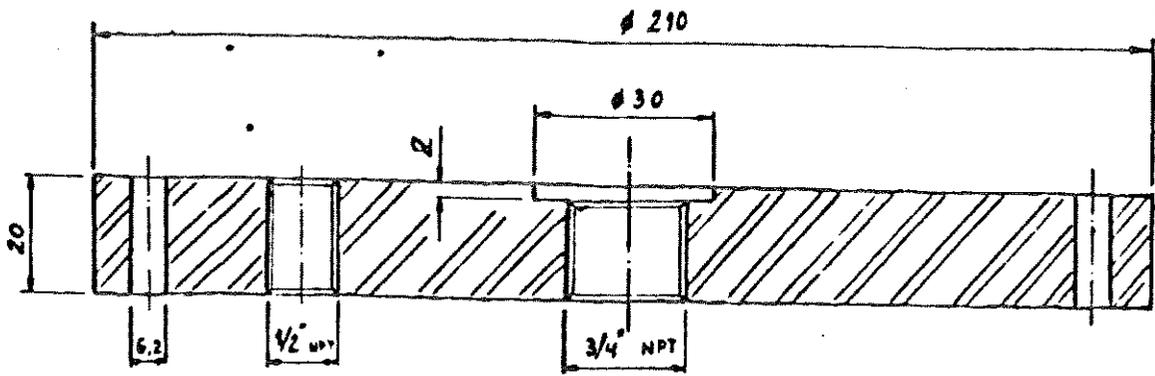
## VI - APÊNDICE

A tabela abaixo relaciona as peças e materiais usados na construção do reator. Nas próximas páginas estão os respectivos desenhos.

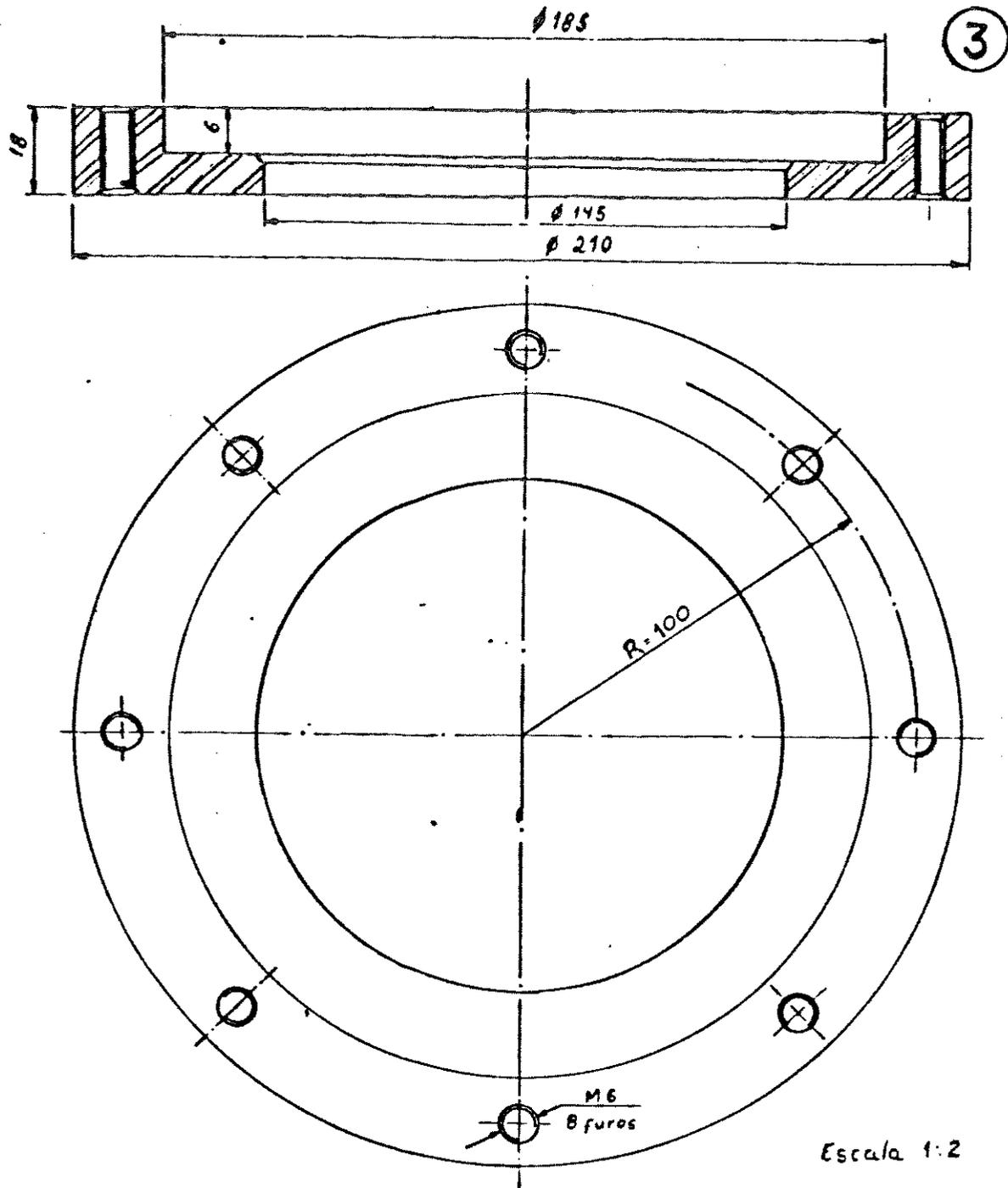
POSIÇÃO	QUANT.	DESIGNAÇÃO	MATERIAL
01	01	reator	vidro pirex
02	01	tampa	aço 316 □ 230 x 30
03	01	contra-tampa	aço 316 □ 230 x 25
04	01	base	aço 1010 410 x 310 x 45
05	01	eixo do suporte	aço 1010 Ø 120 x 550
06	01	suporte do reator	aço 1010 Ø 135 x 20
07	01	sup.do eixo princ.	aço 1010 □ 325 x 105 x 90
08	01	eixo principal	aço 316 Ø 30 x 305
09	01	bucha da vedação	aço 316 Ø 40 x 75
10	01	tampa da bucha	aço 316 Ø 1 3/4"
11	02	adap. válv. agulha	aço 316 Ø 30 x 50
12	01	adap. septum	aço 316 Ø 35 x 50
13	02	tampa do adaptador	latão Ø 50 x 15
-	01	manômetro 0-4 bar	latão
-	02	válvula agulha	aço 316
-	01	polias 45-70-90mm	alumínio
-	01	polia 30mm	alumínio
-	5m	tubulação	tubo aço 316 Ø 3
-	10	anilhas	latão
-	10	porcas	latão
-	01	motor 127v-1200rpm	
-	01	válvula 2 estágios	

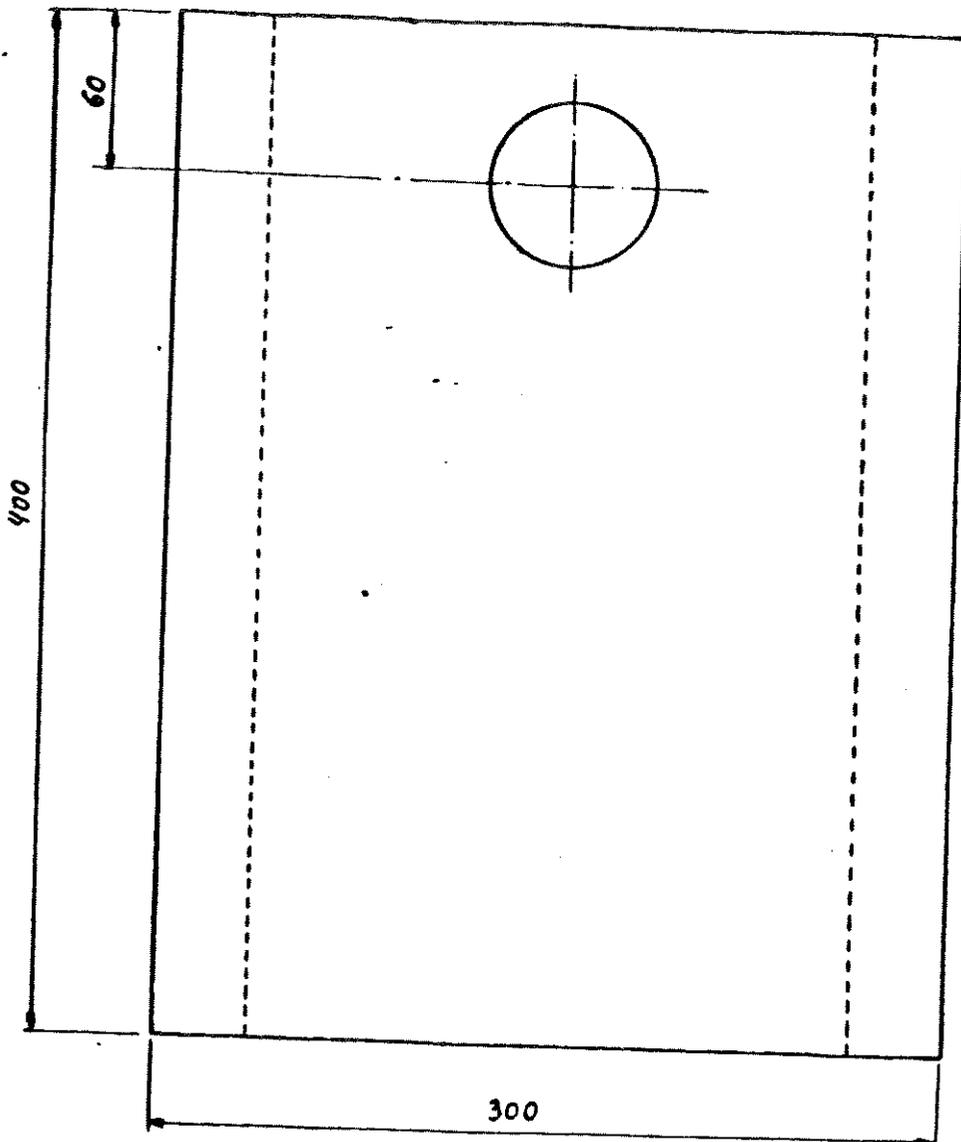
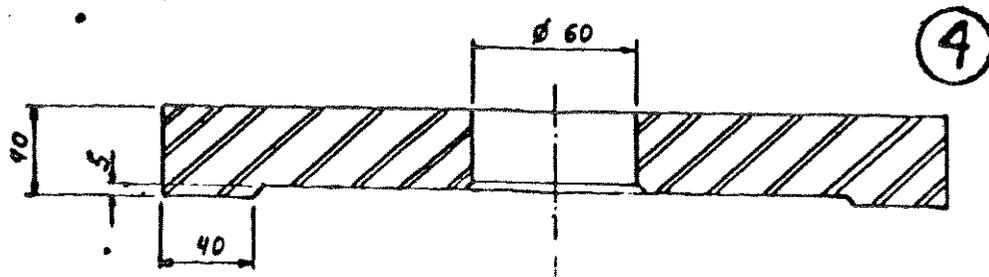


2



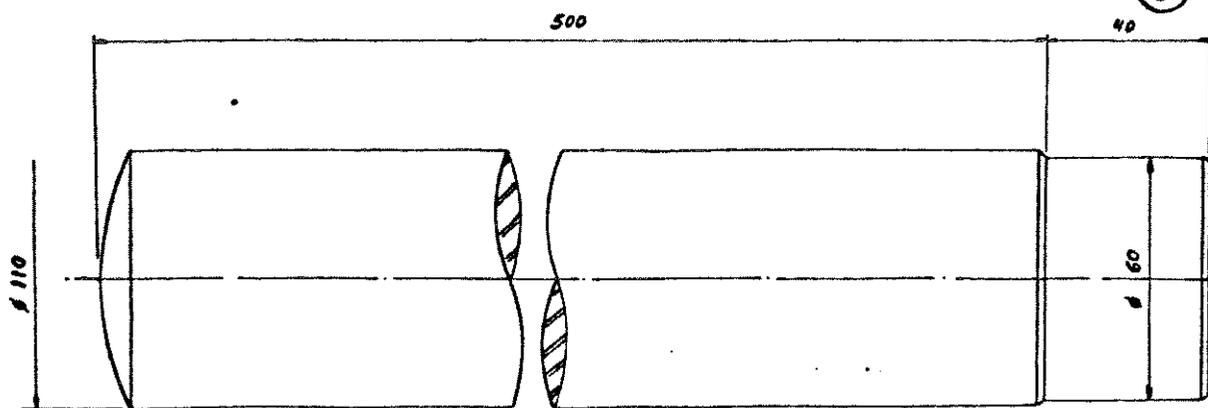
Escala 1:2





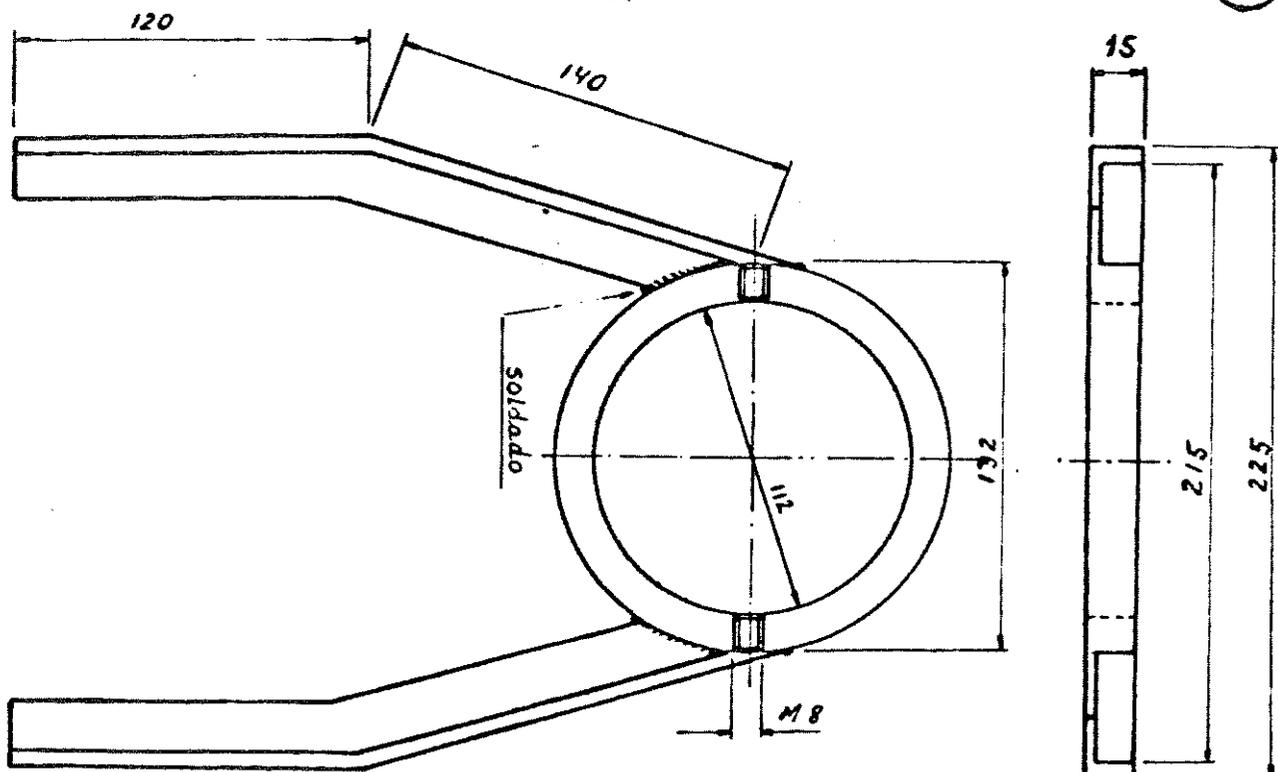
Escala 1:3

5



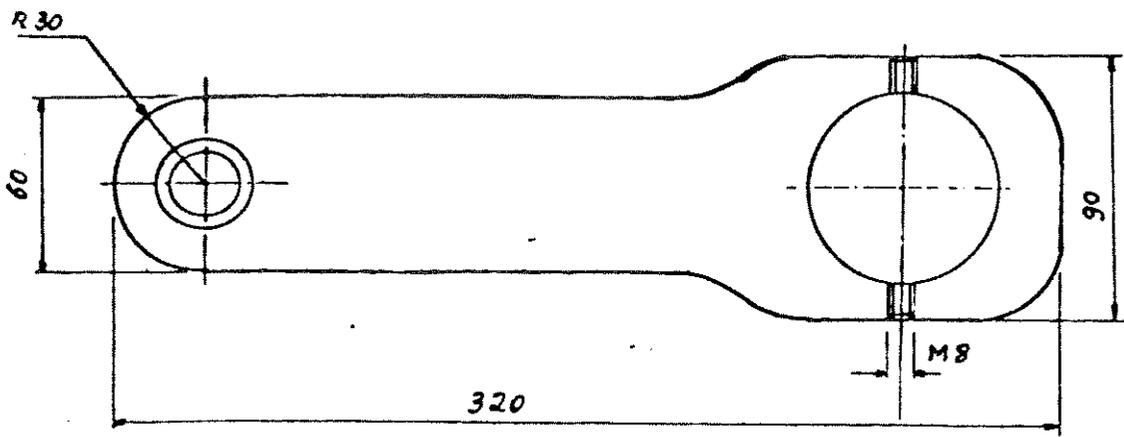
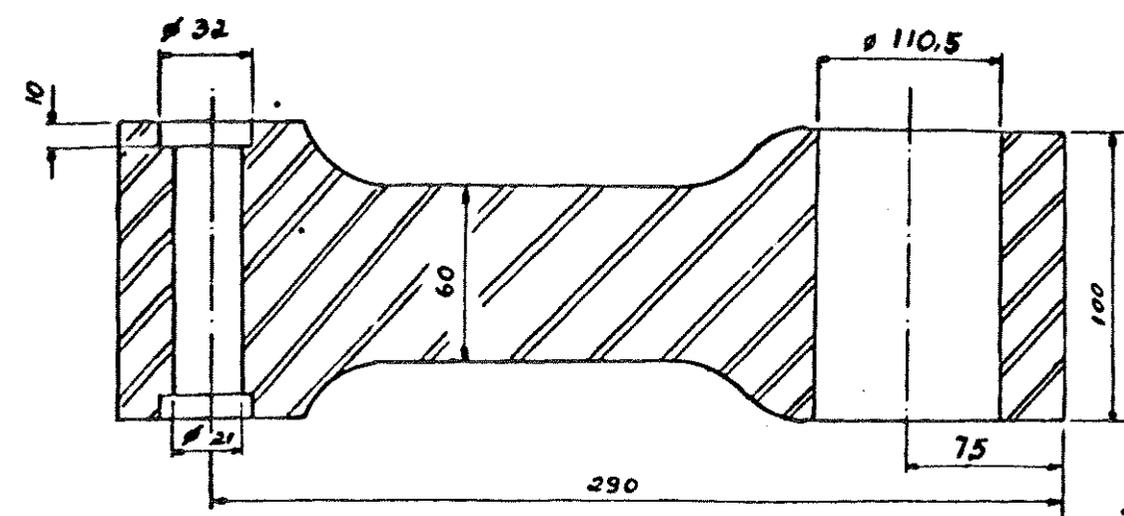
Escala 1:5

6



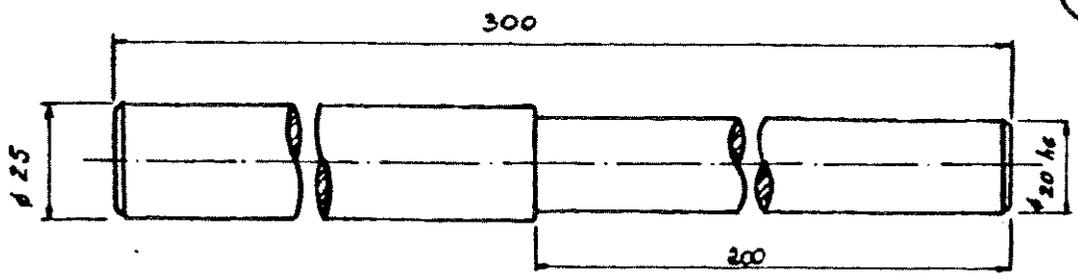
Escala 1:3

7



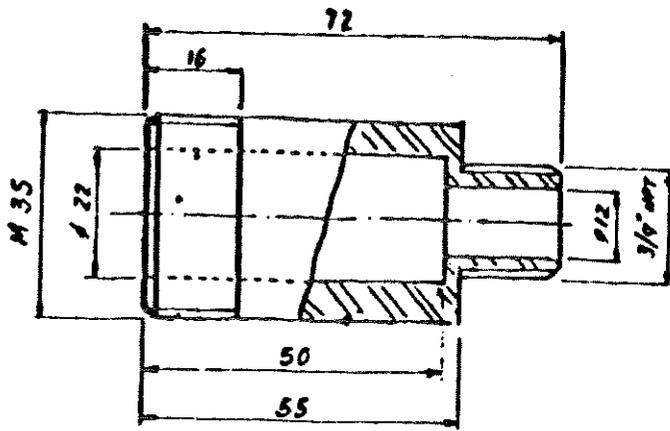
Escala 1:2,5

8



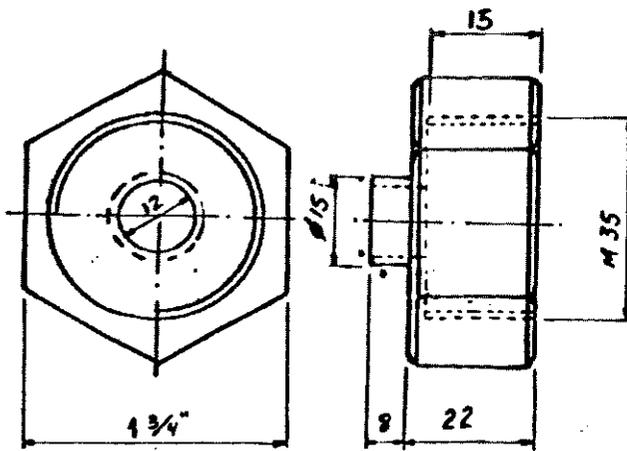
Escala 1:3

9



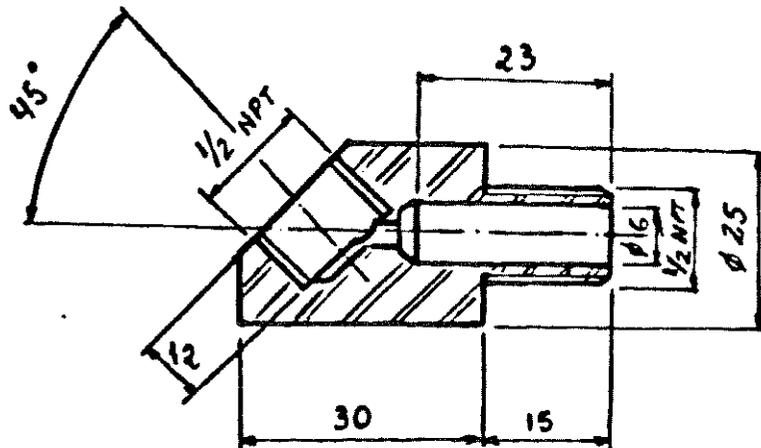
Escala 1:1,5

10

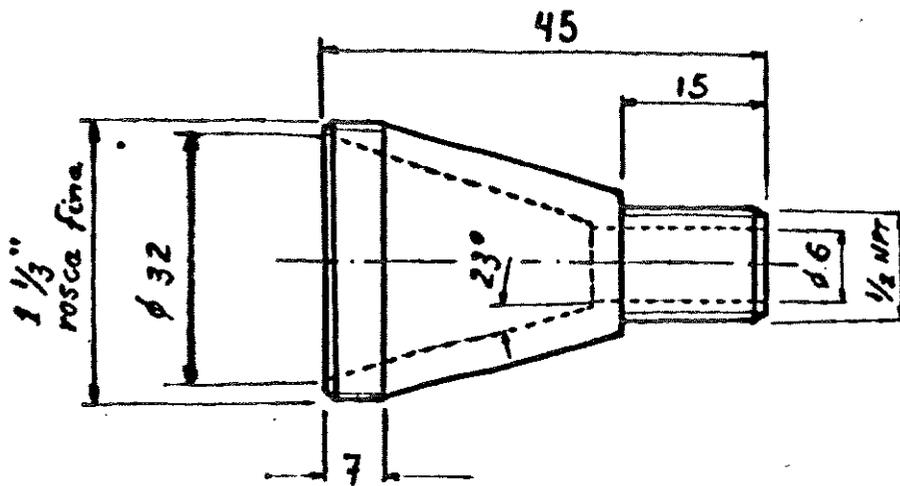


Escala 1:1,5

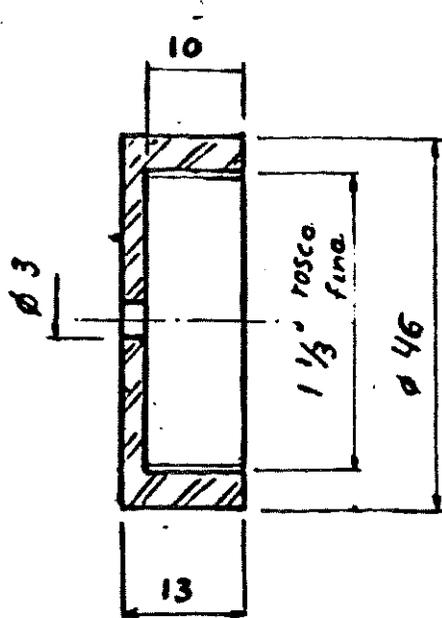
11



Escala 1:1



Escala 1:1



Escala 1:1