

Uma Revisão sobre Polimerização de Olefinas Usando Catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos

Fabricio Machado
Instituto de Química - UnB

José Carlos Pinto
Programa de Engenharia Química - UFRJ

Resumo: A produção em larga escala de materiais poliméricos de elevado interesse industrial, provenientes da polimerização estereoespecífica de olefinas, tornou-se possível depois do advento dos catalisadores Ziegler-Natta. Classificados genericamente em seis gerações, esses catalisadores apresentam diferentes desempenhos em relação ao grau de especificidade do polímero, à atividade e ao controle de morfologia da partícula, o que propicia o desenvolvimento de resinas poliolefinicas com características e propriedades muito variadas. O objetivo principal desse trabalho é revisar e discutir algumas das questões fundamentais que estão relacionadas com as reações de polimerização de olefinas realizadas com catalisadores heterogêneos. Dá-se ênfase particular aos fatores determinantes para a condução apropriada dos processos industriais, como, por exemplo, a fragmentação controlada do catalisador, o fenômeno de replicação das características estruturais do catalisador e o controle da morfologia da partícula de polímero, a importância da prepolimerização e os efeitos relacionados à transferência de calor e massa durante a reação. Discutem-se também aspectos relacionados à modelagem dos sistemas de polimerização e às técnicas experimentais usadas para o estudo do fenômeno de fragmentação das partículas de catalisador.

Palavras-chave: Polimerização de olefinas, catalisadores Ziegler-Natta, morfologia das partículas poliméricas, fragmentação catalítica, modelagem.

A Survey on Olefins Polymerization Using Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts

Abstract: Large-scale production of polymer materials of high industrial value through stereospecific polymerization of olefins became possible only after the advent of Ziegler-Natta catalysts. Usually grouped into six different generations, these catalysts present distinct activity and allow for production of polymer materials with distinct degrees of stereospecificity, morphology and end-use properties. The main objective of this work is to review and discuss some of the fundamental issues related to olefins polymerization reactions performed with heterogeneous catalysts. Particular emphasis is given to factors that affect the performances of real industrial processes, such as the catalyst fragmentation, the control of the final particle morphology and the morphological replication phenomena, the heat and mass transfer limitations during the polymerization reaction and the prepolymerization stage. Aspects related to the modeling of polymerization reactors and to the experimental study of catalyst fragmentation are also discussed.

Keywords: Olefins polymerization, Ziegler-Natta catalysts, polymeric particles morphology, catalyst fragmentation, modeling.

Introdução

O advento dos catalisadores Ziegler-Natta para polimerizar olefinas como o eteno e o propeno representou um grande marco na história dos processos químicos em geral e dos processos de polimerização em particular. A aplicação destes sistemas catalíticos aos processos de polimerização propiciou o controle de características estéricas e estruturais das cadeias poliméricas, levando à obtenção de resinas poliolefinicas com propriedades completamente diferentes dos materiais anteriormente produzidos por outras rotas^[1-4].

O termo *Catalisadores Ziegler-Natta* é usado para descrever uma grande variedade de catalisadores baseados em metais de transição, capazes de polimerizar e copolimerizar α -olefinas e dienos^[5]. Um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta é caracterizado pela combinação de compostos metálicos pertencentes a duas diferentes classes. A primeira delas compreende sais de metais de transição (tipicamente titânio, zircônio ou vanádio), abrangendo os grupos IV-VIII da tabela periódica. A segunda classe é formada por compostos organometálicos, que apresentam em sua estrutura metais (normalmente alumínio) dos grupos I-IV da tabela periódica, quase sempre ligados a grupamento alquilas. Tais compostos são geralmente chamados de cocatalisadores^[1]. Apesar

de extremamente reativos, nem o catalisador nem o cocatalisador, se usados sozinhos, são capazes de promover a polimerização de α -olefinas. Entretanto, ao entrarem em contato, compostos dessas duas classes interagem quimicamente formando espécies (chamadas de centro ativos dos catalisadores Ziegler-Natta) extremamente eficientes para a polimerização estereoespecífica de α -olefinas e dienos^[1,5,6].

Uma polimerização estereoespecífica pode ser definida como aquela em que se formam cadeias poliméricas com elevado grau de organização molecular interna, com meros dispostos de forma organizada e ordenada no espaço. Idealmente, numa polimerização estereoespecífica as moléculas de monômero são inseridas na cadeia polimérica da mesma configuração, em conformidade com a estrutura do centro ativo do catalisador. Contudo, erros de inserção estereoquímica ocorrem ocasionalmente, resultando numa espécie de impressão digital do catalisador^[3,5]. No caso particular das α -olefinas, a configuração espacial dos ramos alquilados pendentes pode gerar três estruturas estereoquímicas fundamentais: isotática, sindiotática e atática, dependendo respectivamente se a inserção é majoritariamente do tipo cis, trans ou aleatória em relação à cadeia principal.

Os catalisadores Ziegler-Natta apresentam como principal característica a capacidade de formar polímeros estereorregulares, como polietilenos lineares e poli(α -olefinas) lineares com elevado grau de isotaticidade. Contudo, o grau de estereorregularidade é influenciado fortemente pela natureza do catalisador e do co-catalisador. Nas reações de propeno, em particular, a polimerização estereoespecífica requer a adição de bases de Lewis* para promover o envenenamento seletivo de sítios não-estereoespecíficos e/ou transformação de sítios atáticos remanescentes em centros altamente isoespecíficos (resultando em aumento da isotaticidade e da cristalinidade do polímero formado). Além disso, a presença das bases de Lewis ajuda a prevenir a aglomeração do suporte do catalisador durante a etapa de síntese, favorecendo o controle posterior de morfologia e porosidade do polímero durante a polimerização^[4,9-11].

Sistemas catalíticos Ziegler-Natta são usualmente heterogêneos, sendo que o catalisador encontra-se usualmente disperso sobre uma fase sólida (suporte catalítico) que também contém uma base de Lewis (doador interno). O co-catalisador pode estar presente na fase sólida ou ser adicionado por intermédio de uma fase líquida, juntamente com uma segunda base de Lewis (doador externo)^[12-15]. Os suportes empregados para a manufatura de catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são geralmente a base de $MgCl_2$, sílica, alumina ou polímeros^[16,17]. Estes materiais, embora inativos para a polimerização, exercem uma influência significativa sobre o desempenho dos catalisadores, aumentando a atividade catalítica ou modificando as propriedades do polímero produzido^[1,3,5]. A maioria dos catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade† utilizados para polimerização de α -olefinas utiliza suportes inorgânicos. Apesar do grande número de suportes existentes, aqueles a base de $MgCl_2$ são os mais utilizados^[18,19]. Acredita-se que o aumento da atividade catalítica por causa do suporte deve-se ao aumento de estabilidade dos centros ativos, que são imobilizados sobre a superfície do catalisador^[8].

A elevada atividade dos catalisadores Ziegler-Natta traz como benefício imediato a redução significativa dos resíduos de catalisador, minimizando problemas de toxicidade, corrosão e envelhecimento precoce das peças finais, além de também permitir a redução de investimentos e custos de operação do processo^[20,21]. De acordo com Galli^[11], o desenvolvimento dos catalisadores heterogêneos‡ (principalmente aqueles suportados em $MgCl_2$) reduziu quase a zero algumas das restrições usuais de processo, como a separação e recuperação de material atático e a remoção de resíduos metálicos do catalisador. Consequentemente, ocorreu aumento significativo da versatilidade nos processos e expansão significativa na capacidade de produção, com obtenção de produtos com diferentes propriedades finais.

Os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos utilizados na indústria moderna se destacam principalmente pelas seguintes características: **i)** apresentarem elevada atividade e seletividade; **ii)** permitirem o controle da microestrutura do polímero (massa

molar, distribuição de massas molares e taticidade); **iii)** permitirem o controle da macroestrutura do polímero (distribuição do tamanho da partícula, morfologia e porosidade); **iv)** permitirem o controle das propriedades finais do polímero (resistência à tração, rigidez, transparência, etc.), resultando em uma ampla faixa de aplicações^[22].

Morfologia das Partículas de Polímero

Em processos industriais reais, o controle da morfologia do polímero é fundamental por causa de fatores relacionados à viabilidade dos processos e a razões econômicas. Geralmente, deseja-se que as resinas apresentem características morfológicas como^[11,19,20]: **i)** alta densidade de partículas (resultando em maior produtividade no reator); **ii)** forma regular (a ausência de finos previne a incrustação na parede do reator e riscos de explosão e de entupimentos durante o processamento; já a ausência de grossos elimina efeitos de sedimentação indesejáveis e previne a formação de defeitos durante a extrusão)[§]; **iii)** estreita distribuição de tamanho de partículas e controle de porosidade (o que favorece o processamento, o transporte e o empacotamento).

Sabe-se que na polimerização de olefinas o polímero formado é uma réplica morfológica quase perfeita do catalisador Ziegler-Natta heterogêneo empregado na reação^[1,21,23]. Portanto, o controle morfológico das partículas de polímero pode ser efetuado através do controle de morfologia (por exemplo, tamanho, forma, densidade, textura e porosidade) do catalisador. Entretanto, a arquitetura do catalisador é muito influenciada pelo método empregado em sua síntese^[1]. Desta forma, as características finais da resina polimérica começam a ser definidas ainda nos tanques de preparação do catalisador.

A replicação das características físicas do catalisador está diretamente relacionada ao fenômeno de crescimento e expansão dos grãos poliméricos sobre a matriz catalítica durante a polimerização. Geralmente, considera-se que partículas secundárias (com diâmetro médio de 10-40 μm) do catalisador são compostas por um grande número de micro-partículas primárias, com diâmetro na faixa de 0.01-0.10 μm ^[1]. Já no primeiro estágio da polimerização as partículas secundárias são rompidas em pequenos fragmentos (partículas primárias), que são mantidos uniformemente dispersos dentro de uma estrutura que é mantida íntegra pelo próprio polímero formado. Estes fragmentos são espalhados uniformemente, de forma que em torno deles é que as partículas poliméricas crescem, à medida que a reação prossegue^[1,19,24].

Melhoramentos tecnológicos relacionados ao controle morfológico do polímero a partir das características morfológicas do catalisador proporcionaram um verdadeiro avanço na produção de resinas à base de polipropileno^[4,11,25]. Este desenvolvimento tecnológico tornou possível o uso de misturas catalíticas que combinam catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos com catalisadores homogêneos. Contudo, a distribuição uniforme do catalisador homogêneo no interior dos poros do microgrânulo é pré-requisito fundamental para obtenção de polímeros perfeitamente esféricos e com composição química e estrutura molecular homogênea^[11].

É importante considerar que tanto o crescimento uniforme das partículas de polímero quanto à fragmentação controlada do catalisador são alcançados apenas quando a polimerização é conduzida sob condições apropriadas e brandas, combinando baixas temperaturas e baixas concentrações de monômero (baixas pressões)^[11]. O controle cauteloso das condições reacionais - principalmente durante a etapa de prepolimerização - é extremamente necessário para prevenir o superaquecimento da partícula, uma vez que a

* Alteraram o comportamento cinético e estereoquímico da reação ao interagirem com o centro ativo do catalisador Ziegler-Natta. São comumente classificados em dois grupos: **i)** denominados de doadores internos, são adicionados ao catalisador heterogêneo durante sua síntese; **ii)** conhecido como doadores externos, são adicionados ao meio reacional durante a polimerização^[1,7,8].

† Geralmente considera-se como catalisador de alta atividade todo catalisador que apresente um teor de cinzas máximo de 10 ppm de Ti e 100 ppm de Cl. Além disso, polipropilenos obtidos com este tipo de catalisador devem apresentar índices de isotaticidade superiores a 95%^[8].

‡ Atualmente são conhecidas genericamente seis gerações de catalisadores estereoespecíficos, que apresentam diferentes desempenhos em relação ao grau de especificidade, atividade e controle de morfologia^[19].

§ O termo *finos* diz respeito ao polímero na forma de partículas finamente dividido. Já o termo *grossos*, refere-se ao material polimérico na forma de grumos.

reação de polimerização é extremamente exotérmica. Por causa do fenômeno da replicação morfológica, o controle da morfologia requer a desaglomeração controlada das partículas primárias de catalisador, pois estas servem como modelo para formação das partículas finais de polímero. Entretanto, a separação das partículas de catalisador somente pode acontecer de forma controlada se os efeitos de transferência de calor e massa forem amenizados^[4].

Na planta industrial é fundamental que se atinja um equilíbrio apropriado entre as propriedades mecânicas e a reatividade do catalisador. Por exemplo, os seguintes requisitos têm que ser atendidos^[19]: **i)** elevada área específica (alta atividade catalítica e maior eficiência da suportação do catalisador); **ii)** elevada porosidade, com grande número de poros distribuídos uniformemente ao longo do grânulo (maior atividade catalítica); **iii)** resistência mecânica suficientemente elevada para permitir o manuseio e agitação durante a reação (sem causar quebra), porém suficientemente baixa para permitir a quebra controlada durante a polimerização; **iv)** distribuição homogênea do centro ativo (para produção homogênea do material e levar a uma fragmentação homogênea); **v)** livre acesso de monômero às zonas mais interiores da partícula (para minimizar resistências à transferência de massa e aumentar a homogeneidade do material produzido).

Efeitos Térmicos e Mássicos

Nas polimerizações conduzidas com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos é possível que ocorram limitações de transferência de massa, principalmente nos instantes iniciais da polimerização, que podem levar à formação de gradientes de concentração no interior da partícula. Além disso, a resistência à transferência de massa pode causar uma diminuição da taxa inicial de polimerização e afetar a massa molar do polímero produzido, já que as taxas de reação dependem significativamente da concentração local de monômero dentro da partícula^[26,27]. Os mecanismos de transferência de massa e calor são fortemente influenciados pela natureza (atividade do sítio) e morfologia do catalisador (como, por exemplo, a porosidade, o diâmetro da partícula e da micropartícula). Segundo Floyd et al.^[28], os efeitos da transferência de massa intrapartícula são mais pronunciados em partículas de catalisador com diâmetro relativamente grande (por exemplo, 100-500 μm) e elevada atividade catalítica. Atualmente, não é incomum que sejam observados efeitos pronunciados de transferência de calor e massa em catalisadores heterogêneos de alta atividade com tamanho médio de partícula na faixa de 8 a 15 μm , sobretudo no caso dos catalisadores de última geração.

Além dos efeitos de transferência de massa, gradientes de temperatura também podem surgir no interior da partícula em função de uma remoção inadequada do calor de reação. Em polimerizações que utilizam catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade é possível que aglomerados de partículas poliméricas sejam formados devido à pobre remoção de calor, sugerindo a existência de diferenças acentuadas de temperatura entre a partícula de polímero / catalisador e o meio reacional. Quando as taxas de polimerização são elevadas, existe a possibilidade de que a energia térmica gerada pela reação de propagação não seja dissipada de forma suficiente para manter a partícula polimérica com uma temperatura uniforme^[28,29]. Segundo Martin e McKenna^[30] é perfeitamente possível admitir que existam diferenças de temperatura entre as partículas poliméricas e o meio reacional em torno de 20-30 $^{\circ}\text{C}$. O fenômeno de superaquecimento da partícula polimérica pode conduzir à fusão do polímero, o que favorece o enchimento dos poros da partícula em crescimento e a consequente diminuição de produtividade, devido à severa resistência à transferência de massa^[31]. A Figura 1 ilustra o efeito da remoção inadequada do calor de reação durante polimerização em eteno conduzida em fase gasosa.

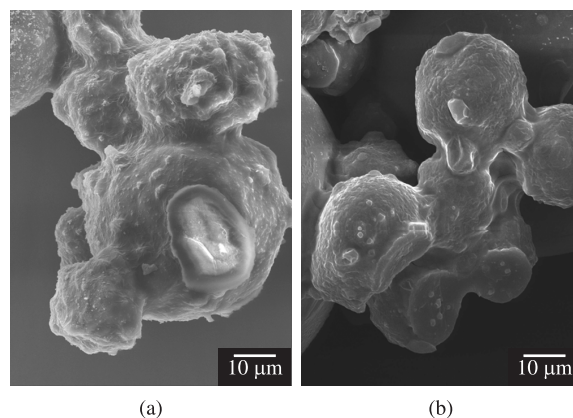


Figura 1. Efeito da remoção inadequada do calor durante polimerização em fase gasosa. a) Polietileno com Zr/SiO_2 ; b) Polietileno com Ti/SiO_2 .

Inúmeros trabalhos relacionados à modelagem dos mecanismos de transferência de massa e calor dentro da partícula de catalisador já foram publicados com a finalidade de esclarecer o efeito destes fenômenos sobre os processos de polimerização de olefinas^[26,28,29,32-47]. Em trabalhos recentes, McKenna et al.^[31,48,49] e Eriksson et al.^[50,51] utilizaram fluido dinâmica computacional para avaliar o efeito dos mecanismos de transferência de massa e calor sobre o processo de polimerização, levando em consideração a influência do tamanho e conformação (relativo a posição e ao contato mútuo) das partículas de catalisador no meio reacional. De forma geral, os gradientes de calor e massa devem ser minimizados durante a operação normal do processo, o que resulta na necessidade de realizar um estágio de pré-polimerização no processo, para diluir a atividade do catalisador por volume de partícula.

Fragmentação do Catalisador Heterogêneo

Os primeiros estudos com ênfase na fragmentação das partículas de catalisador datam da década de 50, destacando-se o trabalho desenvolvido por Natta e Pasquon^[52], quando foi proposta a existência de uma frente de fragmentação progressiva das partículas catalíticas, devido ao aparecimento de forças mecânicas geradas pela massa polimérica em crescimento. Ao longo dos anos diversas características do mecanismo de fragmentação e crescimento foram elucidadas. Por exemplo, verificou-se que o grão catalítico apresenta uma estrutura multipartícula (formada por grãos primários), que o crescimento polimérico se dá sobre os grãos primários do catalisador, que as partículas de polímero nascente reproduzem a forma da partícula de catalisador (fenômeno de replicação catalítica), que pode ocorrer limitação no mecanismo de difusão devida à elevada reatividade monomérica, etc.^[53].

De forma simplificada, o mecanismo de fragmentação pode ser representado da maneira descrita a seguir. Inicialmente, o monômero difunde da fase contínua, através dos poros do catalisador, até encontrar os sítios ativos, local onde o polímero é formado. Imediatamente após o início da reação, a estrutura catalítica original se fragmenta por conta de forças hidráulicas provenientes da formação do polímero. Entretanto, a forma inicial da estrutura catalítica é mantida devido às forças adesivas das moléculas de polímero^[38]. Considerando que uma fragmentação ideal ocorra, os fragmentos primários de partícula polimérica continuam a crescer isotropicamente até alcançar diâmetros médios na faixa de 200-500 μm , com uma taxa de polimerização rápida o suficiente para produzir vários quilos de polímero por grama de catalisador por hora, usualmente na faixa média de 30-60 $\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}/\text{h}$ em ambiente de polimerização industrial^[31,39]. No cenário atual

dos processos de polimerização, onde catalisadores Ziegler-Natta de elevada atividade são empregados, é perfeitamente possível observar atividades catalíticas na faixa de 80 a 120 kg.g⁻¹/h.

A fragmentação é extremamente afetada pelas propriedades morfológicas e estruturais do suporte catalítico. O grau de resistência (relacionada às características mecânicas do suporte) às forças exercidas pelas moléculas de polímero em crescimento e a acessibilidade dos sítios ativos (relacionada ao volume de poro, à área específica e à distribuição de tamanho dos poros) são fatores críticos para processo de ruptura.^[54] Além disso, cada estrutura de suporte catalítico requer uma análise particular em termos de seus parâmetros físicos e de suas propriedades estruturais^[55,56]. A forma exata dos fragmentos da estrutura original do catalisador geralmente pode ser determinada por fatores tais como as propriedades físicas do suporte catalítico, a atividade do catalisador e as fases presentes no reator^[30]. De acordo com Kittilsen e McKenna^[27], a diferença existente entre o processo de fragmentação em polimerizações conduzidas em fase gasosa e em lama pode ser atribuída principalmente à presença de solvente (processos em lama), responsável por um melhor controle de temperatura nos instantes iniciais da polimerização. Por exemplo, o efeito que o heptano exerce sobre a cristalização do polímero formado conduz a condições de fragmentação completamente diferentes, quando comparadas às condições da fragmentação em polimerizações realizadas em fase gasosa.

Observa-se historicamente um aumento potencial na produtividade de resinas poliolefinicas, à medida que novas gerações de catalisadores estereoespecíficos vão surgindo. Entretanto, dois problemas principais surgem como função da elevada atividade dos catalisadores^[57,58]: **i)** o primeiro deles é a elevação de temperatura intrapartícula, devido a restrições nos mecanismos de transferência de calor e massa, com conseqüente risco de instabilidade térmica e descontrole de temperatura no reator^[59]; **ii)** o segundo diz respeito à fragmentação descontrolada da partícula de catalisador, que pode conduzir à formação de partículas de polímero com morfologia irregular. Apesar de ocorrerem nos instantes iniciais da reação, tais fenômenos comprometem o andamento do processo de polimerização. Compreender como estes fenômenos afetam a reação de olefinas tem sido o principal desafio relacionado a estudos referentes a processos de polimerização de olefinas.

Ao contrário do fenômeno de aumento de temperatura dentro dos poros do catalisador, a fragmentação, além de desejada, é o principal requisito para que a reação tenha continuidade. Se a fragmentação for insignificante ou não ocorrer, os sítios catalíticos ativos não estarão acessíveis ao monômero e, conseqüentemente, a polimerização poderá até mesmo cessar^[55,58].

O modelo que propõe a interpretação dos catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos suportados em MgCl₂ e sílica como microrreatores está bem estabelecido em processos industriais. Um bom controle de morfologia da partícula polimérica pode ser alcançado com o uso desses suportes. Nestes processos, a polimerização no interior dos poros dos grânulos de catalisador resulta na fragmentação granular e formação de micropartículas de polímero. Melhoramentos nas propriedades das resinas são obtidos pela orientação apropriada da estrutura cristalina do suporte^[56,60].

A Etapa de Prepolimerização

Atualmente o emprego do estágio de prepolymerização é fundamental para reduzir os problemas de elevação de temperatura intrapartícula e de controle de morfologia, quando partículas de catalisador altamente reativas são utilizadas. A prepolymerização pode aumentar a área específica da partícula sem risco de descontrole de temperatura, uma vez que as reações são conduzidas

com taxas de reação relativamente baixas. Além disso, a etapa de prepolymerização pode permitir que o suporte fragmente de forma controlada, prevenindo a indesejada formação de finos no reator^[61]. É bem conhecido que em processos de polimerização de olefinas o polímero formado é uma réplica morfológica quase que perfeita do catalisador empregado na reação^[23]. Em função disso, a fragmentação controlada do catalisador é fundamental para a obtenção de grânulos poliméricos regulares. Contudo, observa-se que o estágio de prepolymerização deve ser conduzido em condições brandas de temperatura, por exemplo, a temperaturas inferiores a 30 °C^[23,45,55,60,62,63]. A Figura 2 exemplifica o efeito da etapa de prepolymerização em diferentes processos de polimerização para obtenção de copolímeros de propeno / 1-buteno com boas características morfológicas^[64-68]. Como pode ser observado, partículas poliméricas apresentando boas características morfológicas podem ser obtidas.

A partícula de catalisador geralmente é projetada para quebrar logo nos instantes iniciais da reação, a fim de que se obtenha uma alta atividade de polimerização. Em função disso, algumas propriedades do suporte (por exemplo, o material, a área específica, a porosidade e o tamanho) devem ser escolhidas de forma a garantir que a partícula seja friável. O suporte não deve ser muito rígido; entretanto, não deve quebrar com facilidade. Espera-se que a partícula apresente resistência mecânica suficiente para que não se quebre quando é introduzida no reator, já que a agitação do reator induz o aparecimento de tensões de cisalhamento que podem quebrar as partículas se essas são muito friáveis, transformando-as em finos. Contudo, a fratura da partícula de catalisador é fundamental para manter as altas taxas de polimerização, já que a área específica

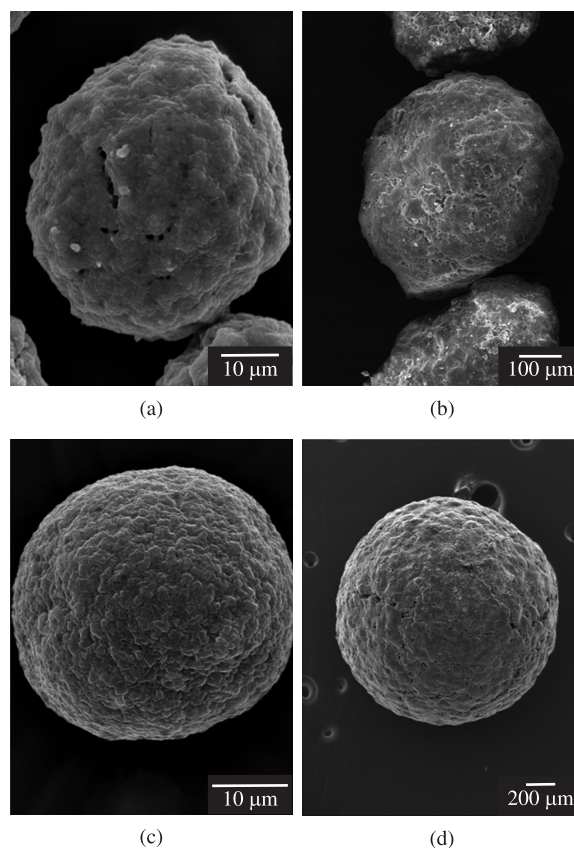


Figura 2. Influência da etapa de prepolymerização sobre a morfologia do polímero^[59]. a,c) Catalisador de Ti/MgCl₂; b,d) Copolímero de Propeno / 1-Buteno obtido em polimerização em fase gasosa e em massa, respectivamente.

do catalisador e a porosidade aumentam significativamente com a fragmentação, favorecendo o transporte de monômero para os sítios ativos do catalisador^[63,69,70].

O fenômeno de fragmentação de catalisadores nos primeiros instantes da reação vem sendo estudado há pelo menos duas décadas. De acordo com Merquior et al.^[58,69] não há ainda um parecer conclusivo e inequívoco sobre o mecanismo de fragmentação registrado na literatura, baseado em comprovações experimentais quantitativas. Apesar do interesse nesse problema ser antigo, o número de trabalhos destinados ao estudo da fragmentação ainda é pequeno, já que a fragmentação ocorre em frações de segundos e em nível microscópico, de maneira que a observação experimental normalmente requer o desenvolvimento de técnicas especiais. Adicionalmente, embora exista um consenso de que a morfologia final da partícula dependa fortemente dos estágios iniciais da fragmentação, ainda é relativamente pequeno o número de dados experimentais relacionados à distribuição de sítios ativos no suporte catalítico, ao mecanismo de fragmentação do suporte catalítico e à distribuição de fragmentos de catalisador na matriz polimérica^[70]. O entendimento de como a fragmentação ocorre é de fundamental importância para melhoria de qualidade das propriedades e da morfologia das resinas poliméricas e da produtividade do processo, uma vez que catalisadores cada vez mais ativos vêm sendo produzidos e empregados em polimerizações de olefinas.

Técnicas Experimentais para Avaliação da Fragmentação Catalítica

Tipicamente, os catalisadores utilizados para produção de poliolefinas são macropartículas porosas com diâmetro na faixa de 5-100 µm, contendo inúmeras micropartículas (fragmentos de catalisador) com diâmetros na faixa de 10-5.10³ Å. Para polimerizações de olefinas conduzidas em meio heterogêneo, os catalisadores de cromo suportados em sílica, os catalisadores de titânio suportados em cloreto de magnésio ou sílica e mais recentemente os catalisadores metalocênicos suportados em sílica constituem a base usada pela maioria dos processos de polimerização industriais (embora a estrutura da partícula varie com o tipo do material usado como suporte).

O termo polimerização nascente ou morfologia nascente é utilizado em referência à etapa de formação e organização estrutural das partículas poliméricas durante os instantes iniciais de polimerizações conduzidas com catalisadores heterogêneos^[71]. Os primeiros estudos sobre a polimerização nascente datam dos anos 70^[72,73]. Uma atenção especial foi dada à relação existente entre as taxas de cristalização e de formação das cadeias poliméricas^[74-77] e entre o mecanismo de transferência de massa do monômero nos poros catalíticos e a morfologia final da partícula^[78]. Apesar da importância destes trabalhos, em particular pelo caráter pioneiro do enfoque dado à evolução da morfologia de partículas poliméricas em crescimento, os mesmos não permitem avaliar o impacto real das condições de reação sobre a morfogênese das partículas poliméricas.

Diversas técnicas experimentais foram desenvolvidas com a finalidade de elucidar o mecanismo de fragmentação dos diferentes catalisadores heterogêneos empregados em polimerizações de olefinas. Neste cenário, vários trabalhos foram desenvolvidos para entender como a morfologia da partícula polimérica é afetada pelas condições de polimerização. Dentre eles, destacam-se os trabalhos pioneiros de Eberstein et al.^[79], Zöllner e Reichert^[80] e Knoke et al.^[81], baseado no uso de vídeo-microscopia para observação de polimerizações conduzidas com catalisadores heterogêneos. Esta técnica permite o acompanhamento simultâneo do crescimento da partícula polimérica e da cinética de polimerização em polimerizações em fase gasosa. Pater et al.^[82,83] descreveram um

novo método para observação em linha das partículas poliméricas em crescimento, baseado na combinação de imagens de infravermelho e microscopia ótica, com a finalidade de acompanhar *in situ* a evolução da temperatura da superfície da partícula. Dada a sua natureza não destrutiva, técnicas de acompanhamento *in situ* baseadas em imagens tomadas com auxílio de um microscópio ótico são hoje empregadas por diversos grupos de pesquisa para acompanhamento de reações de homopolimerização e copolimerização em fase gasosa^[84-87]. Recentemente, Xalter^[88] e Xalter and Mülhaupt^[89] empregaram uma técnica de espalhamento de luz (*Focused Beam Reflectance Measurement* – FBRM) acoplada à microscopia ótica para o monitoramento em linha do crescimento de partículas de polietileno, permitindo a determinação da distribuição do tamanho de partículas em polimerizações em lama conduzidas com catalisadores heterogêneos suportados em sílica e cloreto de magnésio.

Técnicas de microscopia de fluorescência também estão disponíveis para acompanhamento em linha de polimerizações de olefinas. Jang et al.^[90,91] aplicaram microscopia de fluorescência de alta resolução para estudos de fragmentação de catalisadores metalocênicos suportados em sílica e poliestireno. Esta técnica está baseada na impregnação do catalisador com uma substância fluorescente. Imagens da partícula de catalisador/polímero são coletadas *in situ* durante a polimerização.

O método *Stopped-Flow*^[92] (SFM)^[92], comumente usado em estudos de cinética homogênea e para análises de polimerizações em solução e em suspensão^[93-95], também é extensamente empregado para estudo do desenvolvimento morfológico de partículas poliméricas em polimerizações conduzidas com catalisadores heterogêneos em experimentos realizados com tempos de polimerização extremamente curtos em condições industriais de operação^[96-104]. Seguindo o conceito similar ao SFM, Machado et al.^[105] desenvolveram um novo aparato experimental (denominado de *Short Stop Reactor*^{**} – SSR) especialmente para o estudo da polimerização nascente e a fragmentação de catalisadores heterogêneos em polimerizações de olefinas conduzidas em fase gasosa. A técnica *short stop* é também capaz de fornecer informações sobre os sítios ativos do catalisador, o mecanismo cinético, a evolução dos pesos moleculares, a cristalinidade do polímero formado, etc., nos instantes iniciais (tempos da ordem de milésimos de segundos) da polimerização. Como vantagem adicional, o SSR favorece a avaliação de polimerizações (apresentando características de polimerização *quasi-viva*) conduzidas em condições industriais de pressão e temperatura, requerendo quantidades reduzidas de monômero. Além disso, as partículas são recuperadas intactas, contribuindo para a análise de suas estruturas e morfologias^[106-108].

As Figuras 3 e 4 mostram a morfologia de partículas de polietileno obtidas em polimerizações realizadas no SSR com catalisadores de Ziegler-Natta suportados em sílica e em cloreto de magnésio. Uma rápida análise nas Figuras 3 e 4 revela que características intrínsecas do catalisador, como, por exemplo, tipo de suporte e natureza da espécie ativa, acopladas às condições de reação são determinantes para obtenção de morfologias distintas do polímero nascente, conduzindo a diferentes padrões de fragmentação^[109]. A

¶ No SFM, duas correntes diferentes são misturadas dentro de um elemento de mistura (misturador estático), reagidas por um tempo curto (10⁻³-10¹ s, dependendo da aplicação), e em seguida conduzidas a um vaso onde a reação é parada instantaneamente.

** A técnica *short stop* pode ser representada como a passagem através do leito catalítico (catalisador disperso em microesferas de vidro) de uma corrente contendo monômero ou CO₂ (utilizado para matar a reação). O tempo de reação é controlado através da manipulação da composição da corrente de alimentação em função do tempo (primeiro o monômero, em seguida o CO₂).

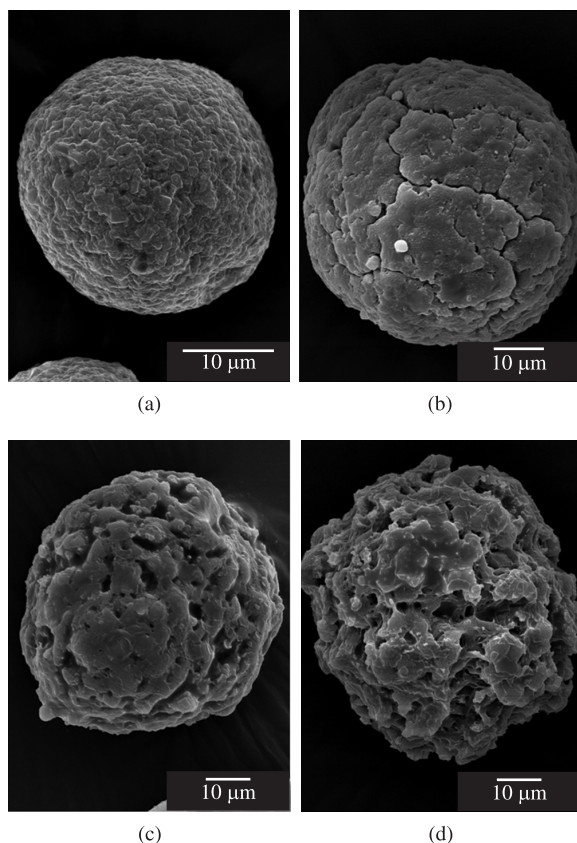


Figura 3. Efeito da temperatura de reação sobre a morfologia de partículas de Ti/MgCl₂ – Polietileno^[59,106]. a) Catalisador; b) T = 20 °C, P = 8 Bars, t = 2 segundos, $\phi = 2,10 \frac{g_{PE}}{g_{CAT}}$; c) T = 40 °C, P = 8 Bars, t = 2 segundos, $\phi = 1,90 \frac{g_{PE}}{g_{CAT}}$; d) T = 60 °C, P = 8 Bars, t = 2 segundos, $\phi = 1,85 \frac{g_{PE}}{g_{CAT}}$

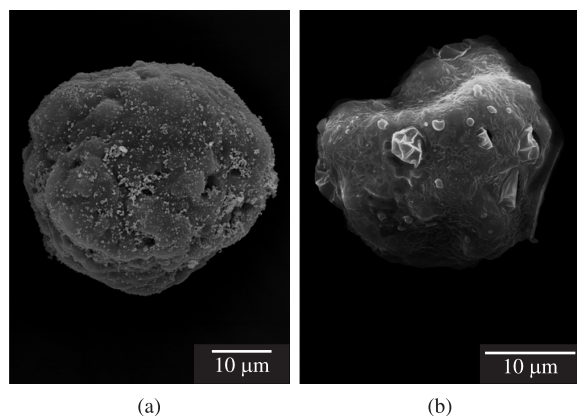


Figura 4. Morfologia de partículas de Ti/SiO₂ – Polietileno. a) Catalisador; b) Polietileno: T = 60 °C, P = 4 Bars, t = 2 segundos, $\phi = 0,90 \frac{g_{PE}}{g_{CAT}}$

Figura 3 ilustra também o efeito da temperatura de reação sobre a morfologia da partícula polimérica em crescimento. A temperatura de reação apresenta influência significativa, conduzindo à formação de “fendas” na superfície das partículas de catalisador/polímero, induzida pela capacidade reduzida das partículas de dissipar energia produzida dentro dos poros, devido à formação de das cadeias poliméricas. De acordo com a Figura 4, partículas de catalisador/polímero podem apresentar fragmentos do suporte dispersos na matriz polimérica, provavelmente devido a presença de diferentes tipos de sítios ativos, o que pode eventualmente levar a diferentes comportamentos cinéticos durante a polimerização.

Recentemente, Ollala et al.^[110] e Tioni et al.^[111] usaram o SSR^[105] para estudar o mecanismo de transferência de calor em polimerizações de eteno em fase gasosa, conduzidas com catalisadores heterogêneos. De acordo com os autores, a taxa de polimerização exerce um forte efeito sobre a fragmentação, apresentando forte dependência com as condições iniciais da polimerização. Além disso, a transferência de calor durante o estágio inicial da polimerização em condições similares às adotadas em processos industriais é crítica, o que pode conduzir a problemas de perda de temperatura, conseqüente fusão de partículas poliméricas e aglomeração do polímero no interior do reator, com graves problemas operacionais.

Modelagem da Polimerização de Olefinas

Grande parte dos esforços relacionados à modelagem de polimerizações de olefinas com catalisadores suportados está associada à descrição dos fenômenos que ocorrem na partícula de catalisador na mesoescala (interações entre partículas, morfologia da partícula, natureza do suporte catalítico, etc.) e microescala (mecanismo cinético, natureza dos sítios ativos, mecanismos de difusão de monômero no polímero, cristalização das moléculas de polímero, etc.). Esses fenômenos governam o processo de polimerização, embora na macroescala (reator, condições de escoamento, etc) é que se verifiquem os problemas operacionais.

Existe um grande número de modelos físicos propostos na literatura, com o objetivo de representar o comportamento da polimerização de olefinas nas partículas de catalisadores. Esses modelos abordam principalmente os problemas de transferência de massa provenientes dos efeitos difusivos dos reagentes na partícula porosa de catalisador. Uma partícula polimérica isolada pode ser considerada como um microrreator, onde ocorrem fenômenos físicos (como transferência de calor e massa) e químicos (como a formação dos sítios ativos e as reações de polimerização). Outros fenômenos podem ser considerados igualmente importantes, como a formação e morfologia da partícula e a cristalização do polímero. Desta forma, o balanço de massa das espécies reativas pode ser escrito como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -(\nabla \cdot N_i) + \mathfrak{R}_i \quad (1)$$

onde C_i , N_i , R_i são a concentração molar, o fluxo molar e taxa de reação por unidade de volume do componente i , respectivamente.

Os modelos de propriedades do polímero são comumente empregados com o objetivo de prever as propriedades finais do material polimérico formado ao longo da polimerização. Os modelos propostos por Schmeal e Street^[112] (Centro Sólido, Centro Polimérico, Fluxo Polimérico), Singh e Merrill^[113] (Sítio Físico, Conservação e Expansão de Sítio)^{††} e Nagel et al.^[114] (Modelo Multigranular, baseado no modelo estrutural proposto por Yermakov et al.^[115] e em constatações experimentais de que partículas de TiCl₃ quebram rapidamente em inúmeros fragmentos pequenos, que ficam dispersos na matriz de polímero em crescimento) podem ser considerados pioneiros. Como característica principal, estes modelos geralmente admitem fragmentação instantânea da partícula de catalisador. Inúmeros estudos foram realizados a respeito dos efeitos que as restrições à transferência de massa e calor exercem sobre a distribuição de massa molar dos polímeros produzidos com catalisadores Ziegler-Natta^[26-29,31-34,36-41,48,49,116].

Modelos mais sofisticados, denominados de modelos híbridos^[117], incluem aspectos mecanísticos dos modelos físicos (baseados em

^{††} Curiosamente, Singh e Merrill^[113] propuseram simultaneamente o Modelo de Sítio Fixo, similar ao Modelo de Centro Polimérico, e o Modelo de Conservação e Expansão de Sítio idêntico ao modelo de Fluxo Polimérico.

restrições à transferência de calor e massa intra e interpartícula) e dos modelos químicos (baseados na multiplicidade de sítios ativos). A despeito da importância das restrições à transferência de calor e massa durante as polimerizações, principalmente quando conduzidas com catalisadores de elevada atividade, acredita-se atualmente que a multiplicidade dos sítios catalíticos exerce o efeito preponderante sobre as distribuições de massa molar e composição do polímero. As restrições à difusão de monômero podem exercer um efeito secundário sobre essas propriedades nas condições usuais de polimerização.


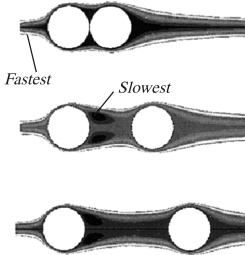
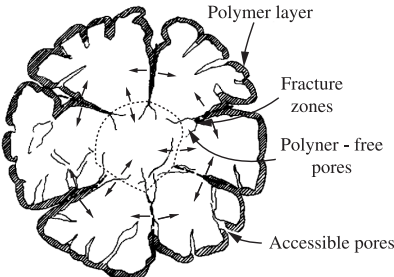
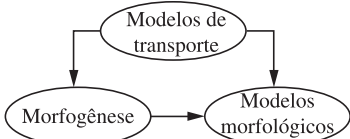
Os modelos de morfologia da partícula são mais recentes e buscam primordialmente descrever o mecanismo de fragmentação da partícula de catalisador, levando em consideração fatores como a fração e a distribuição de poros do catalisador, o crescimento e morfologia da partícula polimérica. Neste cenário, inúmeros trabalhos teóricos e/ou experimentais foram desenvolvidos com a finalidade de entender como a morfologia da partícula polimérica é afetada pelas condições de polimerização^[23,27,30,36,41,53,55,57,58,61,62,69,80,81,83,118-150]. A Tabela 1 ilustra alguns dos fenômenos, que devem ser considerados

durante a modelagem de uma polimerização de olefinas conduzidas com catalisadores heterogêneos (por exemplo, Ziegler-Natta e Philips)^[44].

Modelos Aplicados à Fragmentação de Catalisadores Heterogêneos

Os modelos clássicos utilizados para simular os processos de polimerização de olefinas geralmente admitem a fragmentação homogênea e controlada da partícula de catalisador desde o início da polimerização, o que via de regra impossibilita uma correta descrição dos estágios iniciais das polimerizações de olefinas em meio heterogêneo, a análise e o projeto de pré-polimerizações. Apesar de ocorrer no estágio inicial da reação de polimerização, a fragmentação de catalisadores suportados exerce uma influência significativa sobre o comportamento da polimerização. Somente se a fragmentação ocorre de forma controlada, é possível obter partículas poliméricas com características morfológicas adequadas e com alta produtividade. Se a fragmentação é insatisfatória ou inadequada,

Tabela 1. Fenômenos que ocorrem durante a polimerização de olefinas.

Morfogênese	Grof et al. ^[140]
<p><i>Primeiro contato do monômero com os sítios ativos, caracterizando o processo de pré-fragmentação.</i></p> <p><i>Desenvolvimento de ruptura do suporte catalítico, devido à formação de polímero na partícula, caracterizando o processo de fragmentação.</i></p> <p><i>Formação e aglomeração de fragmentos ativos dentro dos poros da partícula e começo do desenvolvimento das partículas poliméricas, caracterizando o processo de pós-fragmentação.</i></p>	
Modelos de transporte	McKenna et al. ^[31, 49]
<p><i>Transporte das espécies do meio reacional para dentro da partícula através da camada de polímero ao redor da partícula de catalisador via convecção, difusão, sorção, condensação capilar, etc.</i></p> <p><i>Transporte de calor do interior da partícula para o meio reacional via condução e convecção na superfície da partícula.</i></p>	
Modelos morfológicos	Estenoz e Chiovetta ^[126]
<p><i>Desenvolvimento da morfologia ou da estrutura primária como morfologia multigranular, casca-núcleo, fluxo polimérico, etc.</i></p> <p><i>Replicação da morfologia do catalisador durante a polimerização.</i></p>	
 <pre> graph TD A([Modelos de transporte]) --> B([Morfogênese]) A --> C([Modelos morfológicos]) B --> C </pre>	

uma quantidade significativa de finos pode ser obtida, resultando também em redução da produtividade^[69,137]. Fragmentação não uniforme pode ocorrer se a fragmentação é extremamente rápida ou se os sítios ativos não estão uniformemente distribuídos sobre a superfície do catalisador. Isto pode induzir o aparecimento de pontos quentes, especialmente em polimerizações em fase gasosa, e causar a aglomeração e amolecimento das partículas poliméricas^[42].

A estrutura do catalisador está intimamente ligada ao tipo do material usado como suporte, o que origina diferentes padrões de fragmentações. Tomando como base catalisadores suportados em $MgCl_2$ e SiO_2 , cujos padrões de fragmentação são bastante distintos, sugere-se que partículas de $Ti / MgCl_2$ devam ser representadas por um complexo aglomerado de pequenos cristalitos, enquanto que partículas de $Cr / sílica$ devem ser representadas por uma rede de poros ramificados^[121]. De acordo com Kittilsen et al.^[138], estas diferenças, acopladas com as diferentes naturezas químicas de cada suporte, determinam os diferentes comportamentos em relação à fragmentação nos estágios iniciais da polimerização (Figura 5). Acredita-se que partículas de catalisadores suportados em $MgCl_2$ apresentem fragmentação bastante uniforme devido à quebra de ligações relativamente fracas entre os cristalitos, formando uma aglomeração de pequenas partículas de polímero que contêm pequenos fragmentos de catalisador dentro delas. Esta representação morfológica da partícula serviu de base teórica para concepção do modelo multigranular, cuja suposição mais importante é a de considerar que a fragmentação é completa e instantânea. Este tipo de suposição é válida para determinadas condições operacionais ou no caso de processos que utilizam partículas de catalisador/polímero pré-polimerizadas. Entretanto, para catalisadores suportados em SiO_2 , o modelo multigranular não é capaz de simular bem o processo de polimerização, já que diferentes características estruturais podem conduzir a diferentes padrões de ruptura.

A primeira abordagem da fragmentação de catalisador através de modelo matemático surgiu no trabalho pioneiro de Laurence e Chiovetta^[38]. A estrutura multigranular foi utilizada para descrever a partícula inicial de catalisador, com a hipótese adicional de que a fragmentação ocorre camada a camada, da superfície para o centro da partícula. Foi definido um fator de crescimento crítico como medida de acúmulo de polímero, para determinar o ponto de ruptura da partícula de catalisador. Como extensão deste trabalho, Ferrero e Chiovetta^[57,118-120] estudaram o efeito da morfologia do catalisador sobre o mecanismo de fragmentação em polimerizações conduzidas em processos em massa e em fase gasosa. Este modelo foi utilizado posteriormente com pequenas modificações para descrever a fragmentação de catalisadores metalocênicos suportados em sílica, em trabalhos desenvolvidos por Bonini et al.^[125] e Estenez e Chiovetta^[55].

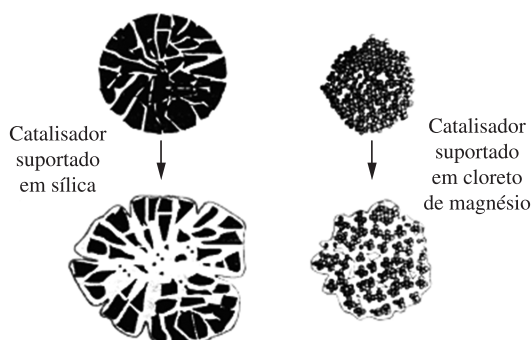


Figura 5. Mecanismos de fragmentação para catalisadores suportados em sílica e em cloreto de magnésio. Adaptado de Ferrero et al.^[121].

A despeito das contribuições dos trabalhos desenvolvidos por Chiovetta e coautores para o entendimento do mecanismo de fragmentação, suas abordagens não permitem, através do mecanismo de fragmentação, relacionar a morfologia da partícula com as propriedades do polímero, a taxa de reação e as condições operacionais^[138]. Além disso, estes modelos admitem que a partícula de catalisador / polímero em crescimento permanece intacta após a fragmentação; conseqüentemente, a morfologia do polímero não pode ser predita, exceto quando a prepolimerização é conduzida em condições reacionais amenas^[69]. De acordo com McKenna e Soares^[42], um modelo de fragmentação e crescimento da partícula deve ser uma função do balanço entre a pressão criada pela produção de polímero no sítio ativo e a resistência oferecida pela matriz do material polimérico. Além disso, um modelo detalhado da morfologia da partícula deve ser capaz de quantificar o estado do polímero (cristalino vs. amorfo; sólido vs. fundido), a taxa de formação das cadeias poliméricas e a taxa de cristalização.

Recentemente, Alexiadis et al.^[151] propuseram uma estratégia para descrever a fragmentação de catalisadores metalocênicos suportados em sílica, derivada diretamente do modelo utilizado por Bonini et al.^[125]. De acordo com a representação proposta por Alexiadis et al.^[151], as partículas são consideradas esféricas e a fragmentação ocorre em camadas, da superfície para o centro da partícula. Além disso, os fragmentos gerados durante o processo de fragmentação são considerados esféricos, como no modelo multigranular. O início da fragmentação é determinado com o auxílio de um fator de crescimento de partícula (ϕ). De acordo com os autores, quando uma camada de polímero em crescimento na superfície das micropartículas conduz a um valor de ϕ superior a um valor crítico predefinido ($\phi > \phi_c$), admite-se que a partícula fragmenta localmente. Então, a parte fragmentada da partícula fica livre para expandir, dependendo de um fator de expansão local, definido como:

$$f_{\text{exp}}(r_1) = \frac{\phi^3}{1-\varepsilon} \quad (2)$$

onde ε representa a porosidade da macropartícula.

A estratégia proposta por Alexiadis et al.^[151] não deve ser usada para fins de projeto, pois não existe garantia alguma de que partículas poliméricas sempre fragmentem localmente, quando sujeitas a condições de polimerização normalmente adotadas em processos industriais. Além disso, não está claro qual o significado físico de ϕ_c nem tampouco como este fator depende das propriedades do suporte catalítico, do polímero em crescimento e das condições de reação.

Agarwal^[129] e Agarwal e Lemstra^[131] estudaram de que forma efeitos viscosos e viscoelásticos do polímero depositado sobre os sítios catalíticos afetam a taxa de reação. Parte-se do princípio de que o polímero depositado oferece resistência difusional ao transporte de monômero até a superfície dos fragmentos de catalisador. À medida que o polímero é formado na superfície do catalisador, uma resistência à deposição de mais polímero é criada naturalmente, cuja consequência principal é a fratura do suporte catalítico. Durante a polimerização, a captação de monômero pelo polímero é acompanhada pelo seu inchamento. Isto requer que a massa polimérica na partícula deforme. A velocidade com que a partícula se deforma, sob esta pressão de inchamento termodinâmica, depende, sobretudo de propriedades como o módulo elástico e a viscosidade do polímero. Desta forma, a difusão de monômero pode estar fortemente acoplada com a resposta mecânica do polímero, cuja taxa de absorção deve ser compatível com a taxa de inchamento controlada pela deformação da camada de polímero. A força motriz deste processo é a pressão osmótica causada pelas moléculas de monômero dissolvidas no polímero, cuja expressão é dada como:

$$P = \frac{1}{\Omega} (\mu_e - \mu) = \frac{kT}{\Omega \ln\left(\frac{\phi_e}{\phi}\right)} \quad (3)$$

onde μ é o potencial químico, μ_e é o potencial químico de equilíbrio local, ϕ é a fração volumétrica do monômero, ϕ_e é a fração volumétrica de monômero de equilíbrio local, Ω é volume molecular do monômero, k é constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. A fração volumétrica de monômero na micropartícula é dada em coordenadas esféricas na seguinte forma:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D(\phi) \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{\Omega \phi \partial P}{kT \partial r} \right) \right] \quad (4)$$

os estudos desenvolvidos por Agarwal^[129] e Agarwal e Lemstra^[131] apesar de inovadores pelo fato de tentarem modelar deformações viscosas na micropartícula encapsulada por polímero em crescimento, restringiram-se apenas a estudos de resistência à transferência de massa do monômero na micropartícula. Foi observado que a resistência viscosa incluída no modelo pode causar a diminuição do fluxo de monômero em direção aos sítios ativos. Também foi observado que um aumento da atividade do catalisador pode não conduzir a um aumento da produtividade, porque a resistência devida à deformação da matriz polimérica aumenta. Nestes trabalhos não foi considerado o processo de fragmentação da partícula nem a influência da taxa de reação sobre as tensões de aparecem dentro da partícula^[42,138].

Kittilsen et al.^[27] desenvolveram um modelo matemático que relaciona a taxa de reação ao acúmulo de tensões dentro da partícula polimérica. Denominado de *modelo de tensão* (trata da combinação do modelo multigranular com um modelo de deformação viscoelástica), procura ligar os fenômenos de transferência de massa e reação química às propriedades poliméricas e à morfologia da partícula. A fragmentação do catalisador e o crescimento da partícula polimérica produzem períodos de acúmulo e relaxamento de tensões elásticas. A formação de polímero causa a expansão do material e um aumento na tensão local até um limite (τ_{lim} , que depende da porosidade e da friabilidade do catalisador e das propriedades do polímero, como cristalinidade e peso molecular) no qual a partícula de polímero / catalisador sofre uma ruptura. Resultados do modelo mostram que elevada resistência à transferência de massa acarreta no aparecimento de tensões elevadas na partícula polimérica em crescimento, o que causa a sua ruptura. Além disso, reações extremamente rápidas também podem conduzir a um aumento rápido de tensões dentro da partícula.

O modelo de tensão prevê que, para elevada atividade catalítica, a ruptura do catalisador pode ocorrer no centro da partícula, formando partículas ocas. Relacionando a atividade catalítica ao tamanho da partícula do catalisador, o modelo de tensão prevê que polimerizações conduzidas com partículas pequenas e com baixa atividade catalítica favorecem a formação de partículas sólidas; já aquelas conduzidas com partículas grandes e com alta atividade catalítica podem provocar rupturas e o aparecimento de buracos. O modelo de tensão considera que o processo de fragmentação ocorre de forma instantânea e completa, como no modelo multigranular, o que significa que as partículas são internamente homogêneas.

O modelo viscoelástico proposto por Kittilsen et al.^[27,138] não deve ser encarado como um modelo de predição do mecanismo de fragmentação. De uma forma bastante otimista, pode ser considerado como um modelo local, que descreve o processo de fragmentação e a morfologia (porosidade) da partícula em uma porção bastante restrita da partícula de catalisador. Seria necessário integrar ao modelo as equações de transporte de massa e energia, bem como equações que representam o crescimento da partícula

polimérica, para aumentar a capacidade preditiva deste modelo. Segundo Kittilsen e coautores, é necessário que características físicas do catalisador, como a distribuição de tamanho e a forma dos poros, sejam extremamente bem caracterizadas para que o modelo possa ser melhorado e, desta forma, torne-se capaz de descrever o processo de fragmentação de maneira mais realista. Outro aspecto importante que talvez deva ser considerado diz respeito à diminuição da conectividade da rede de poros e o bloqueio dos poros devido à condensação capilar (extremamente importante em polimerização em fase gasosa), o que causa o aumento da tortuosidade dos poros e alterar significativamente a difusão de monômero dentro da partícula de catalisador.

Recentemente, Grof et al.^[141,142] propuseram uma nova abordagem para modelagem da morfologia de partículas poliméricas em crescimento (Figura 6). De acordo com os autores, a partícula polimérica pode ser descrita como um elevado número de microelementos que apresentam interações (binárias e ternárias) viscoelásticas. Essas interações viscoelásticas, descritas pelo modelo de Maxwell, governam o processo de morfogênese das partículas poliméricas em crescimento.

A taxa de crescimento de cada microelemento individual depende da atividade local do catalisador e da concentração de monômero. Segundo Grof et al.^[141,142] o modelo proposto é capaz de prever o surgimento de boa parte das morfologias de partículas poliméricas obtidas de catalisadores heterogêneos empregados em polimerizações industriais, como por exemplo a existência de macrocavidades, de partículas ocas, a formação de finos, a existência de problemas de replicação da partícula de catalisador, etc. Apesar de promissora, a abordagem proposta por Grof et al.^[141,142] pode não ser realista o suficiente para descrever os instantes iniciais da polimerização de olefinas, principalmente porque o modelo considera que a partícula catalítica pode ser representada por um aglomerado de micro elementos já fragmentadas desde o início da polimerização.

Mais recentemente, Horáčková et al.^[152] utilizaram o modelo baseado no princípio básico da morfogênese para avaliar a dinâmica de fragmentação de suportes catalíticos, onde as partículas poliméricas em crescimentos foram representadas como um aglomerado de microestruturas interconectadas, cuja morfologia é predita pela adoção de balanços de força entre as microestruturas (microelementos). De acordo com Horáčková e colaboradores, esta abordagem pode ser usada com sucesso para predição de diferentes cenários de fragmentação (por exemplo, ruptura gradual do núcleo do suporte e fragmentação homogênea).

Merquior et al.^[58,62,69,153] propuseram uma metodologia diferenciada para descrever a fragmentação de partículas poliméricas durante o estágio inicial da reação de polimerização de olefinas em meio heterogêneo. O método baseia-se na análise da capacidade que a partícula tem de liberar energia acumulada em seu interior durante a polimerização, devido à rápida produção de polímero. O balanço entre as taxas de energia acumuladas e dissipadas dentro da partícula polimérica é determinado com a ajuda de um modelo dinâmico da reação de polimerização. A abordagem é caracterizada pela combinação de critérios de fragmentação e do modelo dinâmico, permitindo avaliar o estágio inicial da polimerização e prever a morfologia final da partícula como função do diâmetro inicial da partícula polimérica, da temperatura, da pressão do meio reacional e da concentração de sítios ativos. No modelo dinâmico admite-se que o processo pode ser descrito como um problema de difusão com reação química, normalmente aceito para catálise heterogênea. A concentração de polímero é monitorada ao longo da partícula de catalisador. O início da fragmentação na partícula é estabelecido quando a concentração de polímero numa determinada posição

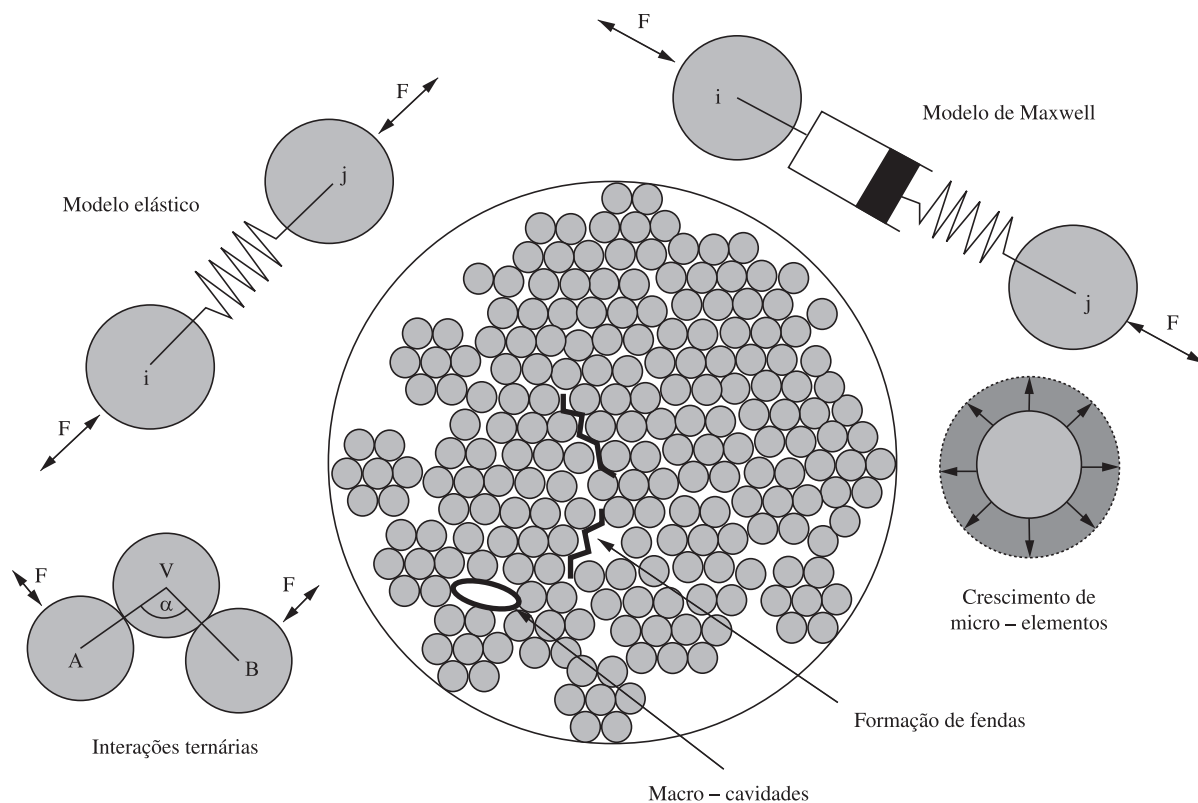


Figura 6. Representação do modelo de morfogênese de partículas poliméricas. Adaptado de Grof et al.^[142].

na partícula assume valor igual à densidade do polímero puro. Os critérios de fragmentação são então utilizados para descrever a morfologia resultante da partícula polimérica.

Merquior et al.^[137] melhorou o modelo dinâmico utilizado para descrever o estágio inicial da polimerização incluindo o efeito convectivo, passando a ser chamado de *Modelo a Duas Fases*. Além disso, foi proposto um novo critério para determinar o ponto de fragmentação, enunciado da seguinte forma:

[...] É bastante provável que ocorra a quebra da estrutura sólida das paredes dos poros de uma determinada camada esférica quando a fração ϵ_p , calculada nesta camada, aproxima-se do valor unitário, determinando o início do processo de fragmentação, denominado de tempo de quebra t_q .

Nesta nova abordagem, a partícula de polímero é considerada como um sistema em duas fases: uma sólida e outra fluida (Figura 7). A fase sólida é composta pelo suporte da partícula original de catalisador, sítios ativos e pelo polímero em crescimento dentro dos poros suporte. Por sua vez, a fase fluida é composta por todas as espécies químicas em estado líquido ou gasoso que participam do processo de polimerização (por exemplo, o monômero, o solvente, os co-catalisadores, os agentes de transferência de cadeia, etc.).

A Tabela 2 ilustra os possíveis cenários da fragmentação da partícula de catalisador durante o estágio inicial da polimerização. De acordo com Merquior et al.^[137], os cenários de fragmentação catalítica podem ser enunciados da seguinte forma:

- **Cenário 1: Fragmentação Uniforme:** Situação na qual a fragmentação pode ser considerada ideal, levando à replicação da partícula original. A partícula consegue dissipar toda a energia acumulada devido ao crescimento de polímero nos poros da camada em consideração. Supõe-se que o suporte da partícula quebra localmente, mas a frente de deformação da massa polimérica não se propaga. Neste caso, a partícula

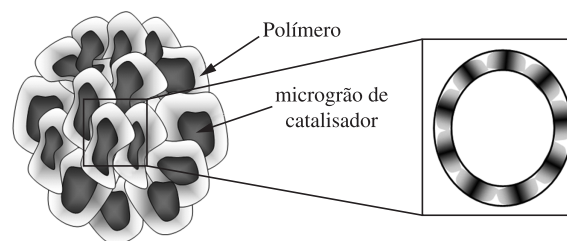
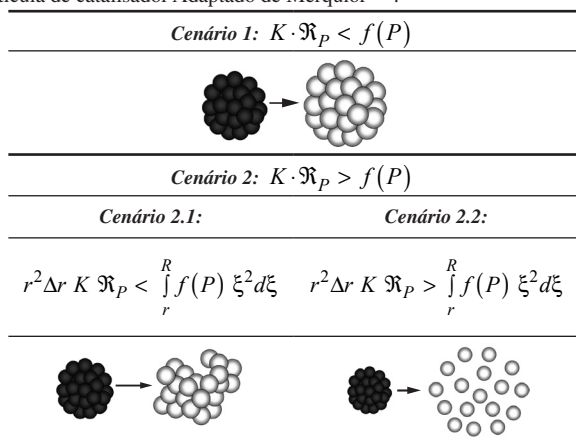


Figura 7. Representação do modelo a duas fases^[153].

de polímero em crescimento fragmenta-se uniformemente. O movimento da frente de fragmentação é contínuo e só depende da taxa local de polimerização.

- **Cenário 2.1: Deformação da Partícula:** A partícula em formação é capaz de dissipar a energia acumulada, pois a taxa de dissipação é maior do que a taxa de acúmulo de energia mecânica. A partícula perde parcialmente sua estrutura original e torna-se deformada (com a aparência de grão de “pipoca”), porém não se desintegra em pequenos pedaços. O movimento da frente de deformação é descontínuo ocorre no sentido da superfície da partícula e depende da taxa de polimerização e da concentração do material polimérico sobre toda a camada aonde a energia é dissipada.
- **Cenário 2.2: Quebra da Partícula:** É a pior situação esperada para a polimerização de olefinas em fase heterogênea. A partícula em formação não é capaz de dissipar a energia acumulada. A partícula de polímero quebra em pequenos pedaços, porque a capacidade de dissipação de energia mecânica é menor do que a taxa de acúmulo de energia. Neste caso, o polímero final apresenta morfologia ruim e quantidade expressiva de finos é formada no interior do reator de polimerização.

Tabela 2. representação dos possíveis cenários durante a fragmentação da partícula de catalisador Adaptado de Merquior⁽¹⁵³⁾.

Predições do *modelo a duas fases* revelam que diferentes perfis radiais de concentração de polímero podem ser obtidos e que a frente de fragmentação pode ter início em qualquer ponto dentro da partícula, dependendo principalmente das condições de polimerização. Os perfis radiais geralmente preditos podem ser caracterizados de três formas: decréscimo da concentração de polímero, com concentração máxima no centro da partícula; acréscimo de concentração, com concentração máxima na superfície da partícula; concentração máxima localizada em qualquer lugar entre o centro e a superfície da partícula.

O modelo de Merquior e coautores é capaz de prever a morfologia da partícula no instante de sua fragmentação, tomando como base o perfil de concentração de polímero ao longo da partícula. Do ponto de vista morfológico, hipoteticamente, a forma mais favorável de fratura da partícula seria quando a concentração de polímero se mantém uniforme ao longo da partícula, o que garante a fragmentação mais uniforme, com obtenção de um pré-polímero com boas qualidades morfológicas (provavelmente em polimerizações conduzidas com partículas de catalisador pequenas sob temperatura moderada). Em situações onde a variação radial da concentração de polímero é brusca, sendo máxima na superfície ou no centro, a fragmentação pode levar à formação de partículas poliméricas deformadas. Entretanto, a situação que talvez possa ser considerada mais grave é aquela na qual a fragmentação se inicia num ponto entre a superfície e o centro da partícula, pois neste caso a frente de fragmentação se propagar em ambas as direções; ou seja, para o centro e para a superfície da partícula, podendo causar desintegração da partícula e formar finos no reator. Em função disso, a ruptura da partícula de catalisador, quando os poros estão com reduzido grau de enchimento pelo polímero, parece ser indesejável, sob pena de causar a desintegração da partícula original do catalisador, já que a quantidade de polímero nos poros é insuficiente para reter os fragmentos do catalisador na matriz polimérica.

Conclusão

Foi apresentada uma revisão que aborda características importantes de processos de polimerização estereoespecífica de olefinas conduzidas com catalisadores suportados. No cenário das reações de polimerização, foi dada ênfase a aspectos determinantes para a viabilidade dos processos industriais. Foram abordadas questões relacionadas ao controle de morfologia do material polimérico, fenômeno de replicação das características estruturais do catalisador, fenômenos de transferência de calor e massa durante a reação de polimerização, fragmentação catalítica,

prepolimerização, modelagem dos sistemas de polimerização e do fenômeno de fragmentação das partículas de catalisador e técnicas experimentais especiais para avaliação dos instantes iniciais da polimerização.

As últimas seis décadas foram evidenciadas por inúmeras inovações na ciência dos polímeros e nos processos industriais de polimerização, impulsionadas, sobretudo, pelo desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade. A tecnologia de catalisadores e de produtos poliméricos está em franco desenvolvimento, o que mostra que o potencial dos processos de polimerização não foi ainda completamente explorado.

O desenvolvimento de catalisadores suportados com morfologia controlada conduziu a uma verdadeira revolução no desempenho dos sistemas catalíticos e dos processos empregados para polimerização, conduzindo a aumento de versatilidade, redução de custo e redução do impacto ambiental, uma vez que pequenas quantidades de catalisador extremamente ativo utilizado nas polimerizações podem ser deixadas no produto final. Particularmente, a forma original da partícula de catalisador é usada também para permitir o controle de morfologia do produto final. Melhoramentos significativos na produtividade de poliolefinas em grande parte foram obtidos com o controle eficaz do fenômeno de replicação morfológica da partícula de catalisador pelo polímero formado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio à pesquisa.

Referências Bibliográficas

- Boor Junior, J. - "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York (1979).
- Kresser, T. O. J. - "Polyolefin Plastics", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1969).
- Moore Junior, E. P. - "Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications", Hanser Publishers, New York (1996).
- Mülhaupt, R. - *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, p.289 (2003).
- Krentsel, B. A.; Kissin, Y. V.; Kleiner, V. I. & Stotskaya, L. L. - "Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins", Hanser Publishers, New York (1997).
- Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R. & Friederichs, N. - *Chem. Rev.*, **105**, p.4073 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/cr040670d>
- Michaelovic, M. - "Ziegler-Natta Vinyl Polymerization" (2003).
- Choi, K. Y. & Ray, W. H. - *J. Macromol. Sci.; Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**, p.57 (1985).
- Lim, S. Y. & Choung, S. J. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, p.1779 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980307\)67:10%3C1779::AID-APP11%3E3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980307)67:10%3C1779::AID-APP11%3E3.0.CO;2-S)
- Samson, J. J. C.; Bosman, P.J.; Weickert, G. & Westerterp, K. R. - *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **37**, p.219 (1999). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990115\)37:2%3C219::AID-POLA12%3E3.3.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990115)37:2%3C219::AID-POLA12%3E3.3.CO;2-V)
- Galli, P. - *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A36**, p.1561 (1999). <http://dx.doi.org/10.1081/MA-100101615>
- Keii, T. - "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha Scientific Books, Tokyo (1972).
- Costa, M. A. S. & Coutinho, F. M. B. - *Polímeros*, **2**, p.38 (1992).
- Rocha, T. C. J.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B. & Costa, M. A. S. - *Polímeros*, **15**, p.39 (2005).

15. Cunha, F. O. V.; Forte, M. C. & Zacca, J. J. - *Polímeros*, **10**, p.122 (2000). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-1428200000300008>
16. Roscoe, S. B.; Fréchet, J. M. J.; Walzer, J. F. & Dias, A. J. - *Science*, **280**, p.270 (1998). <http://dx.doi.org/10.1126/science.280.5361.270>
17. Roscoe, S. B.; Gong, C. G.; Frechet, J. M. J. & Walzer, J. F. - *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **38**, p.2979 (2000). [http://dx.doi.org/10.1002/1099-0518\(20000815\)38:16%3C2979::AID-POLA160%3E3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/1099-0518(20000815)38:16%3C2979::AID-POLA160%3E3.0.CO;2-Q)
18. Kashiwa, N. - *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **42**, p.1 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.10962>
19. Albizzati, E.; Giannini, U.; Colina, G.; Noristi, L. & Resconi, L. - "Catalysts and Polymerizations", in: *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, E. P. Moore Junior (ed.), Hanser Publishers, New York, p.11 (1996).
20. Jenny, C. & Maddox, P. - *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, p.94 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286\(98\)80071-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80071-5)
21. Mckenna, T. F. L.; Di Martino, A.; Weickert, G. & Soares, J. B. P. - *Macromol. React. Eng.*, **4**, p.40 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200900025>
22. Alamo, R. G. - *Polímeros*, **13**, p.270 (2003). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000400012>
23. Weickert, G.; Meier, G. B.; Pater, J. T. M. & Westerterp, K. R. - *Chem. Eng. Sci.*, **54**, p.3291 (1999). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2009.04.013>
24. Rönkkö, H. -L.; Korpela, T.; Knuutila, H.; Pakkanen, T. T.; Denifl, P.; Leinonen, T.; Kemell, M. & Leskelä, M. - *J. Mol. Catal. Chem.*, **309**, p.40 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2009.04.013>
25. Galli, P. & Haylock, J. C. - *Makromol. Chem.; Macromol. Symp.*, **63**, p.19 (1992). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.19920630106>
26. Mckenna, T. F.; Barbotin, F. & Spitz, R. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, p.1835 (1996). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961212\)62:11%3C1835::AID-APP7%3E3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961212)62:11%3C1835::AID-APP7%3E3.0.CO;2-R)
27. Kittilsen, P.; Svendsen, H. & Mckenna, T. F. - *Chem. Eng. Sci.*, **56**, p.3997 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00072-0)
28. Floyd, S.; Heiskanen, T.; Taylor, T. W.; Mann, M. G. & Ray, W. H. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, p.1021 (1987). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1987.070330402>
29. Floyd, S.; Choi, K. Y.; Taylor, T. W. & Ray, W. H. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, p.2935 (1986). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1986.070320108>
30. Martin, C. & Mckenna, T. F. - *Chem. Eng. J.*, **87**, p.89 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00205-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00205-4)
31. Mckenna, T. F.; Spitz, R. & Cokljat, D. - *AIChE J.*, **45**, p.2392 (1999). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690451113>
32. Floyd, S.; Choi, K. Y.; Taylor, T. W. & Ray, W. H. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, p.2231 (1986). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1986.070310724>
33. Floyd, S.; Hutchinson, R. A. & Ray, W. H. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, p.5451 (1986). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1986.070320617>
34. Debling, J. A. & Ray, W. H. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, p.3466 (1995). <http://dx.doi.org/10.1021/ie00037a035>
35. Kittilsen, P. & Mckenna, T. F. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, p.1047 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1939>
36. Kittilsen, P.; Mckenna, T. F.; Svendsen, H.; Jakobsen, H. A. & Fredriksen, S. B. - *Chem. Eng. Sci.*, **56**, p.4015 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00074-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00074-4)
37. Kosek, J.; Grof, Z.; Novák, A.; Stepánek, F. & Marek, M. - *Chem. Eng. Sci.*, **56**, p.3951 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00070-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00070-7)
38. Laurence, R. L. & Chiovetta, M. G. - "Heat and Mass Transfer During Olefin Polymerization from the Gas Phase", in: *Polym. React. Eng.: Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties*, G. Reichert (ed.), Hanser Publishers, Munich (1983). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1995.070570314>
39. Mckenna, T. F.; Dupuy, J. & Spitz, R. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, p.371 (1995). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1995.070570314>
40. Mckenna, T. F.; Dupuy, J. & Spitz, R. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** (1997).
41. Mckenna, T. & Mattioli, V. - *Macromol. Symp.*, **173**, p.149 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900\(200108\)173:1%3C149::AID-MASY149%3E3.0.CO;2-E](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3900(200108)173:1%3C149::AID-MASY149%3E3.0.CO;2-E)
42. Mckenna, T. F. & Soares, J. B. P. - *Chem. Eng. Sci.*, **56**, p.3931 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00069-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00069-0)
43. Veera, U. P.; Weickert, G. & Agarwal, U. S. - *AIChE J.*, **48**, p.1062 (2002).
44. Veera, U. P. - *Chem. Eng. Sci.*, **58**, p.1765 (2003).
45. Yiagopoulos, A.; Yiannoulakis, H.; Dimos, V. & Kiparissides, C. - *Chem. Eng. Sci.*, **54**, p.3979 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00071-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00071-9)
46. Seda, L.; Zubov, A.; Bobak, M.; Kosek, J. & Kantzas, A. - *Macromol. React. Eng.*, **2**, p.495 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200800026>
47. Zubov, A.; Pechackova, L.; Seda, L.; Bobak, M. & Kosek, J. - *Chem. Eng. Sci.*, **65**, p.2361 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.082>
48. Mckenna, T. F.; Cokljat, D. & Wild, P. - *Comput. Chem. Eng.*, **22**, p.S285 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0098-1354\(98\)00066-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0098-1354(98)00066-0)
49. Mckenna, T. F.; Cokljat, D.; Spitz, R. & Schweich, D. - *Catal. Today*, **48**, p.101 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00363-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00363-0)
50. Eriksson, E. J. G. & Mckenna, T. F. L. - *Macromol. Symp.*, **285**, p.28 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200951104>
51. Eriksson, E. J. G.; Weickert, G. & Mckenna, T. F. - *Macromol. React. Eng.*, **4**, p.95 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200900028>
52. Natta, G. & Pasquon, I. - *Adv. Catal.*, **11**, p.1 (1959). [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60416-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60416-2)
53. Cecchin, G.; Marchetti, E. & Baruzzi, G. - *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, p.1987 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(20010601\)202:10%3C1987::AID-MACP1987%3E3.0.CO;2-B](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(20010601)202:10%3C1987::AID-MACP1987%3E3.0.CO;2-B)
54. Zheng, X. & Loos, J. - *Macromol. Symp.*, **236**, p.249 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200690063>
55. Estenez, D. A. & Chiovetta, M. G. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, p.285 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1440>
56. Tisse, V. F.; Prades, F.; Briquel, R.; Boisson, C. & Mckenna, T. F. L. - *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, p.91 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200900311>
57. Ferrero, M. A. & Chiovetta, M. G. - *Polym. Eng. Sci.*, **27**, p.1448 (1987). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760271904>
58. Merquior, D. M.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - "Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados Durante a Pré-Polimerização de Olefinas", in: *Anais do VI Congresso Brasileiro de Polímeros, IX International Macromolecular Colloquium*, p.1696, Gramado (2001).
59. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - *Polym. Eng. Sci.*, **51**, p.302 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21830>
60. Lehmus, P. & Rieger, B. - *Science*, **285**, p.2081 (1999). <http://dx.doi.org/10.1126/science.285.5436.2081>
61. Pater, J. T. M.; Weickert, G. & Van Swaaij, W. P. M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, p.1421 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/app.11570>
62. Merquior, D. M.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - *Proceed. ENPROMER*, **2**, p.919 (2001).
63. Merquior, D. M.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - *Polímeros*, **12**, p.220 (2002). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000300016>
64. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, p.2333 (2005).

65. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - Eur. Polym. J., **44**, p.1130 (2008).
66. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - Eur. Polym. J., **44**, p.1102 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.040>
67. Machado, F.; Melo, P.A.; Nele, M.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - Macromol. Mater. Eng., **291**, p.540 (2006).
68. Machado, F.; Santos, R. T. P.; Nele, M.; Crossetti, G. L.; Melo, P.A.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - Dech. Monogr., **138**, p.267 (2004).
69. Merquior, D. M.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - Polym. React. Eng., **11**, p.133 (2003). <http://dx.doi.org/10.1081/PRE-120021072>
70. Zheng, X.; Smit, M.; Chadwick, J. C. & Loos, J. - Macromolecules, **38**, p.4673 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ma0502912>
71. Wunderlich, B. - "Macromolecular Physics: Crystal Nucleation, Growth, Annealing", vol.2, Academic Press, New York (1976).
72. Chanzy, H. D.; Revol, J. F.; Marchessault, R. H. & Lamandé, A. - Kolloid-Z. Z. Polym., **251**, p.563 (1973). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01498579>
73. Chanzy, H. D.; Bonjour, E. & Marchessault, R. H. - Colloid Polym. Sci., **252**, p.8 (1974). <http://dx.doi.org/10.1007/BF01381688>
74. Loos, J.; Arndt-Rosenau, M.; Weingarten, U.; Kaminsky, W. & Lemstra, P.J. - Polym. Bul., **48**, p.191 (2002). <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-002-0022-2>
75. Loos, J.; Lemstra, P.J.; Kimmenade, E. M. E. V.; Niemantsverdriet, J. W.; Höhne, G. W. H. & Thüne, P.C. - Polym. Int., **53**, p.824 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1564>
76. Ivan'kova, E. M.; Pmyasnikova, L.; Marikhin, V. A.; Baulin, A. A. & Volchek, B. Z. - J. Macromol. Sci. Part B, Phys., **B40**, p.813 (2001).
77. Egorov, V. M.; Ivan'kova, E. M.; Marikhin, V. A.; Myasnikova, L. P. & Drews, A. - J. Macromol. Sci. Part B, Phys., **B41**, p.939 (2002).
78. Webb, S. W.; Conner, W. C. & Laurence, R. L. - Macromolecules, **22**, p.2885 (1989). <http://dx.doi.org/10.1021/ma00197a003>
79. Eberstein, C.; Garmatter, B.; Reichert, K.-H. & Sylvester, G. - Chem-Ing-Tech., **68**, p.820 (1996). <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330680712>
80. Zöllner, K. & Reichert, K. H. - Chem. Eng. Technol., **25**, p.707 (2002).
81. Knoke, S.; Ferrari, D.; Tesche, B. & Fink, G. - Angew. Chem. Int. Ed., **42**, p.5090 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200351582>
82. Pater, J. T. M.; Weickert, G. & Swaaij, W. P.M. - Chimia, **55**, p.231 (2001).
83. Pater, J. T. M.; Weickert, G. & Van Swaaij, W. P.M. - AICHE J., **49**, p.450 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490215>
84. Ferrari, D. & Fink, G. - Macromol. Mater. Eng., **290**, p.1125 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200500224>
85. Abboud, M.; Deniff, P. & Reichert, K.-H. - Macromol. Mater. Eng., **290**, p.1220 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200500209>
86. Abboud, M.; Deniff, P. & Reichert, K.-H. - J. Appl. Polym. Sci., **98**, p.2191 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/app.22412>
87. Abboud, M.; Deniff, P. & Reichert, K.-H. - Macromol. Mater. Eng., **290**, p.558 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200500049>
88. Xalter, R.; Pelascini, F. & Mühlaupt, R. - Macromolecules, **41**, p.3136 (2008). <http://dx.doi.org/10.1021/ma702623e>
89. Xalter, R. & Mühlaupt, R. - Macromol. React. Eng., **4**, p.25 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200900048>
90. Jang, Y.-J.; Naundorf, C.; Klapper, M. & Müllen, K. - Macromol. Chem. Phys., **206**, p.2027 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200500358>
91. Jang, Y.-J.; Bieber, K.; Nenov, C. N. N.; Klapper, M.; Müllen, K.; Ferrari, D.; Knoke, S. & Fink, G. - Polymers, **13**, p.1 (2005).
92. Wilkins, R. G. - "Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1991). <http://dx.doi.org/10.1002/3527600825>
93. Liu, B.; Matsuoka, H. & Terano, M. - Macromol. Rapid Commun., **22**, p.1 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927\(20010101\)22:1%3C1::AID-MARC11%3E3.0.CO;2-T](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(20010101)22:1%3C1::AID-MARC11%3E3.0.CO;2-T)
94. Busico, V.; Cipullo, R. & Esposito, V. - Macromol. Rapid Commun., **20**, p.116 (1999). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(19990301\)20:3%3C116::AID-MARC116%3E3.0.CO;2-A](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(19990301)20:3%3C116::AID-MARC116%3E3.0.CO;2-A)
95. Song, F.; Cannon, R. D. & Bochmann, M. - J. Am. Chem. Soc., **125**, p.7641 (2003). <http://dx.doi.org/10.1021/ja029150v>
96. Kono, H.; Ichiki, T.; Mori, H.; Nakatani, H. & Terano, M. - Polym. Int., **50**, p.568 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.667>
97. Kono, H.; Mori, H. & Terano, M. - Macromol. Chem. Phys., **202**, p.1319 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(20010501\)202:8%3C1319::AID-MACP1319%3E3.0.CO;2-M](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(20010501)202:8%3C1319::AID-MACP1319%3E3.0.CO;2-M)
98. Yamahiro, M.; Mori, H.; Nitta, K. H. & Terano, M. - Macromol. Chem. Phys., **200**, p.134 (1999). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19990101\)200:1%3C134::AID-MACP134%3E3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19990101)200:1%3C134::AID-MACP134%3E3.0.CO;2-S)
99. Mori, H.; Yamahiro, M.; Prokhorov, V. V.; Nitta, K. H. & Terano, M. - Macromolecules, **32**, p.6008 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/ma981862b>
100. Mori, H.; Yamahiro, M.; Terano, M.; Takahashi, M. & Matsukawa, T. - Angew. Makromol. Chem., **273**, p.40 (1999). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1522-9505\(19991201\)273:1%3C40::AID-APMC40%3E3.3.CO;2-T](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1522-9505(19991201)273:1%3C40::AID-APMC40%3E3.3.CO;2-T)
101. Di Martino, A.; Broyer, J. P.; Spitz, R.; Weickert, G. & Mckenna, T. F. - Macromol. Rapid Commun., **26**, p.215 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200400530>
102. Di Martino, A.; Broyer, J.-P.; Schweich, D.; Bellefon, C. D.; Weickert, G. & Mckenna, T. F. L. - Macromol. React. Eng., **1**, p.284 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200600038>
103. Di Martino, A.; Weickert, G. & Mckenna, T. F. L. - Macromol. React. Eng., **1**, p.229 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200600018>
104. Di Martino, A.; Weickert, G. & Mckenna, T. F. L. - Macromol. React. Eng., **1**, p.165 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200600013>
105. Machado, F. - "Estudos sobre a Produção de Resinas Poliolefinicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2006).
106. Machado, F.; Broyer, J. P.; Novat, C.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - Macromol. Rapid Commun., **26**, p.1846 (2005).
107. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - Macromol. React. Eng., **3**, p.47 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.200800037>
108. Machado, F.; Lima, E. L.; Pinto, J. C. & Mckenna, T. F. - Polym. Eng. Sci., **10** (2010).
109. Phillips, R.A. - J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys., **36**, p.495 (1998). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199802\)36:3%3C495::AID-POLB12%3E3.3.CO;2-U](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199802)36:3%3C495::AID-POLB12%3E3.3.CO;2-U)
110. Olalla, B.; Broyer, J.-P. & Mckenna, T. F. L. - Macromol. Symp., **271**, p.1 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200851101>
111. Tioni, E.; Broyer, J. P.; Spitz, R.; Monteil, V. & Mckenna, T. F. L. - Macromol. Symp., **285**, p.58 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200951108>
112. Schmeal, W. R. & Street, J. R. - AICHE J., **17**, p.1188 (1971). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690170526>
113. Singh, D. & Merrill, R. P. - Macromolecules, **4**, p.559 (1971). <http://dx.doi.org/10.1021/ma60023a017>
114. Nagel, E. J.; Kirillov, V. A. & Ray, W. H. - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **19**, p.372 (1980). <http://dx.doi.org/10.1021/i360075a016>
115. Yermakov, Y. I.; Mikhaichenko, V. G.; Beskov, V. S.; Grabovskii, Y. P. & Emirova, I. V. - Plast. Massy, **9**, p.7 (1970).

116. Floyd, S.; Heiskanen, T. & Ray, W. H. - Chem. Eng. Prog., **84**, p.56 (1988).
117. Dubé, M. A.; Soares, J. B. P.; Pendilis, A. & Hamielec, A. E. - Ind. Eng. Chem. Res., **36**, p.966 (1997).
118. Ferrero, M. A. & Chiovetta, M. G. - Polym. Eng. Sci., **27**, p.1436 (1987). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760271903>
119. Ferrero, M. A. & Chiovetta, M. G. - Polym. Eng. Sci., **31**, p.886 (1991). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760311208>
120. Ferrero, M. A. & Chiovetta, M. G. - Polym. Eng. Sci., **31**, p.904 (1991). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760311209>
121. Ferrero, M. A.; Koffi, E.; Sommer, R. & Conner, W. C. - J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., **30**, p.2131 (1992). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1992.080301006>
122. Ferrero, M. A.; Sommer, R.; Spanne, P.; Jones, K. W. & Conner, W. C. - J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., **31**, p.2507 (1993). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1993.080311011>
123. Costa, M. A. S.; Coutinho, F. M. B. & Maria, L. C. S. - Polym. React. Eng., **2**, p.241 (1994).
124. Coutinho, F. M. B.; Costa, M. A.; Maria, L. C. S. & Bruno, J. C. - J. Appl. Polym. Sci., **63**, p.1029 (1994). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1994.070510608>
125. Bonini, F.; Fraaije, V. & Fink, G. - J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., **33**, p.2393 (1995). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1995.080331412>
126. Estenoz, D. A. & Chiovetta, M. G. - Polym. Eng. Sci., **36**, p.2208 (1996). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10618>
127. Estenoz, D. A. & Chiovetta, M. G. - Polym. Eng. Sci., **36**, p.2229 (1996). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10619>
128. Sun, J.; Eberstein, C. & Reichert, K. H. - J. Appl. Polym. Sci., **64**, p.203 (1997). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970411\)64:2%3C203::AID-APP1%3E3.0.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970411)64:2%3C203::AID-APP1%3E3.0.CO;2-V)
129. Agarwal, U. S. - Chem. Eng. Sci., **53**, p.3941 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00190-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00190-0)
130. Wu, L.; Lynch, D. T. & Wanke, S. E. - Macromolecules, **32**, p.7990 (1999). <http://dx.doi.org/10.1021/ma990841u>
131. Agarwal, U. S. & Lemstra, P.J. - Chem. Eng. Sci., **56**, p.4007 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00073-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00073-2)
132. Debling, J. A. & Ray, W. H. - J. Appl. Polym. Sci., **81**, p.3085 (2001). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1761>
133. Oleshko, V. P.; Crozier, P.A.; Cantrell, R. D. & Westwood, A. D. - Macromol. Rapid Commun., **22**, p.34 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927\(20010101\)22:1%3C34::AID-MARC34%3E3.0.CO;2-W](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(20010101)22:1%3C34::AID-MARC34%3E3.0.CO;2-W)
134. Zhao, J.; Sun, J.; Zhou, Q. & Pan, Z. - J. Appl. Polym. Sci., **81**, p.719 (2001a). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1489>
135. Zhao, J.; Sun, J.; Zhou, Q. & Pan, Z. - J. Appl. Polym. Sci., **81**, p.730 (2001b). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1490>
136. Naik, S. D. & Ray, W. H. - J. Appl. Polym. Sci., **79**, p.2565 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20010401\)79:14%3C2565::AID-APP1066%3E3.0.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20010401)79:14%3C2565::AID-APP1066%3E3.0.CO;2-V)
137. Merquior, D. M.; Lima, E. L. & Pinto, J. C. - Macromol. Mater. Eng., **290**, p.511 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200500016>
138. Kittilsen, P.; Svendsen, H. F. & Mckenna, T. F. - AIChE J., **49**, p.1495 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490613>
139. Knoke, S.; Korber, F.; Fink, G. & Tesche, B. - Macromol. Chem. Phys., **204**, p.607 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200390028>
140. Grof, Z.; Kosek, J. & Marek, M. - AIChE J., **49**, p.1002 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490417>
141. Grof, Z.; Kosek, J. & Marek, M. - Ind. Eng. Chem. Res., **44**, p.2389 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ie049106j>
142. Grof, Z.; Kosek, J. & Marek, M. - AIChE J., **51**, p.2048 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.10549>
143. Pater, J. T. M.; Weickert, G.; Loos, J. & M.; V. S. W. P. - Chem. Eng. Sci., **56**, p.4107 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(01\)00081-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(01)00081-1)
144. Pater, J. T. M.; Weickert, G. & Van Swaaij, W.P.M. - Chem. Eng. Sci., **57**, p.3461 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00213-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00213-0)
145. Pater, J. T. M.; Weickert, G. & Van Swaaij, W. P.M. - AIChE J., **49**, p.180 (2003). <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490116>
146. Mckenna, T.F.; Bouzid, D.; Matsunami, S. & Sugano, T. - Polym. React. Eng., **11**, p.177 (2003). <http://dx.doi.org/10.1081/PRE-120021074>
147. Pimplapure, M. S. & Weickert, G. - Macromol. Rapid Commun., **26**, p.1294 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200500240>
148. Zheng, X.; Pimplapure, M. S.; Weickert, G. & Loos, J. - Macromol. Rapid Commun., **27**, p.15 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200500664>
149. Chiovetta, M. G. & Estenoz, D. A. - Macromol. Mater. Eng., **289**, p.1012 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200400069>
150. Štěpánek, F.; Marek, M. & Adler, P.M. - AIChE J., **45**, p.1901 (1999).
151. Alexiadis, A.; Andes, C.; Ferrari, D.; Frankkorber, Hauschild, K.; Bochmann, M. & Fink, G. - Macromol. Mater. Eng., **289**, p.457 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200400011>
152. Horackova, B.; Grof, Z. & Kosek, J. - Chem. Eng. Sci., **62**, p.5264 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.022>
153. Merquior, D. M. - "*Modelagem da Fragmentação de Catalisadores Heterogêneos em Reações de Pré-Polimerização de Olefinas*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2003).

Enviado: 10/01/11

Reenviado: 17/02/11

Aceito: 20/02/11

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000058