

Thais H. S. Costa, Marcos A. S. Costa, Luiz Claudio de Santa Maria, Fernanda M. B. Coutinho\*

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - Universidade Federal do Rio de Janeiro - CP 68525 - 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ

Neusa M. T. Pires

Petroflex - Coperbo - Duque de Caxias - RJ

Recebido em 18/10/95; aceito em 16/8/96

### SYNTHESIS OF ZIEGLER-NATTA CATALYSTS: SOME ROUTES AND THEIR DIFFICULTIES.

The Ziegler-Natta catalyst and the polymerization thereof are systems which require careful handling and special treatment of chemicals. In spite of the use of inert atmosphere and dry chemicals, some Ziegler-Natta systems may present low activities or even may deactivate because of unsuitable handling. Some features of the  $TiCl_3$  synthesis and its characterization when related to the presence of impurities are described. Evidences of poor handling of chemicals and/or laboratory devices while in synthesis of the catalyst are emphasized. The problems arising from butadiene polymerization and some relevant details in propylene polymerization are also presented with teaching objectives.

**Keywords:** Ziegler-Natta catalysts; propylene; butadiene; polymerization.

## 1 - INTRODUÇÃO

A preparação de catalisadores Ziegler-Natta geralmente requer várias etapas que incluem tratamentos especiais de reagentes químicos além de manipulação cuidadosa durante o processo de síntese. Assim, o tratamento e seleção de solventes, reagentes e vidraria, e o modo apropriado de manipular esses materiais não podem ser omitidos. Inúmeras patentes<sup>1-5</sup> descrevem a síntese de catalisadores Ziegler-Natta, mas a simples reprodução de patentes, é um trabalho que exige o conhecimento do processo de síntese incluindo cuidados fundamentais que são omitidos nesse tipo de literatura.

A principal característica de catalisadores baseados em  $TiCl_3$  é a sua modificação através da adição de um composto doador de elétrons (base de Lewis) introduzido na etapa de síntese do catalisador. Esta modificação resulta em um catalisador mais ativo e estereoespecífico do que aqueles sintetizados na ausência de base<sup>6-12</sup>.

Sabe-se que as partículas de polímero podem replicar as partículas originais do catalisador inclusive a sua estrutura interna<sup>13</sup>. Um bom catalisador para polimerização de  $\alpha$ -olefinas deve apresentar, entre outras características, bom controle morfológico do polímero resultante. Entende-se aqui por morfologia: forma, textura, granulometria, porosidade e densidade aparente das partículas. Assim, partículas de formato esférico, de diâmetro médio em torno de 500  $\mu m$ , baixo conteúdo de finos, estreita distribuição de tamanhos de partícula e alta densidade aparente ( $\cong 0,5 g/cm^3$ ) são parâmetros morfológicos desejáveis nas poliolefinas produzidas. Os polímeros que apresentam tais características morfológicas eliminam ou reduzem bastante muitos problemas de ordem operacional (produção industrial)<sup>14</sup>.

Embora o  $TiCl_3$  seja um catalisador com atividade mais baixa que os catalisadores utilizados por indústrias de poliolefinas com tecnologia mais avançada (catalisadores suportados em  $MgCl_2$  e com controle de morfologia<sup>15</sup>) e do que os catalisadores metalocênicos que produzem polímeros com características únicas<sup>16</sup>, ele apresenta ainda as seguintes vantagens:

1 - Vários tipos de  $TiCl_3$  são descritos em patentes em domínio público o que permite a sua reprodução sem pagamento de *royalties*;

- 2 - Viabilidade de síntese em laboratórios com menores recursos técnicos que os necessários à síntese de catalisadores suportados em  $MgCl_2$ ;
- 3 - Aplicabilidade em vários setores da pesquisa científica, tal como recobrimento de fibras de madeira com polímero através da polimerização do monômero na presença das fibras e  $TiCl_3$  para posterior preparação de compósitos polipropileno/fibras de madeira, polietileno de alta densidade/fibras de madeira, poliestireno/fibras de madeira<sup>17</sup>, etc.;
- 4 - Capacidade de ser armazenado durante longos períodos sem perda de propriedades;
- 5 - Flexibilidade no uso do catalisador, que pode ser empregado em suspensão, ou produzido *in situ*;
- 6 - Obtenção de catalisadores de alta estereoespecificidade, de baixo custo e fáceis de serem sintetizados.

Quanto à obtenção de polibutadieno com alto teor de unidades repetitivas insaturadas *cis*, a utilização de catalisadores à base de titânio descrita neste trabalho, no lugar de catalisadores à base de cobalto, usado comercialmente, oferece as seguintes vantagens<sup>18</sup>:

- 1 - Maior teor de unidades repetitivas 1,4 *cis* ( $> 90\%$ );
- 2 - Estreita polidispersão:  $M_w/M_n$  entre 1,8 e 2,5 que permite aplicações mais nobres do polibutadieno produzido;
- 3 - Utilização de catalisador formado *in situ* o que dispensa a preparação prévia do catalisador e
- 4 - Baixo teor de gel.

É importante ressaltar que, com exceção de Teses<sup>15,18-23</sup>, não existe na literatura uma descrição completa e detalhada de procedimentos de síntese, bem como dos cuidados especiais necessários devido à alta sensibilidade destes sistemas catalíticos à umidade e ao oxigênio e ao manuseio dos compostos alquil-alumínio (pirofóricos).

Assim, este trabalho tem como objetivo principal a descrição das dificuldades e métodos para sua solução a cada passo da síntese de um catalisador à base de  $TiCl_3$ . Efeitos negativos produzidos pela presença de algumas impurezas no catalisador e/ou na polimerização de propileno serão também comentados. Será discutido ainda o efeito da concentração de reagentes no

sistema catalítico preparados *in situ* baseado em  $TiCl_4/I_2/Al(i-C_4H_9)_3$  na polimerização de butadieno para produzir um polímero com alto teor de unidades repetitivas insaturadas *cis*.

Todos os detalhes experimentais apresentados neste trabalho são o resultado de estudos desenvolvidos em três Teses de Mestrado e quatro de Doutorado conduzidas sob a orientação de um dos autores no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da UFRJ.

## 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Vidraria

Toda vidraria deve ser seca em estufa a  $110^\circ C$  por pelo menos 12 h e toda aparelhagem deve ser montada ainda quente sob fluxo de  $N_2$  seco. Para uma melhor garantia, é recomendado também o uso alternado de  $N_2$  e vácuo (três ciclos no mínimo).

### 2.2 - $TiCl_4$

O  $TiCl_4$  deve ser destilado sob fluxo baixo de  $N_2$  seco em grade de destilação provida de torneiras de Teflon. Todas as juntas utilizadas na aparelhagem devem ser envoltas com fita de teflon já que a graxa de silicone é atacada impedindo ou dificultando a abertura da junta.

O  $TiCl_4$  é altamente corrosivo pois gera grande quantidade de  $HCl$  por hidrólise. Durante a sua destilação, o uso de mangueiras de polietileno no condensador é preferível às de látex.

### 2.3 - Alquil-alumínio

As soluções de alquil-alumínio devem ser preparadas em solvente seco e de preferência em concentração máxima de 2M, já que acima desse limite essas soluções são pirofóricas na presença de ar. Além da utilização de equipamento de proteção (capacete com proteção facial, luvas e avental de couro metalizado), é indicado o uso de uma bandeja contendo  $CaCO_3$  para utilização em eventuais vazamentos e um extintor de pó químico ao alcance. No caso de cilindros, onde o alquil-alumínio é armazenado sob pressão (Fig. 1), a pressão de  $N_2$  da linha externa deve ser verificada antes do início da preparação da solução de alquil-alumínio. Cloreto de dietil-alumínio (DEAC) costuma formar óxidos com maior facilidade do que trietil-alumínio (TEA) ou tri-isobutil-alumínio (TIBA) no sistema de tubos e válvulas que vão do cilindro até o tubo de retirada do alquil-alumínio puro. É recomendável o desmonte desses tubos a cada uso e antes da abertura do cilindro contendo o alquil-alumínio puro, deve ser feito um teste com  $N_2$  para verificação de possíveis vazamentos. No caso da utilização de cilindros despressurizados (Fig. 2), onde não existe o sistema de tubos e válvulas, é imprescindível que se faça um teste prévio com um hidrocarboneto comum (iso-octano, hexano, etc.) na seringa que será usada para retirar o alquil-alumínio puro para verificar se há vazamentos.

### 2.4 - Éteres

Éter di-isomílico (DIAE) e éter di-n-bútflico (DBE) PA, secos com fitas de sódio, destilados sob  $N_2$  seco em presença de benzofenona e guardados sobre peneira molecular 3Å ativada.

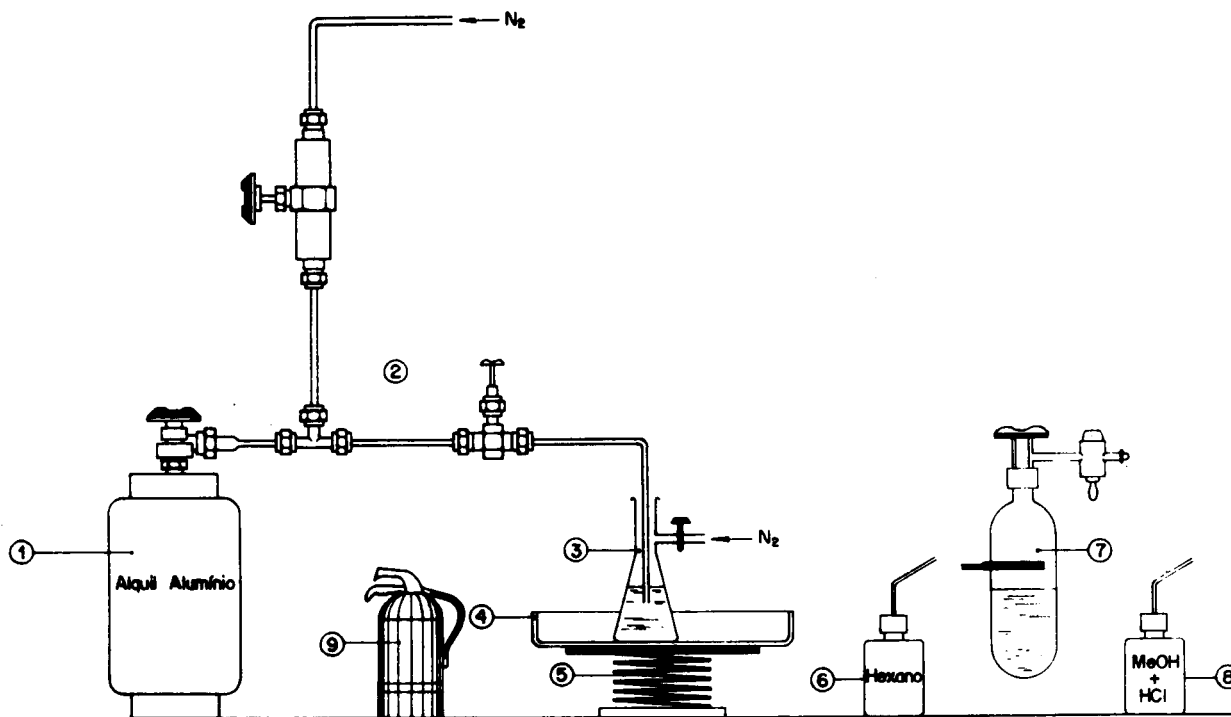


Figura 1. Esquema de preparação da solução de alquil-alumínio contido em cilindro pressurizado

- 1 - Cilindro metálico contendo alquil-alumínio sob pressão.
- 2 - Sistema de válvulas e tubos em aço inox.
- 3 - Erlenmeyer com entrada lateral contendo solvente (hidrocarboneto) para testar se há vazamentos na linha antes da abertura do registro do cilindro metálico e para lavagem de alquil-alumínio da linha no final da operação.
- 4 - Bandeja contendo  $CaCO_3$  utilizada para absorção de alquil-alumínio em caso de acidente.
- 5 - "Big-jack".
- 6 - Frasco lavador contendo hexano.
- 7 - "Schlenk" com solvente seco previamente pesado para preparo da solução de alquil-alumínio.
- 8 - Frasco lavador com solução aquosa de  $HCl$  em  $MeOH$  (5% v/v).
- 9 - Extintor de incêndio de pó químico.

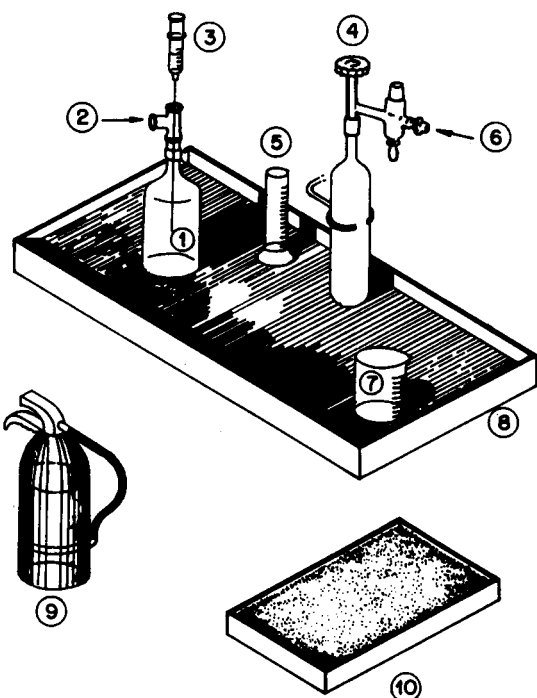


Figura 2. Esquema de preparação da solução de alquil-alumínio contido em cilindro despressurizado

- 1 - Bala metálica com capacidade para 1 kg de alquil-alumínio puro. Produto altamente pirofórico.
- 2 - Entrada de nitrogênio seco para manter atmosfera inerte durante retirada do produto.
- 3 - Seringa de vidro graduada de 50 ml de capacidade com agulha de aço inox de 25 cm de comprimento.
- 4 - "Schlenk" contendo solvente seco para onde será transferido o alquil-alumínio.
- 5 - Proveta contendo solvente, hexano, utilizada para rinsagem da seringa após a transferência do alquil-alumínio.
- 6 - Entrada de nitrogênio seco.
- 7 - Copo de 1 litro, contendo hexano, utilizado para mergulhar as mãos caso respingue alquil-alumínio nas luvas.
- 8 - Caixa contendo  $\text{CaCO}_3$ , utilizada para absorção de alquil-alumínio em caso de acidente.
- 9 - Extintor de incêndio de pó químico.
- 10 - Caixa de areia, para apagar fogo em casos de acidente.

## 2.5 - Solventes

Solventes alifáticos (hexano, heptano, iso-octano), foram borbulhados previamente com  $\text{N}_2$  seco por 4 h para a remoção de  $\text{O}_2$  e secos através de passagem por colunas contendo peneira molecular (13X) ativada.

Tolueno foi refluxado durante 24 h sobre fitas de sódio, destilado sob  $\text{N}_2$  seco em presença de benzofenona utilizado logo em seguida.

O uso de benzofenona como indicador de umidade mostra a eficiência da secagem cujo desenvolvimento da cor azul indica a ausência de água.

## 2.6 - Secagem de gases

A secagem de  $\text{N}_2$ , propileno e butadieno pode ser feita através da passagem do gás por quatro colunas sucessivas, contendo respectivamente KOH, sílica-gel, peneira molecular ativada (3Å) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou, mais simplificada, por passagem através de uma coluna maior contendo peneira molecular ativada (3Å).

A retirada de  $\text{O}_2$  dos gases foi feita pela passagem do gás por uma coluna contendo catalisador de cobre (BTS) antes da secagem.

## 2.7 - Procedência dos reagentes

**Nitrogênio** - grau de pureza 99,995%; teor de umidade e oxigênio máximos igual a 5 ppm (White Martins S.A.)

**Butadieno** (isento de inibidor) - grau de pureza > 90%, doado pela Petroflex-Coperbo

**Propileno** - grau de pureza: petroquímico (Petroquímica União); **alquil-alumínio** (Alkyls do Brasil); **éteres** - PA (Riedel);  **$\text{TiCl}_4$**  (comercial), **iso-octano**, **hexano**, **tolueno**, **BTS** (catalisador de cobre da BASF) e **peneira molecular** (3Å e 13X) - dados pela Polibrasil S.A.

## 2.8 - Síntese de $\text{TiCl}_3$ em três etapas<sup>20</sup>

### Etapa 1 - Redução

Após a adição da solução de TEA à solução de  $\text{TiCl}_4$  (a  $-65^\circ\text{C}$  ou a  $0^\circ\text{C}$ ), o sistema foi aquecido por 1 hora até  $60^\circ\text{C}$  e, então, mantido nessa temperatura por mais 1 hora. Foram feitas pelo menos 4 lavagens do  $\beta\text{-TiCl}_3$  com iso-octano e retiradas alíquotas para adição das diferentes quantidades de base interna e para a determinação do teor de titânio. A concentração das soluções de  $\text{TiCl}_4$  e TEA em iso-octano foram de respectivamente 0,94 e 0,85 M.

### Etapa 2 - Tratamento com base interna

O  $\beta\text{-TiCl}_3$  seco foi pesado para cálculo da quantidade de base interna a ser adicionada (mmol base interna/mmol  $\text{TiCl}_3$ ). Em seguida, foi adicionado um volume mínimo de iso-octano que possibilitasse uma boa agitação da suspensão e finalmente, foi adicionada a base interna. A reação foi conduzida a  $35^\circ\text{C}$  durante 1 hora sob agitação. Ao final desse período, o  $\beta\text{-TiCl}_3$  (marrom) foi lavado pelo menos 4 vezes com iso-octano.

### Etapa 3 - Reação com $\text{TiCl}_4$

O sobrenadante do  $\beta\text{-TiCl}_3$  tratado com base e lavado foi retirado e em seguida o frasco foi pesado para então ser adicionada quantidade mínima de solvente capaz de possibilitar uma boa agitação. Após a pesagem com o solvente, foi adicionado  $\text{TiCl}_4$  para formação de uma solução a 35% v/v. A reação foi conduzida a  $70^\circ\text{C}$  sob agitação durante 2,5 horas ou até que a suspensão se tornasse violeta. O catalisador violeta  $\delta\text{-TiCl}_3$  foi então lavado pelo menos 4 vezes com iso-octano e em seguida foi seco para preparação da suspensão de concentração conhecida. Foi retirada uma alíquota dessa suspensão para a determinação do teor de titânio.

## 2.9 - Síntese de $\text{TiCl}_3$ em etapa única

$\text{TiCl}_3$  pode ser também preparado em uma única etapa, ou melhor, onde todo o preparo do catalisador é realizado em um único reator. Foram realizadas duas séries de síntese, uma com tolueno e outra com iso-octano.

### 2.9.1 - Síntese de $\text{TiCl}_3$ em tolueno<sup>22</sup>

Primeiramente foi preparado um banho refrigerante a aproximadamente  $-68^\circ\text{C}$ . Com o auxílio de seringa,  $\text{TiCl}_4$  destilado foi transferido para um balão previamente pesado contendo 500 ml de tolueno destilado, resultando em solução alaranjada. O balão foi novamente pesado (obtendo-se assim a massa de  $\text{TiCl}_4$ ) e em seguida deixado no banho refrigerante para atingir a temperatura de equilíbrio.

Tolueno recém destilado,  $\text{AlEt}_3$  e éter di-n-butílico (DBE) foram transferidos nesta ordem para um funil de adição com o auxílio de seringas. A solução resultante foi adicionada gota a

gota à solução de  $TiCl_4$  em tolueno sob agitação a  $-68^\circ C$ , obtendo-se um solução marrom escuro. Nessa etapa foram tomados cuidados com o controle da temperatura e velocidade de adição para evitar a redução do  $TiCl_4$ . Posteriormente, a temperatura foi elevada lentamente ( $1^\circ C/min$ ) de  $-68^\circ C$  até  $-10^\circ C$  permanecendo nessa temperatura por 3 horas (etapa de redução). Foi obtida no final desta etapa uma solução marrom escuro. A agitação foi interrompida e o banho refrigerante foi substituído por um banho a  $65^\circ C$ . Após o equilíbrio térmico ser atingido, o fluxo de  $N_2$  foi interrompido e o balão foi hermeticamente fechado. O sistema permaneceu nessa temperatura por 5 horas (etapa de tratamento térmico). Ao término desta etapa foi obtido um sólido de cor marrom com traços de cor violeta. Após ser atingida a temperatura ambiente, o líquido sobrenadante foi decantado e em seguida adicionou-se cerca de 400 ml de iso-octano para a primeira lavagem. A suspensão foi agitada e deixada no banho a  $65^\circ C$  por 20 min. Posteriormente, o solvente foi decantado e efetuadas mais 4 lavagens com porções de 400 ml de iso-octano a frio. No decorrer das lavagens a coloração foi mudando de marrom para púrpura ( $\delta-TiCl_3$ ). O sólido lavado foi então suspenso em iso-octano em concentração aproximadamente 1M e assim conservado até o momento de sua utilização.

### 2.9.2 - Síntese de $TiCl_3$ em iso-octano<sup>21</sup>

Foi preparado um banho refrigerante a  $-68^\circ C$ .  $TiCl_4$  destilado foi transferido com auxílio de seringa para balão previamente tarado contendo quantidade determinada de iso-octano. Foi determinada a massa de  $TiCl_4$  no balão por diferença de peso. O balão com a solução de  $TiCl_4$  em iso-octano foi deixado no banho para atingir a temperatura de equilíbrio. Foi preparada uma solução de DBE em iso-octano que foi adicionada gota a gota por meio de funil de adição à solução de  $TiCl_4$  em iso-octano sob agitação a  $-68^\circ C$ , obtendo-se um sólido amarelo em suspensão. Solução de DEAC em iso-octano foi adicionada lentamente a essa suspensão por meio do funil de adição. Nessa etapa foram tomados cuidados com o controle da temperatura ( $-68^\circ C$ ) e velocidade de adição para evitar a redução do  $TiCl_4$ . Terminada a adição, a temperatura foi elevada lentamente ( $1^\circ C/min$ ) de  $-68^\circ C$  até  $0^\circ C$ , permanecendo nessa temperatura por 2,5 horas (etapa de redução), ao término dessa etapa foi obtida uma solução que variou de marrom a marrom esverdeada. Em seguida, a agitação foi interrompida e o banho refrigerante foi substituído por um banho a  $70^\circ C$ . Após ser atingido o equilíbrio térmico, foi interrompido o fluxo de  $N_2$  e o balão foi hermeticamente fechado, permanecendo a  $70^\circ C$  por 4 horas (etapa de tratamento térmico). Ao final desse tratamento foi obtido um sólido de violeta ( $\delta-TiCl_3$ ) que foi em seguida lavado a temperatura ambiente com 4 porções de iso-octano. Uma quinta lavagem com iso-octano a  $70^\circ C$  foi realizada por 20 minutos. O sólido lavado foi então suspenso em iso-octano em concentração aproximadamente 1M e assim conservado até o momento de sua utilização.

### 2.10 - Determinação do teor de titânio em catalisadores baseados em $TiCl_3$

O teor de titânio dos catalisadores, necessário para o cálculo da concentração da suspensão, foi determinado por método colorimétrico<sup>24</sup>. Este método se baseia no desenvolvimento de cor amarelada resultante da formação do complexo entre  $H_2O_2$  e Ti. A intensidade da cor é proporcional a quantidade de Ti presente.

A relação entre a absorvância e a concentração de Ti presente na amostra é dada pela lei de Beer:

$$A = \log I_0/I_t = \log 1/T = acb$$

Onde:

$I_0/I_t$  = é o inverso da transmitância (a transmitância

representa a fração da potência da radiação incidente que é transmitida pela solução);

a = absorvância específica;

b = espessura da célula (comprimento do percurso ótico);

c = concentração (g/l).

Assim, a absorvância da solução foi medida em espectrofotômetro e a concentração de Ti foi determinada com o auxílio de uma curva padrão de absorvância *versus* concentração. A determinação do teor de titânio foi feita após a última lavagem do catalisador com iso-octano.

Volume de suspensão equivalente a cerca de 0,25g de catalisador foi transferido para frasco com entrada e saída de  $N_2$ . O solvente foi evaporado e em seguida o catalisador foi transferido para balão de fundo chato de 250 ml de capacidade contendo 60 ml de solução aquosa de  $H_2SO_4$  (1:1). A mistura foi deixada em refluxo por 1 hora e após resfriamento foi filtrada e recolhida em balão volumétrico de 500 ml. O volume da solução foi completado com água destilada e deionizada e em seguida homogeneizada. Para dois balões volumétricos de 50 ml contendo 10 ml de solução aquosa de  $H_2SO_4$  (1:1), foram transferidas alíquotas de 5 ml da solução da amostra e 5 ml de solução aquosa de  $H_2O_2$  a 10% em volume. O volume foi completado com água destilada e deionizada e as absorvâncias das soluções foram medidas ( $\lambda = 410$  nm). Para zerar o espectrofotômetro, foi utilizado um "branco" (com todos os componentes, exceto a solução de titânio).

A curva padrão foi construída a partir de uma solução de titânio em água. Foram lidas as absorvâncias no espectrofotômetro ( $\lambda = 410$  nm) de seis diluições diferentes da solução mãe em balões volumétricos de 50 ml contendo 10 ml de solução 1:1 de  $H_2SO_4$  e 5 ml de  $H_2O_2$  10% V/V.

### 2.11 - Polimerização de propileno

As polimerizações foram feitas em balão de 3 bocas de 1 litro de capacidade provido de agitação mecânica e selo apropriado para vedação de gás. As seguintes condições foram empregadas: solvente = iso-octano (500 ml), pressão positiva de propileno = 100 mm Hg, temperatura =  $50^\circ C$ , tempo de polimerização = 1 hora, co-catalisadores = TEA ou DEAC.

A atividade catalítica foi avaliada pela produção de polímero precipitado após 1 hora de polimerização e foi expressa em massa de polipropileno (g) por massa de titânio (g) e por hora (gPP/gTi.h).

A estereoespecificidade catalítica pode ser representada pelo índice de isotaticidade do polímero obtido (I.I. - % em peso). Este índice é determinado através da extração do polímero bruto em extrator Soxhlet utilizando iso-octano como solvente durante 6 horas.

O I.I. é calculado então pela expressão:

$$I.I. (\%) = Mp_2/Mp_1 \times 100$$

Onde:

I.I. = índice de isotaticidade

$Mp_1$  = massa de polímero bruto

$Mp_2$  = massa de polímero após a extração

### 2.12 - Polimerização de butadieno com catalisador preparado "in situ" a base de $TiCl_4/I_2/Al(i-C_4H_9)_3$

A polimerização de butadieno foi realizada em reator de vidro tipo "kettler" com 4 bocas e 500 ml de capacidade equipado com termômetro e um sistema pneumático de agitação mecânica. Após a adição de 250 ml de tolueno tratado, o reator foi imerso em banho a  $0^\circ C$ . Em seguida, foi feita a transferência para o reator das soluções do catalisador, co-catalisador e iodo, sob agitação do meio reacional a 400 rpm,

com auxílio de seringas graduadas, obedecendo a seguinte ordem de adição:  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , iodo e  $\text{TiCl}_4$ .

O reator foi purgado com butadieno por trinta segundos. Em seguida, o reator foi fechado e a reação iniciada. O monômero foi alimentado continuamente, sendo a sua concentração controlada pela pressão do sistema mantida em 100 mm Hg durante o tempo reacional (30 minutos). Após esse período, o sistema catalítico foi desativado pela adição de solução metanólica a 10 % v/v de HCl concentrado e adicionada solução de antioxidante (BHT - 2,6 - di-tert-butil-hidroxitolueno). A mistura mantida sob  $\text{N}_2$  e agitação, foi então lavada com uma solução de  $\text{H}_2\text{O}$  (destilada e deionizada) e etanol na proporção de 1/1,5. Finalmente, a fase aquosa (camada inferior) foi separada do polímero por sucção a vácuo.

### 3 - DISCUSSÃO

Como já foi mencionado anteriormente, este trabalho tem como objetivo a descrição clara das dificuldades encontradas nos métodos normalmente empregados na síntese de catalisadores Ziegler-Natta baseados em compostos de titânio. Para isso, serão apresentados os problemas e suas soluções encontrados durante o trabalho experimental de Teses desenvolvidas em nosso grupo de pesquisa.

Mesmo em aparelhagens idênticas, a reprodutibilidade de catalisadores depende ainda de fatores, tais como quantidade de catalisador preparado, agitação e modo de adição. À medida que a solução de alquil-alumínio (reductor) é adicionada à solução de  $\text{TiCl}_4$ , a formação de  $\text{TiCl}_3$  sólido (síntese em três etapas) já pode ser considerada uma variável do sistema. A morfologia do  $\text{TiCl}_3$  em formação depende do modo como a gota do alquil-alumínio atinge a solução de  $\text{TiCl}_4$ . Adições muito rápidas tendem a formar  $\text{TiCl}_2$  que por ser pegajoso fica aderido às partículas de  $\text{TiCl}_3$  modificando a sua morfologia e a atividade catalítica. Adições mais lentas de alquil-alumínio asseguram condições de redução mais brandas. As concentrações das soluções de alquil-alumínio e  $\text{TiCl}_4$ , assim como o tipo de alquil-alumínio empregado, também afetam o catalisador, já que são fatores que interferem na velocidade de redução do  $\text{TiCl}_4$ .

Um outro problema também ligado a reprodutibilidade na síntese de catalisadores é a facilidade do tolueno em absorver água. No início de nossos experimentos, o tolueno era destilado na presença de fitas de sódio, sob atmosfera de  $\text{N}_2$  seco, tendo sido primeiramente refluxado por 4 horas, e, então, recolhido sobre peneira molecular ativada e armazenado para uso posterior. Com essa metodologia, não se conseguia reprodutibilidade na síntese dos catalisadores. Esse problema foi solucionado usando-se somente tolueno recém destilado (Tabela 1)<sup>22</sup>.

**Tabela 1.** Reprodutibilidade da síntese do catalisador.

N <sup>o</sup> da síntese	Atividade catalítica (gPP/gTi.h)	Índice de isotaticidade <sup>a)</sup> (%)
1	465	96,0
2	473	96,5
3	460	95,0

<sup>a)</sup>Determinado através da extração com iso-octano em Soxhlet durante 6 horas; DBE - éter di-n-butílico; gPP - massa de polipropileno (g); gTi - massa de titânio (g); h - tempo (h).

#### Condições de síntese:

DBE/ $\text{TiCl}_4$  = 0,8;  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$  = 5; Tempo de redução = 3 horas  
Temperatura de redução = - 10°C; Tempo de tratamento térmico = 5 horas; Temperatura de tratamento térmico = 65°C.

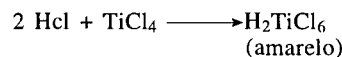
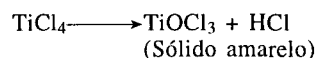
Por outro lado, solventes como hexano e iso-octano não necessitam de cuidados tão extremos como no caso do tolueno, pois são menos hidrofílicos<sup>20</sup>.

Os catalisadores sintetizados em três etapas foram preparados em um laboratório (LAB 1 - Projeto de pesquisa em colaboração Polibrasil S.A.) onde a peneira molecular de 3 Å que fazia parte do recheio das colunas de secagem tinha sido ativada a 110°C em estufa durante 12 horas e transferida ainda quente para a coluna sob fluxo de nitrogênio.

Os catalisadores preparados em etapa única foram sintetizados no LAB 2 (laboratório de pesquisa de catalisadores Ziegler-Natta) onde as colunas contendo peneira molecular tinham sido ativadas a 300°C durante 6 horas sob fluxo de nitrogênio.

Embora os catalisadores preparados no LAB 1 não tenham sido desativados completamente, várias evidências mostraram a presença de água no sistema:

- 1 -  $\text{TiCl}_3$  anidro forma uma solução violeta em meio aquoso. Foi observado que a solução aquosa de  $\text{TiCl}_3$ , empregada na determinação do teor de titânio, preparada a partir dos catalisadores sintetizados no LAB 1 tornava-se amarelada, enquanto que as soluções preparadas no LAB 2 eram violeta.
- 2 -  $\text{TiCl}_4$  destilado mantido no LAB 1 tornava-se amarelado após alguns dias, enquanto que no LAB 2 o  $\text{TiCl}_4$  permanecia incolor. Provavelmente, as seguintes reações<sup>25</sup> ocorreram no LAB 1:



- 3 - Difratogramas de raios-X de alguns catalisadores preparados no LAB 1 mostraram a presença de  $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como impureza presente no  $\text{TiCl}_3$  obtido<sup>20</sup>.
- 4 - Quando uma coluna contendo  $\text{P}_2\text{O}_5$  foi utilizada para secar o propileno do LAB 1, a atividade do catalisador aumentou consideravelmente.

O sistema catalítico utilizado para a síntese de polibutadieno com alto teor de unidades repetitivas insaturadas *cis* é extremamente sensível a impurezas, tais como água e oxigênio. A tabela 2 reúne inúmeras reações feitas rigorosamente nas mesmas condições sem se conseguir, entretanto, reproduzi-las em termos de atividade catalítica.

**Tabela 2.** Sensibilidade do sistema  $\text{TiCl}_4 + \text{I}_2 + \text{Al}(\text{i-Bu})_3$  em relação à presença de impurezas.

Número da reação	Produtividade (gPB/mmol.Ti)
1	75
2	traços
3	120
4	92
5	33

Condições reacionais: solvente = tolueno; pressão de butadieno = 100 mm Hg; razão molar Al/Ti = 8; tempo = 30 min; razão molar  $\text{I}_2/\text{Ti}$  = 1,5; temperatura = 20°C; velocidade de agitação = 400 rpm;  $[\text{TiCl}_4]$  = 1 mmol/l

Embora nenhuma condição de reação tenha sido alterada, pois o objetivo era reproduzir as reações, a atividade catalítica do sistema apresentou variações bastante significativas, provavelmente devido à ocorrência de desativação dos sítios ativos provocadas pela presença de impurezas no meio reacional, provavelmente água e oxigênio. Uma série de cuidados especiais foram então tomados para se conseguir uma boa reprodutibilidade das reações (Tabela 3):

- vidraria extremamente limpa e seca durante um período relativamente longo;
- utilização de baixas concentrações das soluções do sistema catalítico;
- preparo diário das soluções de tetracloreto de titânio;
- destilação quinzenal de tetracloreto de titânio;
- preparo quinzenal das soluções de TIBA e iodo;
- utilização do solvente destilado até no máximo 24 horas após a destilação;
- eliminação de ar do solvente imediatamente antes da reação;
- manutenção do sistema de destilação do solvente 24h/dia com fluxo de nitrogênio super seco;
- purga exaustiva de todo o sistema reacional com monômero imediatamente antes do início da reação.

**Tabela 3.** Reprodutibilidade na polimerização de butadieno com o sistema catalítico  $TiCl_4 + I_2 + Al(i-Bu)_3$ .

Número da reação	Produtividade (gPB/mmol.Ti)
6	52
7	54
8	50
9	52
10	50

Condições reacionais: as mesmas indicadas na Tabela 2.

O preparo da solução de TIBA (ou de outro alquil-alumínio) apesar de relativamente simples é extremamente perigoso, e após se analisar um determinado número de reações, optou-se pela renovação quinzenal dessa solução. A solução de TIBA é preparada em frascos tipo "Schlenk" de pequeno diâmetro, visando diminuir a área exposta, reduzindo assim a hidrólise do alquil-alumínio. O composto alquil-alumínio é introduzido após o solvente, e a concentração é calculada por diferença de peso. Esta solução deve ser homogeneizada logo após o seu preparo, pois o alquil-alumínio tende a separar fase no solvente.

A solução de  $TiCl_4$  em tolueno deve ser bem homogeneizada antes de sua utilização, uma vez que a diferença de densidade entre o soluto ( $1,726 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ ) e o solvente ( $0,866 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ ) é grande.

O butadieno utilizado era recebido já isento de inibidor. Sendo um gás extremamente reativo, optou-se por recebê-lo em cilindros de volume pequeno (5 litros), para não concentrá-lo em peróxidos, que se formariam durante períodos longos de estocagem a temperatura ambiente e que poderiam provocar explosão.

#### 4. CONCLUSÕES

Embora catalisadores à base de  $TiCl_3$  não sejam de última geração, ainda são utilizados em muitas plantas industriais de polipropileno. No Brasil há pelo menos duas plantas, uma em São Paulo e outra no Polo Petroquímico de Camaçari que produzem polipropileno com catalisador de geração anterior ao relatado neste trabalho.

Todos os cuidados necessários para a manipulação dos catalisadores Ziegler-Natta à base de  $TiCl_3$  são os mesmos de gerações mais avançadas ou mesmo para os metalocênicos. Assim, um bom treinamento com estes sistemas é de grande utilidade para qualquer catalisador tipo Ziegler-Natta.

Pelo que foi relatado neste trabalho é possível verificar que

as condições de reação (concentração dos reagentes, tipo de solvente, ordem de adição dos reagentes, temperatura de reação e de tratamento térmico, tempo de tratamento térmico e secagem, temperatura de secagem, etc.) têm grande influência no desempenho do catalisador obtido. Finalizando, nenhum resultado confiável pode ser obtido se, cuidados especiais de manipulação e técnica não forem tomados.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, CEPG/UFRJ, Petroflex e em especial à Polibrasil S.A. pelo apoio financeiro que vem dando a linha de pesquisa sobre catalisadores Ziegler-Natta do IMA/UFRJ.

#### REFERÊNCIAS

1. Hermans, J. (Solvay & Cie) - Patente Americana 4.210.738, 1980.
2. Huff, T. (Exxon Research and Engineering Co.) - Patente européia 0116227, 1984.
3. Abe, T.; Geko, N.; Nishihara, Y.; Matsuda, Y.; - Patente brasileira 7802131, 1978.
4. Goodyear Tyre & Rubber Co. - Patente inglesa 1.069.922, 1967.
5. Phillips Petroleum Co. - Patente inglesa 931.440, 1963.
6. Coutinho, F. M. B.; Costa, M. A. S.; Santa Maria, L. C.; *Polym. Bull.*, **1992**, 28, 55.
7. Coutinho, F. M. B.; Costa, M. A. S.; Santos, A. L. S.; Costa, T. H. S.; Santa Maria, L. C.; Pereira, R. A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, 344, 514.
8. Coutinho, F. M. B.; Santa Maria, L. C.; *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 987.
9. Coutinho, F. M. B.; Santa Maria, L. C.; *Polym. Bull.* **1991**, 26, 535.
10. Coutinho, F. M. B.; Santa Maria, L. C.; Costa, T. H. S.; Pereira, R.; *Eur. Polym. J.* **1992**, 28, 695.
11. Coutinho, F. M. B.; Santa Maria, L. C.; *Polym. Bull.* **1992**, 29, 193.
12. Costa, M. A. S.; Coutinho, F. M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1992**, Out/Dez, 38.
13. Boor Jr., J.; *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press; New York, 1979.
14. Muñoz-Escalona, A.; Hernández, J. G.; *Advances in Polyolefins* (Seymour, R. B.; Cheng, T.; Eds.), Plenum Press; New York 1986, p. 179.
15. Forte, M. M. C.; Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, 1995.
16. Forte, M. M. C.; Miranda, M. S. L.; *Química e Derivados* **1995**, Mar, 28.
17. T. H. S. Costa; M. A. S. Costa; F. M. B. Coutinho; L. C. Santa Maria; Proc. 2<sup>nd</sup> Ibero-American Polymer Symposium, 4<sup>th</sup> Latin-American Polymer Symposium, 6<sup>th</sup> International Macromolecular Colloquium, ABPol, 1994, p. 624.
18. Pires, N. M. T.; Tese de Mestrado, IMA-UFRJ, 1990.
19. Magalhães, D. S. S. N. T.; Tese de Mestrado, IMA-UFRJ, 1990.
20. Costa, T. H. S.; Tese de Mestrado, IMA-UFRJ, 1991.
21. Santa Maria, L. C.; Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, 1992.
22. Costa, M. A. S.; Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, 1995.
23. Marques, M. F. V.; Tese de Doutorado, IMA-UFRJ, 1993.
24. Vogel, A.I. - *Quantitative Inorganic Analysis*, Longman Guen and Co.; New York, 1951.
25. Neville, G. H. J. - *Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience Publishers; New York **1969**, 20, 380.