



ASPECTOS GERAIS E HISTÓRICOS DOS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Victor Hugo Pimentel da Silva

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Agosto de 2018

ASPECTOS GERAIS E HISTÓRICOS DOS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Victor Hugo Pimentel da Silva

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Marcos Anacleto da Silva, D.Sc.

Orientado por:

Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2018

Ficha Catalográfica

Silva, Victor Hugo Pimentel.

Aspectos gerais e históricos dos catalisadores Ziegler-Natta/ Victor Hugo Pimentel da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xiv, x p. (Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.
Orientador: Fabio Souza Toniolo.

1. Catalisadores. 2. Ziegler-Natta. 3. Indústria. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fabio Souza Toniolo I. Estudo dos catalisadores Ziegler-Natta.

Dedico esse trabalho aos meus pais, José Luis e Regina, que apesar de todas as dificuldades e percalços que a vida proporciona, nunca deixaram de acreditar em mim e, por isso, sempre lutaram para poder me dar todo suporte necessário para chegar até aqui.

A minha irmã, Laura, por também participar desse processo ao lado dos meus pais, com muita torcida e confiança em mim, apesar do distanciamento necessário nos últimos anos.

“Inteligência é a capacidade de adaptar-se a mudanças. A genialidade é, antes de tudo, a habilidade de aceitar a disciplina.”
(Stephen Hawking)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais José Luis e Regina, por serem a minha bússola, indicando sempre com enorme precisão o norte para que eu pudesse chegar onde cheguei até então, seja profissionalmente ou pessoalmente, sempre com um esforço e dedicação ímpares. Enfim, toda minha evolução, vitórias e conquistas eu os dedico.

À minha irmã Laura, meus irmãos Marcelo e Renato por acompanharem de perto e compartilharem todos estes momentos familiares, sejam os bons ou os ruins, nunca deixando de acreditar.

À minha madrinha Leda e meu padrinho José Carlos, por me darem todo suporte que puderam quando necessitei, sendo fundamentais para este momento vivido.

Aos meus grandes amigos da família Celani/Zwirman: Maurício, Eliane, Júlia, Gabriel, Pedro, Claudinha por todo carinho e respeito, por todo suporte possível dado, por terem proporcionado momentos únicos em minha vida... Considero-nos minha outra família. Sem dúvida, parte deste sonho deve-se a vocês. Muito obrigado!

Aos meus grandes amigos da família Velasco: Yan, Jean, tia Edna e tio Beto, por sempre abrirem as portas para mim quando necessitei e me ajudarem, além de compartilhar comigo momentos de muita alegria e fraternidade. São minha família também. Muito obrigado!

À professora Michelle Rezende, de química orgânica I, da qual fui aluno no 2º período, que me deu a primeira oportunidade de sair do mundo da sala de aula e ir para o laboratório, convidando-me para ser seu aluno de iniciação científica, o que considero representar minha primeira conquista na faculdade. Muito obrigado!

A todos os professores que cruzaram esta minha trajetória, sejam os bons ou os ruins, a experiência é sempre proveitosa. Porém, em especial gostaria de fazer uma menção honrosa aos ídolos Charles Abreu, Armando Cherem, Fred Tavares, Heloísa Lajas, por conseguirem servir de exemplo para mim e despertarem-me o desejo de lecionar.

Aos meus amigos Pedro Porto, Paulina Porto e Anselmo Federico, por terem-me aberto as portas de um novo universo fora da faculdade e dado-me a oportunidade

do primeiro estágio. Agradeço a todas as oportunidades e ensinamentos, pois tenho certeza de que saio mais preparado, confiante e feliz por ter conhecido vocês.

Aos amigos Luiz Fernando, Daniel, Caio, Lukas, Léo, Marcelo, Arthur, Renata, Frota e Fernanda, por fazerem esse árduo caminho até a formação tornar-se um mais agradável e tolerável, seja com ajuda efetiva para estudos pré-prova ou com a própria distração e descontração, necessários para essa amenização da trajetória. Muito obrigado, amigos!

Aos amigos da UFRRJ: Marcello, Daniel, Will, Japa, Vítor, Thiago, Arnaldo, Paulo e todos os que, por mero esquecimento acabei não mencionando, por serem a minha família quando houve a necessidade de sair de casa para estudar. Vocês ajudarem demais no processo de adaptação e os levarei para o resto da vida, amigos.

Aos amigos do colégio Pedro II - UER, de serviços gerais à diretoria, com menção honrosa aos meus grandes amigos Eduardo, Pedro, Guilherme, Matheus, Jivago, Marcos, Dudda, Etiene, Giselle, por todos os momentos únicos vividos juntos e por estarem sempre comigo por 10 anos. Obrigado por tudo!

Aos amigos do colégio Pedro II – UER, da ala do futebol: Vitinho, Massa, Zen, Gaia, Bryan, Pedrinho, Ervatti, Igor, Thuan, Adriano e todos os demais integrantes do CPII United que compõem essa grande família, garantindo as risadas e diversões dos encontros sempre que possíveis, tornando o percurso mais suave.

Ao meu amigo Édson por ter confiado em meu trabalho e me dado a oportunidade de trabalhar pela primeira vez com a sala de aula como professor voluntário de química no pré-vestibular social Ação. Agradeço também a toda equipe que esteve junta comigo pelo tempo em que permaneci.

E finalmente, obrigado a todos os outros que não consegui mencionar. Guardo cada um de vocês em meu coração, pois com toda certeza vocês foram igualmente importantes nessa trajetória, de alguma forma.

O presente trabalho então é dedicado a todos vocês. Mais uma vez, obrigado por tudo!

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ASPECTOS GERAIS E HISTÓRICOS DOS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Victor Hugo Pimentel da Silva

Agosto, 2018

Orientador: Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

RESUMO

Este trabalho apresenta a história do surgimento dos catalisadores, passando pela trajetória individualizada dos pesquisadores protagonistas, Karl Ziegler e Giulio Natta, discutindo as principais diferenças de perfil entre os dois e a significativa importância de Ziegler no trabalho da descoberta frente à Natta. Visa também apresentar toda a parte técnica desta família de catalisadores, desde seus tipos, suas definições, suas características, suas aplicações (com ênfase para a aplicação em polímeros), alguns processos de produção de polímeros em larga escala, como o processo HERCULES, que possui um maior custo operacional por envolver um maior número de operações unitárias para separações. Apresenta também alguns dos principais mecanismos das reações que os utilizam, que apesar de bem estabelecidos na literatura e se mostrarem condizentes com a teoria, ainda há pontos controversos, o que abre a possibilidade para o surgimento de novas propostas que venham a mitigá-los. Ao final, apresenta um monitoramento tecnológico, observando-se certas tendências, como países desenvolvidos liderando o ranking de artigos publicados e, principalmente, o de patentes concedidas. Além disso, a investigação sobre os conteúdos das patentes mostrou que os conteúdos das patentes são voltados quase que em sua totalidade para a polimerização, que corrobora o que foi dito ao longo de todo trabalho, como sendo a sua principal aplicação.

Palavras-chave: Ziegler-Natta, Catalisadores, Polímeros, Mecanismos, Processos.

Sumário

1. Introdução	11
2. Contexto Histórico	11
2.1. Um resumo da trajetória de Karl Ziegler e Giulio Natta.....	11
2.2. O surgimento dos catalisadores.....	13
2.3. A evolução dos catalisadores.....	17
3. A família de catalisadores Ziegler-Natta	20
3.1. Síntese dos catalisadores	20
3.2. Características químicas e estruturais dos catalisadores.....	21
3.2.1. Catalisadores heterogêneos	21
3.2.2. Catalisadores homogêneos	24
3.3. Processos de polimerização	26
3.3.1. Processo NOVOLEN	28
3.3.2. Processo UNIPOL	30
3.3.3. Processo HERCULES	31
3.4. Mecanismos de polimerização e estereoregulação	32
3.4.1. Mecanismos de propagação da polimerização.....	32
3.4.1.1. Catalisadores heterogêneos	32
3.4.1.1.1. Mecanismo de Cossee.....	33
3.4.1.1.2. Mecanismo do encadeamento (“trigger”)	34
3.4.1.2. Catalisadores Homogêneos.....	36
3.4.1.2.1. Mecanismo de Kaminsky	36
3.4.1.2.2. Mecanismo de Corradini	37
3.4.2. Mecanismos de terminação da polimerização.....	38
3.4.3. Mecanismos de estereoregulação	40
3.4.3.1. Catalisadores heterogêneos	42
3.4.3.2. Catalisadores homogêneos.....	44
4. Monitoramento tecnológico	45
4.1. Monitoramento em artigos científicos.....	45
4.2. Monitoramento em patentes.....	50
5. Conclusões	56
6. Referências Bibliográficas	57

Lista de Figuras

- Figura 1: Reação inesperada do organometálico com o estilbeno
- Figura 2: Decomposição do lítio: Formação de uma molécula menor que a esperada
- Figura 3: Reação Aufbau partindo-se do alquil alumínio, desde sua síntese
- Figura 4: Principais aplicações dos catalisadores Ziegler-Natta
- Figura 5: (a) Titanoceno; (b) Hafnioceno
- Figura 6: Ansa-zirconiocenos
- Figura 7: Possíveis estruturas do MAO. (a) linear; (b) cíclica; (c) n° de coordenação 4
- Figura 8: Esquema com as principais técnicas de polimerização
- Figura 9: Redução das etapas dos processos ao longo das gerações de catalisadores Ziegler-Natta
- Figura 10: Fluxograma do processo NOVOLEN
- Figura 11: Fluxograma do processo UNIPOL
- Figura 12: Fluxograma do processo HERCULES
- Figura 13: Mecanismo de Cossee
- Figura 14: Etapa de inserção de um segundo monômero com o primeiro já inserido
- Figura 15: Interação simultânea de 2 monômeros com o sítio ativo (Titânio)
- Figura 16: Mecanismo de Kaminsky. Metal de transição é o Zircônio
- Figura 17: Mecanismo de Corradini para qualquer metal de transição
- Figura 18: Três reações de terminação possíveis
- Figura 19: Os três principais tipos de conformação existentes
- Figura 20: Padrões de hemitaticidade
- Figura 21: Exemplo de estereoespecificidade de blocos
- Figura 22: Tipos de inserção monomérica. (a) Primária; (b) Secundária
- Figura 23: Ocorrência de inserção cis/trans
- Figura 24: Resultados das buscas principais
- Figura 25: Número de trabalhos por ano - Web of Science x Scopus
- Figura 26: Publicações por Países - Web of Science x Scopus
- Figura 27: Resultado da busca no Patents Inspiration
- Figura 28: Resultados das buscas no INPI. (a) no Título; (b) no Resumo
- Figura 29: Número de patentes concedidas por ano

Lista de Tabelas

Tabela 1: Trajetória resumida dos pesquisadores

Tabela 2: Resumo da evolução dos catalisadores Ziegler-Natta

Tabela 3: Resultados do refinamento de busca - Categoria/Subject Area

Tabela 4: Número de patentes por países depositantes

Tabela 5: Número de patentes por conteúdo

Tabela 6: Resultado das buscas no INPI, nos 2 filtros, por ano do depósito

1. Introdução

A importância dos polímeros no nosso cotidiano é notória, uma vez que praticamente tudo que possuímos de bens materiais possui, em sua composição, algo relacionado a polímero. Com isso, o conhecimento dos meios que foram responsáveis por promovê-los a este patamar atual torna-se de grande relevância para o entendimento de todo este contexto. Com isso, pode-se dizer que um grande marco na história dos polímeros, responsável por sua presença constante no dia a dia da população, foi a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta.

Então, o presente trabalho tem por objetivo trazer todo o contexto histórico desta descoberta, desde uma apresentação individual dos dois pesquisadores responsáveis pelo nome dos catalisadores, suas trajetórias profissionais e trabalhos que fizeram parte deste processo de descoberta. Em seguida, toda teoria por trás dos catalisadores é abordada de maneira mais detalhada, como suas definições, características, processos utilizados e mecanismos propostos para suas reações. Por fim, um monitoramento tecnológico, com o objetivo de mapear a utilização dos catalisadores Ziegler-Natta nos dias de hoje e também fazer alguma projeção de sua utilização para o futuro.

2. Contexto Histórico

É impossível buscar o entendimento de toda utilização atual e das perspectivas futuras dos catalisadores Ziegler-Natta, sem antes fazer uma contextualização histórica, enfatizando os acontecimentos mais relevantes ocorridos ao longo da carreira dos pesquisadores, que acaba dando origem ao nome destes. Portanto, este item tratará exclusivamente da história desta família de catalisadores.

2.1. Um resumo da trajetória de Karl Ziegler e Giulio Natta

Karl Ziegler nasceu na Alemanha em 26 de novembro de 1898, bem próximo a Kassel. Filho de um ministro e teólogo, demonstrou sua aptidão pela química logo aos 11 anos de idade, quando começou a mexer no laboratório existente em sua casa. Em razão disso, quando ingressou à universidade, para cursar química,

demonstrou vasto conhecimento a ponto de, nas primeiras 4 semanas, ser avançado diretamente para o terceiro semestre. Obteve o grau de doutor em química mesmo antes de completar 22 anos de idade. Em sua Tese continham os primeiros estudos sobre a adição de metais à alquenos. Aos 27 anos de idade, começou a lecionar na universidade de Frankfurt (Chien, 1975).

Ziegler obteve muitos resultados interessantes ao longo de sua brilhante carreira, dentre os quais pode-se destacar os trabalhos na química de radicais livres, polimerização do butadieno via alquilometais, novas rotas sintéticas de compostos organolítios e a síntese da cantaridina e do ascaridol (Cerruti, 1999).

Giulio Natta nasceu em uma das mais antigas comunidades italianas, localizada em Imperia, região da Ligúria, em 1903. Veio de uma família na qual basicamente a única carreira existente era a da área de direito, com seu pai, tios e primos sendo magistrados. Então, o caminho natural sugeria que Natta fosse para o mesmo caminho, como era de desejo familiar, já que tal caminho era considerado por eles como sendo consagrado pelo tempo e Natta daria apenas continuidade a esse caminho. No entanto, uma de suas tradições familiares era a de submeter todos os jovens da família Natta à uma espécie de teste vocacional e quando chegou a vez de Giulio, aos 12 anos de idade, para a surpresa de todos, o resultado foi a carreira na área de química, o que desvirtuara totalmente tal caminho supracitado. Por esta razão, ele foi considerado a “mosca-branca” da família, que é uma expressão com o mesmo sentido de “ovelha-negra”, mas sem sua conotação pejorativa. Em sua carreira, iniciou estudando matemática pura na universidade de Gênova, mudando-se em seguida para a universidade de Milão, onde mudou seu curso de formação para engenharia química, adquirindo seu diploma de doutorado antes de completar seus 21 anos. Três anos após este feito, foi nomeado como professor da instituição (McMillan, 1979).

Pela pouca descrição do histórico de ambos, até aqui, percebe-se um grande paralelismo entre as suas trajetórias. A seguir, a Tabela 1 organiza os mais marcantes desses acontecimentos e seus respectivos anos aproximados, para corroborar este fato.

Tabela 1: Trajetória resumida dos pesquisadores

Ano	Karl Ziegler	Ano	Giulio Natta
1898	Nasce em Helsa, Alemanha	1903	Nasce em Ligúria, Itália
1920	Doutor em química, Universidade de Malburg	1924	Doutor em engenharia química, politécnica de Milão
1923	<i>*Privatdozent</i>	1925	<i>**Professore Incaricato</i>
1927	Professor de química no instituto Heidelberg	1927	Nomeação de professor universitário
1936	Chefe do departamento de química, Universidade de Halle	1935	Professor de físico-química, Universidade de Roma
		1937	Professor de química industrial, Universidade de Turim
		1939	Professor de química industrial, Universidade de Milão
1943	Diretor do instituto Kaiser-Wilhem	1940-50	Trabalhos para a indústria
1963	Prêmio Nobel em Química	1963	Prêmio Nobel em Química
1973	Morre em Mülheim	1979	Morre em Milão

*Título concedido por universidades alemãs a professores com intuito de habilitá-los para lecionar, mesmo sem a formação para tal.

**Praticamente a mesma definição de *Privatdozent*

2.2. O surgimento dos catalisadores

É possível dizer que os catalisadores Ziegler-Natta tiveram o seu surgimento intimamente relacionado com os trabalhos de Ziegler. A sua própria formação sugere o seguimento de uma linha mais voltada para a pesquisa e assim se fez.

O primeiro fato relevante a ser mencionado do assunto ocorreu com a descoberta da adição de um organometálico a uma ligação dupla, em 1927, por Bähr e Ziegler, quando foi observada a adição do fenil-isopropil potássio ao estilbeno estudado, sendo caracterizada por uma rápida e drástica mudança de coloração do meio reacional do vermelho intenso para o amarelo (Ziegler, 1968). A Figura 1 ilustra este processo.

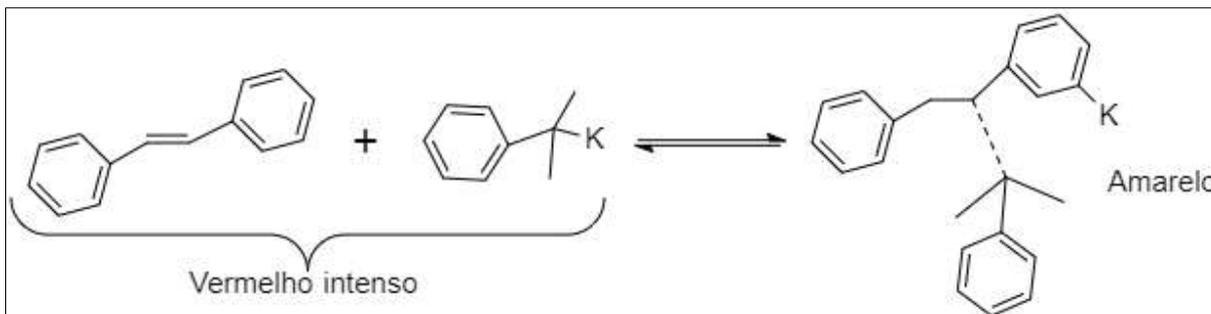


Figura 1: Reação inesperada do organometálico com o estilbeno (Adaptada de Ziegler, 1968)

Após este primeiro ato, a caminhada que culminou na descoberta dos catalisadores seguiu e teve sua continuação quando Ziegler, no que foi considerado o seu mais relevante trabalho e seus colaboradores (Chien, 1975), no instituto Kaiser-Wilhelm, prosseguiram com os estudos de Friedrich e Marvel, que descobriram em 1930 a oligomerização do etileno na presença de um alquil lítio, buscando explicar o mecanismo de iniciação da polimerização de dienos conjugados na presença de um alquil de metal alcalino.

No entanto, devido a segunda guerra mundial, nenhum trabalho conseguiu ser concluído na época. Posteriormente a guerra, ao final dos anos 50, quando plantas piloto e industriais começaram a investir na produção de novos polímeros (Boor, 1979), Ziegler pôde retomar seus estudos sobre a polimerização de etileno na presença dos alquil de metal alcalino em 1952. Numa primeira tentativa, ao utilizar-se um alquil lítio para obtenção do polímero, percebeu-se uma reação ineficiente devido ao fato de, sob as condições reacionais apresentadas, haver a decomposição prematura do lítio em seu hidreto, precipitando e deixando a cadeia carbônica menor do que a da etapa anterior, conforme explicitado na Figura 2.

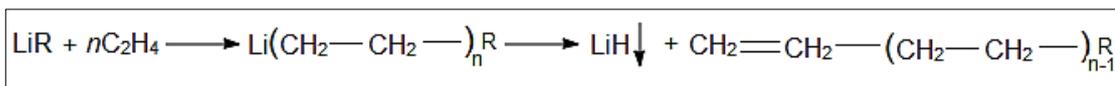


Figura 2: Decomposição do lítio: Formação de uma molécula menor que a esperada (Adaptada de: Ziegler, 1968)

Com este problema, a equipe especulou que a utilização de uma fonte de alquil lítio que fosse solúvel em meio orgânico pudesse ser a solução e, com isso, foi proposta a utilização do LiAlH_4 , solúvel em éter. Como resultado, obtiveram uma alfa-olefina de alta massa molar, deixando evidente que a presença do alumínio se mostrou mais efetiva para este objetivo, tornando mais eficaz a utilização do alquil alumínio para prosseguir com o estudo dessas reações de crescimento de cadeia, conhecidas como reações *Aufbau*, mostrada com maior clareza na Figura 3 (Boor, 1979).

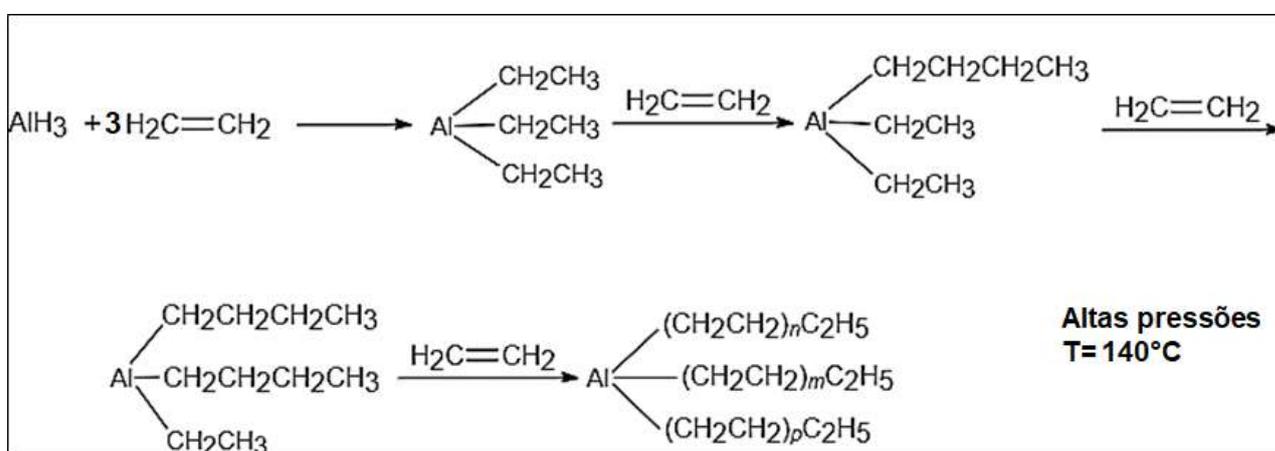


Figura 3: Reação *Aufbau* partindo-se do alquil alumínio, desde sua síntese
(Adaptada de: Chien, 1975)

Tal reação de propagação foi realizada sob alta pressão e a uma temperatura de 140°C (Chien, 1975), no entanto, mostrava-se favorável à formação das ligações Al-C a uma temperatura entre 100-120°C. Além disso, um produto de alta massa molar também dependia da concentração de etileno inicial (McMillan, 1979 e Boor, 1979).

A descoberta foi logo patenteada e, em seguida, apresentada por Ziegler num congresso de químicos em Frankfurt. Dentre os participantes do congresso, estavam presentes Natta e seu assistente Piero Pino, e eles ficaram impressionados com os resultados apresentados. Esta foi a primeira relação mais estreita entre Ziegler e Natta a qual se tem conhecimento. O interesse dos italianos foi tão grande que Natta

convenceu Giustiniani, um empresário representante da empresa Montecatini, na qual Natta era consultor, a custear a ida de Ziegler até Milão e foi atendido. No encontro em Milão, um acordo foi proposto e assinado pelas partes envolvidas: a empresa adquiriria os direitos sobre todos os trabalhos de desenvolvimento industrial que Ziegler obtivesse na Itália e em troca, 3 promissores jovens italianos deveriam trabalhar no instituto Max-Planck, onde Ziegler era o responsável. Com isso, Natta acabara por possuir acesso a todos os trabalhos de Ziegler na área intitulada como “transformação de olefinas” (McMillan,1979).

Esta reação vinha produzindo sempre um alquil alumínio com elevada cadeia carbônica, até que um inesperado acontecimento surpreendeu a todos: a reação de propagação cessou logo ao adicionar-se a primeira molécula de etileno ao alquil alumínio e, em seguida, uma reação de desprendimento do organometálico na forma de 1-buteno. A partir de então, uma incessante busca pelas razões do ocorrido começou, até que Ziegler e seu colaborador Holzkamp observaram a presença de traços de níquel, provavelmente provenientes de uma vigorosa limpeza prévia do reator, no meio reacional e atribuíram o acontecimento ao níquel, já que era a única evidência observada (Chien, 1975).

Isto mostra que, acidentalmente, descobriu-se uma forma de polimerização do etileno bastante viável, já que até então, tal polimerização por meios convencionais era considerada muito complicada de ocorrer, uma vez que exigia condições extremas, como pressões de 200 atm e temperaturas acima de 200°C. Pode-se dizer que este acontecimento foi o que promoveu a primeira aparição deste tipo de catalisadores poliméricos, podendo ser considerada como a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, intitulado por Natta como “catalisadores de Ziegler” (Chien, 1975).

Algum tempo depois da observação do fenômeno que foi chamado de “efeito níquel”, em 1953, Breil, que foi um aluno de Ziegler, resolveu verificar o comportamento de diferentes complexos metálicos associados ao alquil alumínio para observação dos seus efeitos sobre a reação estudada. Então, metais como vanádio, cromo, molibdênio, manganês, ferro, rutherfordio, ósmio, cobalto, platina, cobre, prata, ouro e mais alguns outros foram testados (Claverie et al, 2013).

Até aquele momento de testes, o zircônio foi o metal que se mostrou mais interessante, pois uma combinação de acetil acetonado de zircônio com o trietil alumínio promoveu mais de 90% de conversão dos etilenos e uma posterior análise em infravermelho forneceu um espectro que correspondia a um polímero praticamente linear. O resultado destes muitos testes envolvendo vários complexos metálicos foi a obtenção de uma patente com o título: “Processo de produção eficiente de polietilenos de alto peso molecular”. Em novembro de 1953, $TiCl_4$ foi testado associado ao trietil alumínio e foi observada uma atividade catalítica tão alta que foi capaz de aquecer o reator e decompor parcialmente os produtos. Sabendo-se disso, Martin, um outro colaborador de Ziegler, tentou promover a reação nas condições mais brandas possíveis: temperatura e pressão ambientes, obtendo-se o resultado desejado. Esta outra descoberta conferiu a Ziegler uma segunda patente em apenas 1 mês (Sauter et al, 2013).

Até aqui, pode-se perceber um enfoque muito grande na polimerização apenas do etileno. Mas, já em 1954, Natta e sua equipe resolveram utilizar os últimos catalisadores patenteados por Ziegler para polimerizar o propileno, tendo sido um sucesso o resultado. Isso porque, no dia seguinte a reação, uma análise de difração de raios-x corroborou o que já havia sido sugerido anteriormente: o produto possuía um alto grau de cristalinidade devido à grande parte das cadeias possuírem configuração estérica similar, sendo a primeira evidência da estereoespecificidade destes catalisadores. O resultado da difração também mostrou um polímero de grande linearidade, que possui relação direta com o grau de cristalinidade. Estes resultados foram publicados em 1955, onde Natta chamou esse tipo de comportamento de “isotático”, pela primeira vez (Cerruti, 1999).

2.3. A evolução dos catalisadores

Posteriormente a descoberta, evoluções foram sendo observadas conforme aprimoramentos nos processos e nas condições eram feitos e seus resultados observados. Com isso, passou a ser conveniente a denominar as evoluções destes catalisadores como “gerações”.

A primeira geração, conforme já foi discutido no item anterior, surge ao final dos anos 50, com o suporte da empresa Montecatini. Isso mostra que a aplicação industrial era o principal objetivo da época, a qual estava caracterizada por uma corrida por avanço tecnológico pós-guerra. No entanto, a primeira geração sofreu uma modificação importante, em meados dos anos 60, mas que não foi considerada o início de uma nova geração. Uma base de Lewis foi adicionada como um terceiro componente do meio reacional, pois havia sido observado, embasado em conhecimentos de química de coordenação, o potencial para aumento da estereorregularidade do produto com esse procedimento (Crespi & Luciani, 1981; Tait, 1986 apud Cerruti, 1999).

A segunda geração surge ao Solvay conseguir modificar a forma cristalina menos eficiente do TiCl_3 (forma β) na forma mais estereosseletiva δ . Esta modificação era dada a baixas temperaturas (menores que 100°C), catalisada pelo próprio TiCl_4 e caracterizada por uma mudança de coloração bem radical do marrom para o roxo. Com tal mudança, observou-se um aumento da atividade do catalisador e da estereoespecificidade em 5 vezes, devido a redução da temperatura reacional, que impedia o crescimento das partículas provenientes do catalisador, mantendo a extensão da superfície de contato elevada. Além da melhora na atividade e seletividade, esta geração trouxe um maior controle da morfologia dos produtos, o que era muito interessante para a indústria, mas ainda não suficiente para vantagens aparentes (Goodall, 1986; Galli et al., 1981 apud Cerruti, 1999).

A terceira geração, corroborando o que foi dito anteriormente com relação ao investimento de empresas no ramo, resultou em uma patente da Shell. Foi a primeira aparição de catalisadores suportados em matrizes sólidas. Esta evolução foi a adição de uma matriz sólida de MgCl_2 ao catalisador TiCl_4 . Ainda na terceira geração, mas após a patente da Shell, Montecatini e a Mitsui também patentearam catalisadores nessa geração como sendo TiCl_4 suportado em MgCl_2 e uma base de Lewis. Esta geração trouxe um aumento tão grande na atividade catalítica que etapas de purificação posteriores poderiam ser negligenciadas, tamanho o rendimento final da reação (Cerruti, 1999).

A quarta geração é considerada revolucionária no campo e, também tratada por alguns como sendo até uma família de catalisadores a parte dos Ziegler-Natta: os metalocênicos. Trata-se da condução da reação em uma única fase, ou seja, a aplicação dos Ziegler-Natta em catálise homogênea. Apesar de já se terem relatos sobre sua existência, da década de 50, tal fato não teve sua devida importância, voltando à tona apenas mais de 20 anos depois. Seu início se deu na observação de que pequenas quantidades de água aumentavam significativamente a atividade catalítica. Ao investigar-se mais a fundo esta questão, viu-se que não era diretamente a presença da água que aumentava a atividade, mas sim que a água reagia com o co-catalisador e acabava formando um aluminoxano, espécie que se tornou o catalisador homogêneo da quarta geração. Em 1980, foi utilizado metil aluminoxano (MAO) junto de um metaloceno com o metal sendo da família 4B para polimerização de etileno. No entanto, observou-se que este sistema não conferia estereoespecificidade alguma, já que 100% do produto encontrava-se na conformação atática. Pouco depois foi conseguida a primeira síntese isotática utilizando este tipo de sistema catalítico. Isto após serem sintetizadas moléculas complexas de metais de transição como misturas racêmicas de dicloreto de bis-indenil zircônio, dicloreto de bis-(4,5,6,7-tetrahidroindenil) zircônio e compostos idênticos com titânio. Ao serem colocados em prática junto do ativador MAO, a reação com o dicloreto de bis-indenil zircônio foi a que demonstrou alta atividade para a reação estereoespecífica. A molécula similar contendo titânio, por sua vez, produziu um polímero completamente atático. A partir desse momento, a química dos ansa-metalocenos acabou chamando a atenção pela grande discrepância dos seus resultados e então, vários testes com estas espécies foram feitos e sendo descobertos, um a um, o seu efeito sobre o produto, gerando uma espécie de banco de dados (Huang et al, 1995).

Existem mais gerações além das citadas, no entanto, por conveniência, foram discutidas apenas as mais revolucionárias do ramo, dando uma ideia geral de como esta família de catalisadores surgiu e foi sendo aprimorada com o passar do tempo.

A Tabela 2 traz um resumo dessas evoluções e suas consequências.

Tabela 2: Resumo da evolução dos catalisadores Ziegler-Natta (Adaptada de: Cerruti, 1999)

Geração	Ano	Inovação			Consequências		
		Catalisador	Co- catalisador	Suporte	Atividade	Estereoseletividade	Controle Morfológico
1ª	1957	TiCl ₃	Al(CH ₂ CH ₃) ₂ Cl	-	0	Aumentou	0
1ª	1964	-	Base de Lewis	-	0	Aumentou	0
2ª	1973	TiCl ₃ δ	-	-	Aumentou	0	0
3ª	1980	-	-	MgCl ₂	Aumentou muito	0	Aumentou
4ª	1991	Alumínio oxano com Metalocênicos	-	Sílica gel	0	Aumentou	0 (não obtido)

3. A família de catalisadores Ziegler-Natta

É conveniente agora entender a definição destes catalisadores e como eles atuam numa reação química através dos mecanismos propostos, como são sintetizados, aplicados e etc. Conforme já visto, existem 2 tipos de catalisadores no que diz respeito a condição a qual é submetido o meio reacional: catálise heterogênea (catalisadores até a terceira geração) e catálise homogênea (quarta geração). Então, é conveniente separar o seu estudo para organizar melhor o entendimento destes, o que será feito ao longo de todo este item.

3.1. Síntese dos catalisadores

Nesta seção é válido enfatizar a síntese dos catalisadores sólidos, uma vez que os homogêneos são sintetizados mediante a uma série de reações orgânicas específicas em laboratório, sem muito o que acrescentar.

Usando os catalisadores heterogêneos mais comuns desta família para representá-la, os de titânio-magnésio, pode-se observar a existência de vários métodos possíveis para a sua síntese, sendo relevante mencionar 2 deles: os métodos químicos e os métodos mecânicos.

Os métodos químicos são os que consideram a síntese do $MgCl_2$ na presença do $TiCl_4$. De modo geral, estes métodos fornecem cristais de $MgCl_2$ mais quebradiços, os quais conseguem adsorvem apenas quantidades pré-estabelecidas do $TiCl_4$. Os principais processos de obtenção são: a interação de um solvato de álcool de $MgCl_2$ com o $TiCl_4$, formando uma fina camada com estruturas regulares de $MgCl_2$ onde o $TiCl_4$ é adsorvido; interação de compostos de organomagnésio contendo um radical de álcool -ROH na presença do $TiCl_4$; um aprimoramento do processo anterior, utilizando orto-silicatos de magnésio no lugar do organomagnésio (Nifant'ev et al, 2016).

Como método mecânico usa-se a moagem de partículas de $MgCl_2$ desidratadas em um moinho, de bolas ou de vibração, por dezenas de horas. Com esta moagem, o beneficiamento do cristal é feito e as camadas são separadas. Este é então tratado com o $TiCl_4$ e o catalisador é obtido (Liao et al, 2001).

Os métodos industriais de produção destes catalisadores são mais complexos e, portanto, mais protegidos pelas empresas interessadas que os domina. Sendo assim, todas as empresas do ramo que necessitam, mas não possuem o domínio da tecnologia de produção, acabam pagando para possuírem as licenças de patentes (Nifant'ev et al, 2016).

3.2. Características químicas e estruturais dos catalisadores

3.2.1. Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são definidos como sendo uma combinação de um metal com um alquil metal o qual possua seu metal pertencente aos grupos IA, IIA e IIIA da tabela periódica. São denominados

catalisadores de coordenação, devido às suas características de mecanismos, exploradas a posteriori (Gavens et al, 1982).

A definição geral que consta na própria patente, é mais completa e específica, pois diz que estes são uma mistura de um alquil metal, sendo o metal pertencente aos grupos IA, IIA e IIIA da tabela periódica com um sal de metal de transição dos grupos IV, V, VI, VII e VIII (Boor, 1979).

Baseando-se nesta última definição, o alquil metal é o catalisador e o sal de metal de transição é o co-catalisador, sendo que este também pode ser um alquil metal. Apesar de haver inúmeras patentes envolvendo combinações distintas desses alquis com os sais, somente parte destas são efetivas. Dos alquis, os mais relevantes e utilizados a serem mencionados são os de alumínio, como: trietil alumínio, tri-isobutil alumínio, cloreto de dietil alumínio, dicloreto de etil alumínio e éteres de dietil alumínio. Como metais de transição, os preferidos são o titânio, vanádio e cromo. Em casos especiais, molibdênio, cobalto, ródio e níquel também são utilizados (Nifant'ev et al, 2016).

As aplicações destes catalisadores, sendo as principais exemplificadas na Figura 4, se dão, majoritariamente, para reações de polimerização, mais especificamente aplicados na produção de polietileno, polipropileno isotático, além da polimerização de α -olefinas e dienos em geral.

No entanto, outras sínteses orgânicas podem ser observadas com a utilização destes, como a hidrogenação enantioseletiva, hidroaminação enantioseletiva e ciclização de amino alcenos, reações de formação de alcenos, orto substituição de piridinas e ciclização e hidrociclização de ciclo alcenos (Coates, 1995).

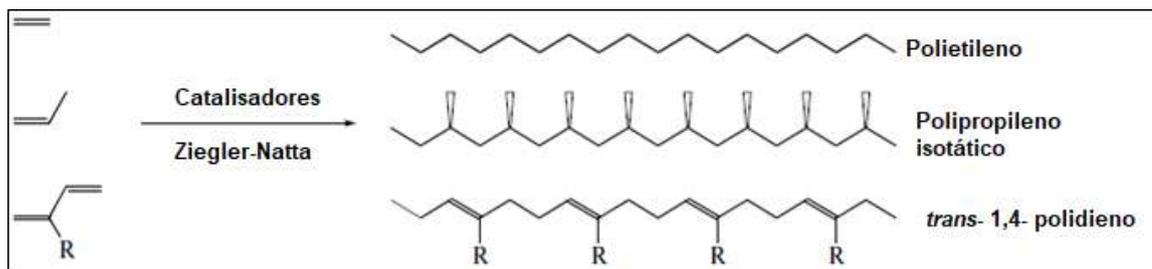


Figura 4: Principais aplicações dos catalisadores Ziegler-Natta (Adaptada de: Nifant'ev, 2016)

Como parte constituinte de um meio reacional catalisado, os catalisadores possuem grande relevância nos resultados a serem obtidos. Sendo assim, uma abordagem sobre a estrutura característica dos catalisadores Ziegler-Natta será feita a seguir, com o intuito de fornecer uma ferramenta a mais para o entendimento da especificidade destas reações. Vale adiantar aqui que esta parte do estudo possui uma grande abordagem de química quântica, que foge do escopo do presente trabalho, não sendo conveniente o seu detalhamento.

Primeiramente, em 1974 um método quântico empírico conhecido como CNDO/2 para estudar a energia espectral de um aglomerado de Ti_2Cl_{10} e, em seguida, extrapolar os resultados para um cristal maior. No entanto, os resultados desejados do estudo, que visava obter conclusões sobre o papel dos sítios ativos dos catalisadores em questão, acabaram sendo inconclusivos. Mais adiante, de 1976 até 1982, utilizando o método irrestrito de Hartree-Fock, que é um método também aproximativo utilizado para a determinação da função de onda e da energia total de um sistema com muitos componentes em estado estacionário, combinado com aproximações CNDO, começou-se uma investigação da quebra simétrica das ligações metal-carbono nos organometálicos. Foi constatado que a diferença básica entre os átomos de Ti e Al estava na capacidade do Ti de mudar o seu estado de valência mesmo para pequenas deformações da ligação metal-carbono, isto é, foi constatado que o Ti era mais versátil que o Al pelo fato de, por sua natureza, possuir

maior possibilidade de estados de valência (II, III e IV), enquanto que o Al só possui sua forma Al^{3+} (Diachkovskii et al. apud Minsker, 1987).

É plausível então, atribuir parte da maior eficiência dos compostos de titânio neste tipo de catálise, já mencionada anteriormente, a essa maior possibilidade de estados de valência do elemento.

Cálculos posteriores mostraram que ligantes adicionais ao Ti potencializavam esta capacidade de rearranjo durante as reações e que, mais precisamente, complexos Ti-Al aumentavam consideravelmente tal capacidade e a atividade catalítica, e por esta razão, o co-catalisador alquil alumínio passou a fazer parte dos sistemas catalíticos (Minsker et al, 1987).

3.2.2. Catalisadores homogêneos

Os catalisadores Ziegler-Natta homogêneos são constituídos basicamente de 2 componentes: um metalloceno (o principal componente), sendo o seu metal um do grupo 4B, e um alquil aluminoxano, sendo o metil aluminoxano o mais utilizado (Kaminsky et al., 1988 apud Huang et al., 1995).

Os compostos metallocênicos são conhecidos por possuírem uma estrutura volumosa devido a presença de dois radicais ciclopentadienil (Cp) ligados em oposição ao metal de transição. A Figura 5 mostra exemplos de alguns dos principais compostos metallocênicos utilizados.

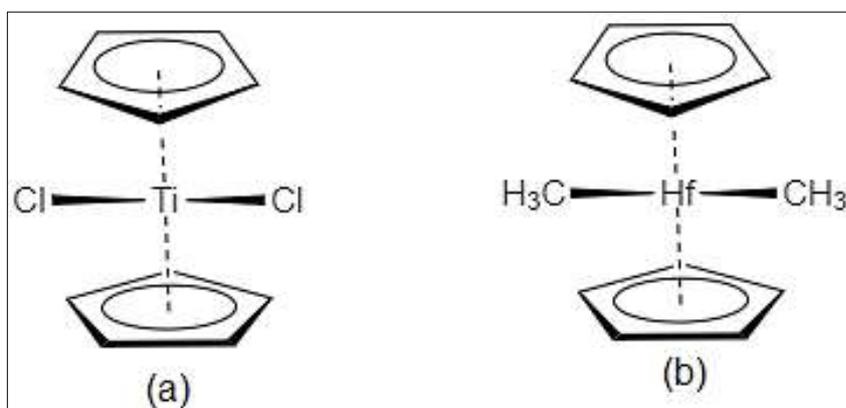


Figura 5: (a) Titanioceno; (b) Hafnioceno (Adaptada de: Huang, 1995)

Os ciclopentadienils não são paralelos e formam com o metal de transição um ângulo de 140° , devido a interações com outros ligantes do metal (Lauber et al., 1976).

Dentro desta classe dos metallocenos ainda existem os ansa-metallocenos, que são os metallocenos cujos ciclopentadienils (ou suas modificações) são conectados através de uma ligação, como uma ponte, conforme ilustrados na Figura 6 (Brintzinger et al., 1985).

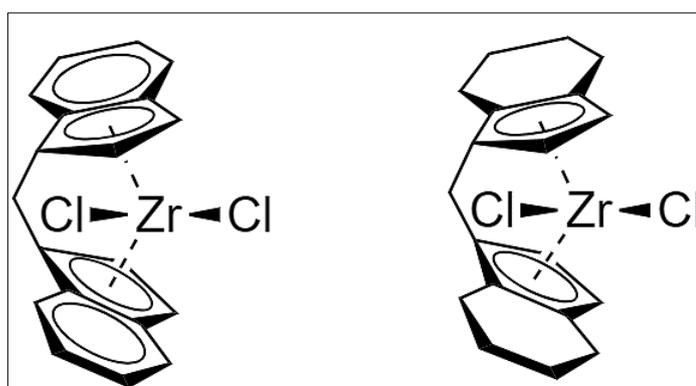


Figura 6: Ansa-zirconiocenos (Adaptada de: Huang, 1995)

Outro constituinte essencial destes catalisadores homogêneos é o alquil alumínio oxano, mais precisamente o metil aluminoxano (MAO), considerados os mais importantes co-catalisadores deste tipo. Existem até outros co-catalisadores, como o etil aluminoxano (EAO) e o isobutil aluminoxano (iBAO), mas o MAO segue sendo o mais efetivo e preferido. É formado pela reação de hidrólise do trietil alumínio, gerando um oligômero com 6-20 unidades repetidas, sendo que quanto maior for este grau de oligomerização, maior será a atividade catalítica. Possuem uma estrutura tão difícil que a sua elucidação estrutural precisa fica comprometida, a ponto de haver três sugestões possíveis para a molécula, ilustradas na Figura 7 (Kaminsky et al., 1988 apud Huang et al., 1995).

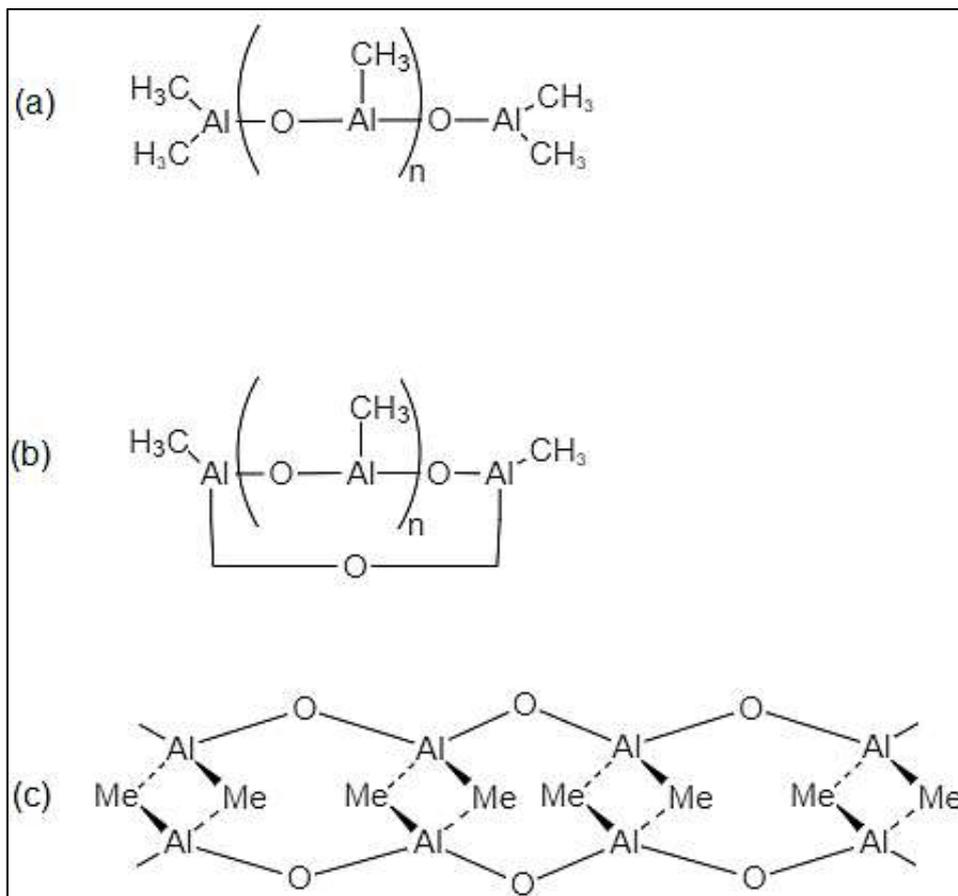


Figura 7: Possíveis estruturas do MAO. (a) linear; (b) cíclica; (c) n° de coordenação 4 (Adaptada de: Huang, 1995)

3.3. Processos de polimerização

Já foi visto que a principal aplicação dos catalisadores Ziegler-Natta se dá em reações de polimerização. No entanto, para a produção dessas macromoléculas em larga escala, várias técnicas distintas foram sendo aplicadas, de forma a conduzir o processo da maneira mais conveniente e eficiente possível. De maneira mais ampla, essas técnicas diferem-se entre si de acordo com alguns fatores, sendo o principal deles o tipo do sistema reacional, se homogêneo ou heterogêneo, conforme melhor esquematizado na Figura 8 (Mano et al., 1999).

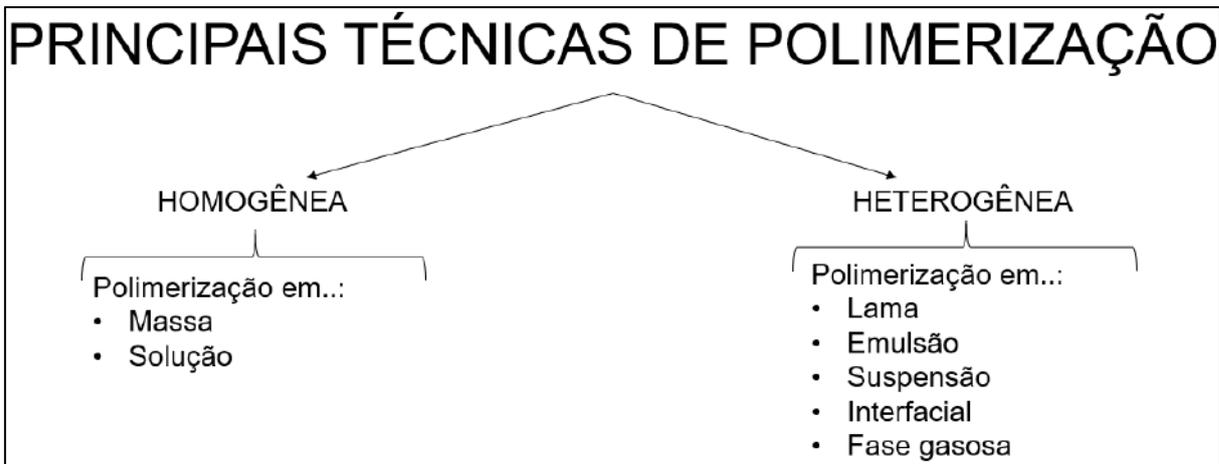


Figura 8: Esquema com as principais técnicas de polimerização

Existem muitos detalhes acerca de cada uma dessas técnicas que não fazem parte do escopo do presente trabalho. Neste item, o enfoque é justamente apresentar alguns processos reais onde os catalisadores Ziegler-Natta são de fato empregados, a fim de fornecer uma ideia mais prática do assunto.

A medida em que foram ocorrendo os aprimoramentos nos catalisadores ao longo do tempo e, conseqüentemente, surgindo as suas gerações, conforme já citado no item anterior, benefícios foram sendo observados nos processos de produção dos polímeros. Isto porque, a cada geração consolidada havia uma melhora significativa em algum aspecto reacional. Então, o aumento da atividade catalítica fez com que não se precisasse mais de uma etapa para a remoção de catalisador. O aumento da isotaticidade fez com que não se fizesse mais necessária uma posterior etapa para a remoção de frações atáticas presentes no polímero de interesse. O domínio do controle morfológico das partículas de polímero fez com que não se precisasse mais de uma etapa para a sua peletização, reduzindo drasticamente o custo dos processos de produção (Aparecida, 2007).

. A Figura 9 apresenta um esquema com a redução de etapas ao longo da evolução dos catalisadores.

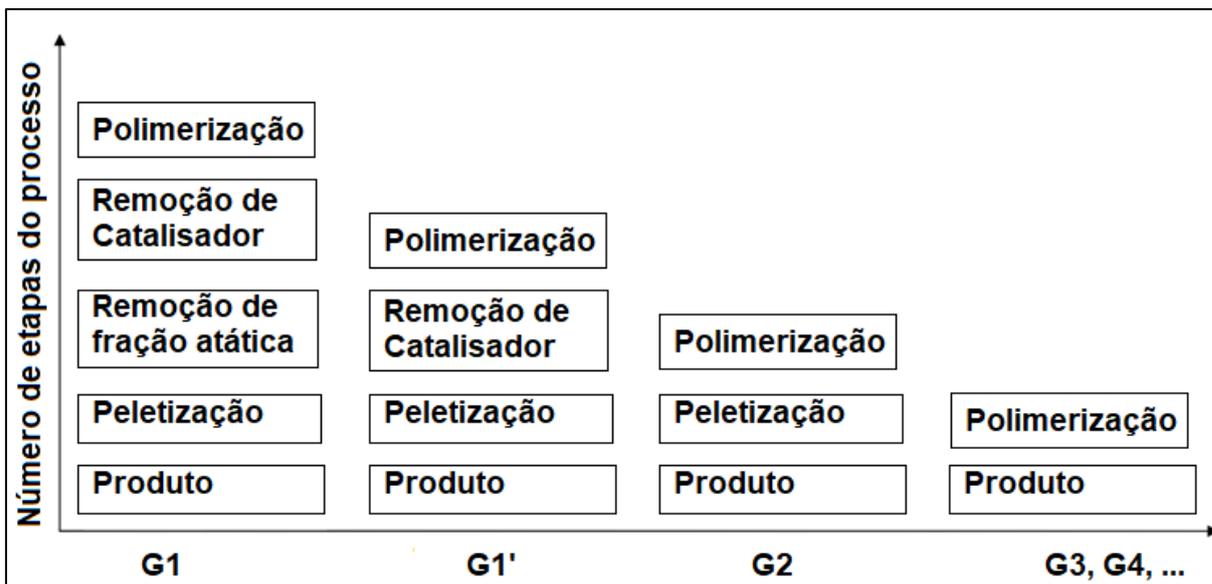


Figura 9: Redução das etapas dos processos ao longo das gerações de catalisadores Ziegler-Natta (Adaptada de: Aparecida, 2007)

A seguir, baseando-se na produção de polipropileno, veremos alguns importantes processos de produção de polímeros utilizados na indústria.

3.3.1. Processo NOVOLEN

É considerado um processo de polimerização em fase gasosa, mas possui como característica uma etapa de formação de lama. Possui três etapas prévias à reação em si.

Primeiramente, forma-se tal lama com o catalisador e um solvente, que costuma ser um hidrocarboneto e a bombeia até o tanque de catalisador. Simultaneamente ocorre o preparo do co-catalisador (alquil-alumínio), também formando outra lama em mistura com solvente orgânico, bombeada para o seu devido tanque também. A terceira etapa prévia é a secagem do monômero antes de enviá-lo até o reator de polimerização. Na etapa reacional, os 3 componentes são bombeados até o reator de polimerização, onde há um leito contendo o próprio polímero em pó, agitado por agitador espiral a fim de prevenir sua aglomeração. Seu controle de temperatura se dá pela remoção do vapor de propileno, gerado pelo calor da reação,

sua condensação externa e seu posterior retorno ao reator. O controle da massa molar do produto final se dá pela adição de agente de terminação, no caso o hidrogênio, conforme veremos mais à frente nesse mesmo trabalho. O produto é removido continuamente por meio de uma tubulação imersa no meio reacional. A penúltima etapa se dá pela separação do monômero residual do polímero final, num separador. O monômero contido nesta separação é reciclado, na forma de vapor, ao reator. Condições como temperatura e pressão são ajustáveis de acordo com as necessidades, já que estão ligadas às propriedades do polímero formado. A última etapa consiste no beneficiamento do pó de polipropileno, que é feito com adição de um fluxo de inerte (N_2), removendo as partículas muito leves. Por fim, o pó é enviado para silos e estão próprios para a comercialização. A Figura 10 traz um esquema do fluxograma deste processo (Aparecida, 2007).

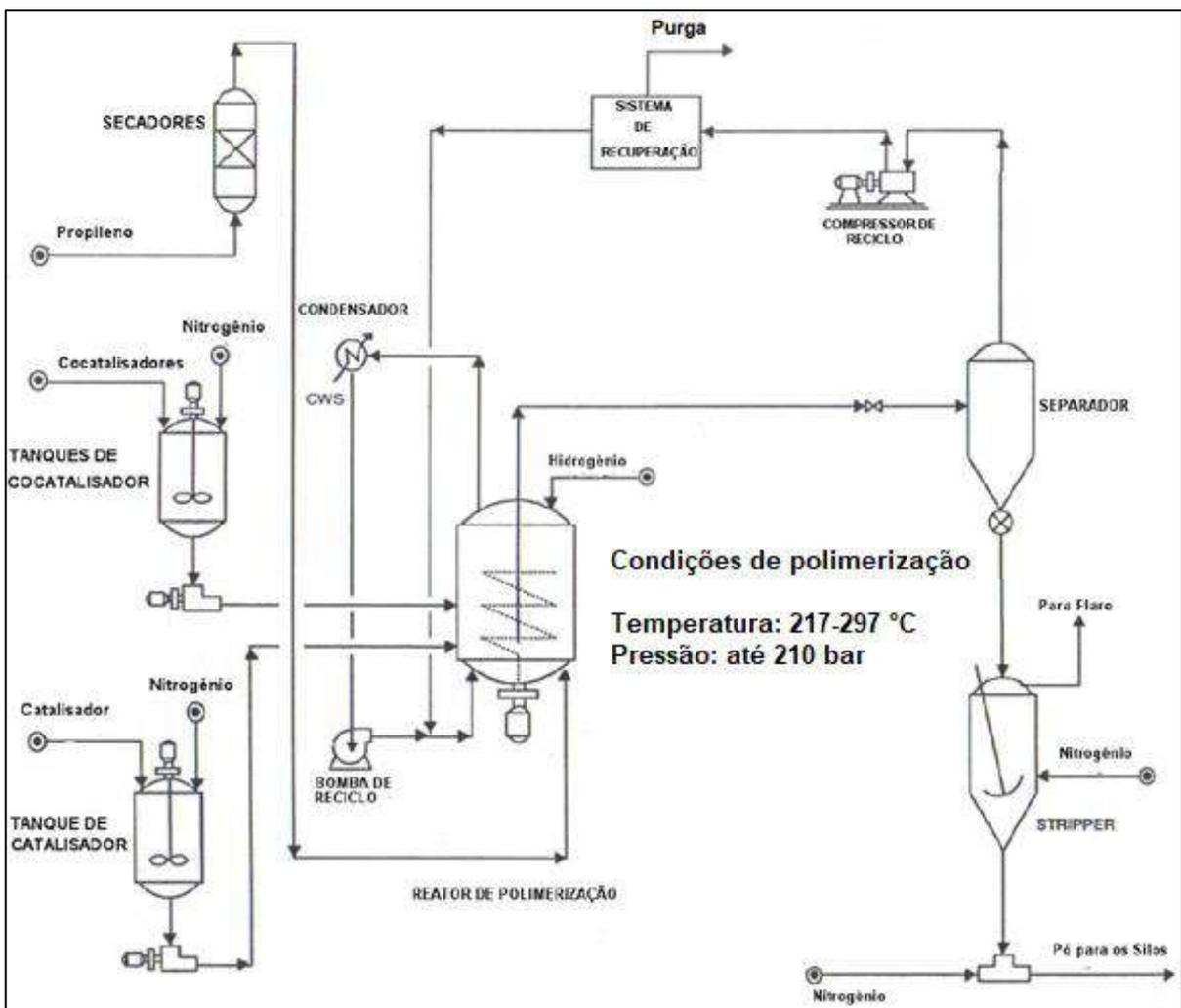


Figura 10: Fluxograma do processo NOVOLEN (Adaptada de: Aparecida, 2007)

3.3.2. Processo UNIPOL

Processo também considerado como em fase gasosa, similar ao anterior no que diz respeito ao manuseio prévio do catalisador e seus componentes complementares. Além de tal manuseio, o monômero é previamente tratado em coluna degaseificadora para a remoção de água e outros possíveis contaminantes também. Já no reator, que consiste num vaso de pressão vertical com sua seção superior expandida, a fim de reduzir a velocidade de escoamento do vapor para evitar o arraste das partículas formadas. O controle da temperatura é feito de maneira similar ao do processo descrito anteriormente. Um soprador é instalado na linha de reciclo do monômero vaporizado na remoção do calor a fim de vencer a queda de pressão provocada pela expansão superior do vaso. O catalisador é adicionado sob a forma de lama com óleo mineral e o co-catalisador é adicionado diretamente ao reator. Uma base de Lewis é adicionada para controle de seletividade. O polímero produzido é retirado continuamente e purificado (separado da mistura reacional) com sua passagem através de separadores em série. Um esquema do processo é ilustrado na Figura 11, através de seu fluxograma (Aparecida, 2007).

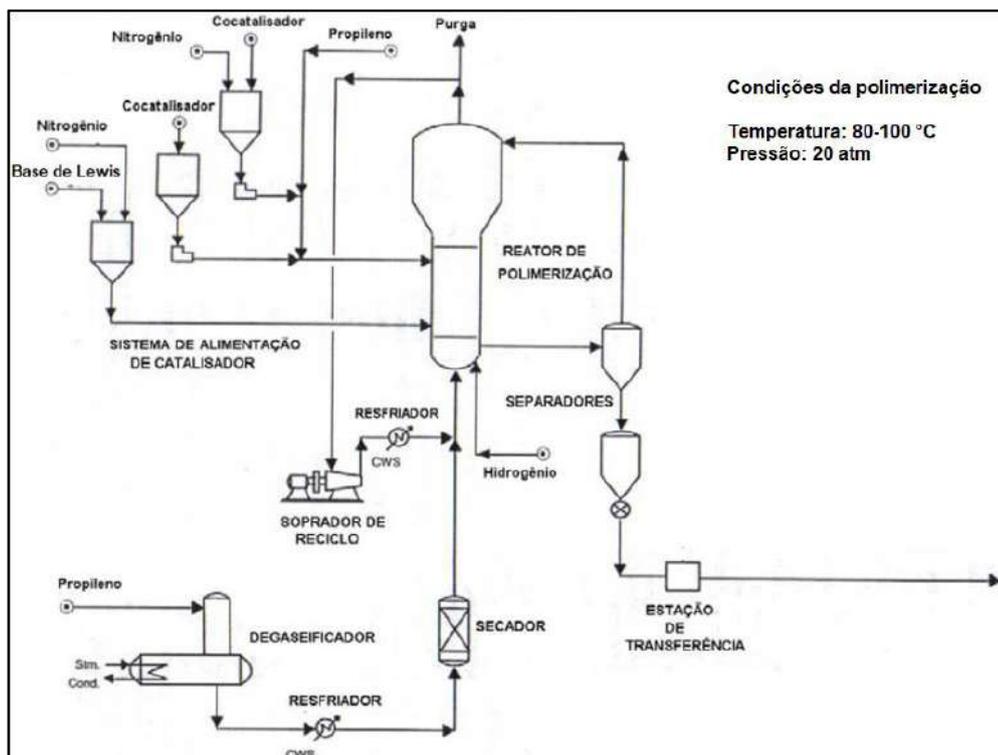


Figura 11: Fluxograma do processo UNIPOL (Adaptada de: Aparecida, 2007)

3.3.3. Processo HERCULES

Processo de polimerização em lama que consiste numa polimerização em série, onde o último reator da série é o responsável pela reação do monômero residual, através do controle do tempo de residência. O catalisador adicionado ao primeiro reator da série é preparado em suspensão com um diluente e em contato com o co-catalisador. Monômeros e hidrogênio (para o controle da massa molar) são adicionados a cada reator da série, enquanto o catalisador flui partindo-se apenas do primeiro. Ao final da série de reatores, o meio reacional é tratado com álcool e depois com uma solução cáustica, que neutraliza o HCl formado no tratamento do álcool. Tal tratamento promove a separação de duas fases: uma aquosa, contendo o álcool e os produtos da neutralização, e outra orgânica, contendo o polímero suspenso. Há então a separação destas 2 fases e, o polímero suspenso é separado do diluente e da fração amorfa em processos de filtração ou centrifugação. O polímero de interesse passa por sistema de destilação para a remoção de traços de diluente e em seguida tem-se pronto para a extrusão (Moore, 1996).

A Figura 12 traz um fluxograma simplificado deste processo.

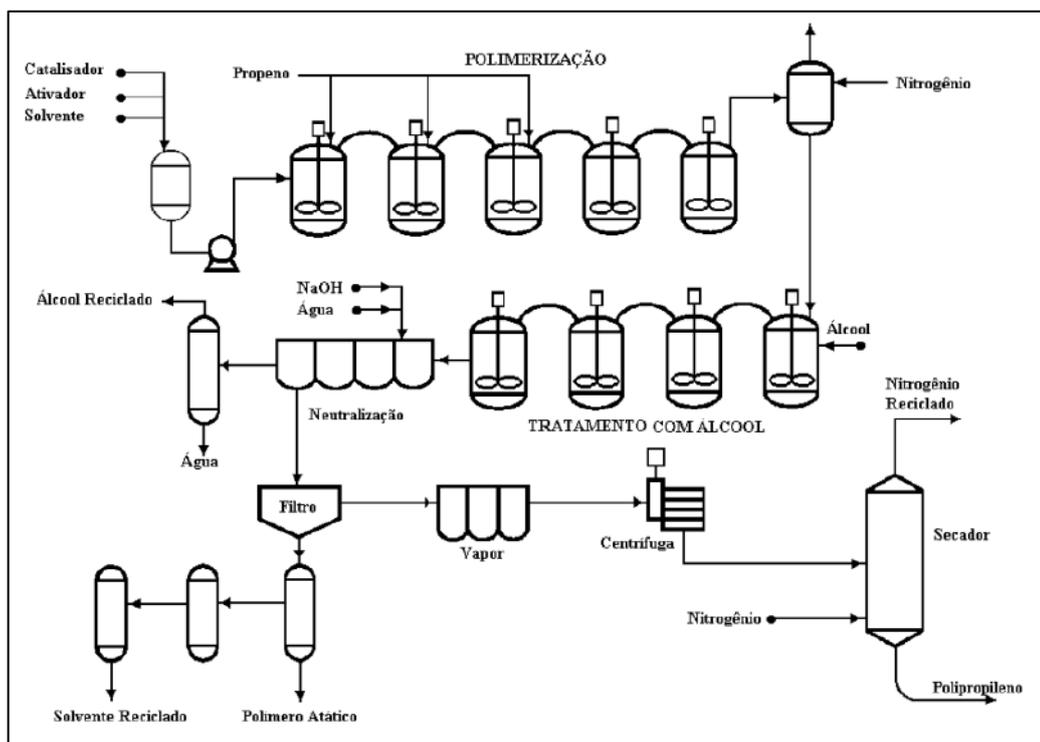


Figura 12: Fluxograma do processo HERCULES (Aparecida, 2007)

3.4. Mecanismos de polimerização e estereoregulação

No estudo de catalisadores e suas reações químicas, o mecanismo pelo qual estas reações ocorrem é essencial para a busca de seu entendimento pleno. No entanto, o caráter incerto das reações, muito por conta da escala nanoscópica na qual ocorrem, acaba tornando difícil a missão de precisar um mecanismo único e mais correto. Sendo assim, vários pesquisadores acabam, dentro de suas próprias convicções, propondo mecanismos diferentes para se atingir o mesmo objetivo final. No caso dos catalisadores estudados no presente trabalho, além do mecanismo da reação, passa a ser importante o entendimento que o faz possuir a característica única de produzir polímeros estereorregulares, o que será abordado adiante.

Em se tratando da família de catalisadores Ziegler-Natta não é diferente, pois diversos pesquisadores, como Cossee e Arlman, Kaminsky, Corradini, Pino e muitos outros, propuseram mecanismos para conseguir uma explicação plausível para o resultado, principalmente, da estereorregularidade conferida aos produtos finais de reações catalisadas por eles. Como o campo de aplicação destes catalisadores se dá majoritariamente em polimerização, este subitem visa justamente explorar alguns dos principais mecanismos existentes neste campo.

Em linhas gerais, apesar de diversas propostas de mecanismos e da diferença quanto a homogeneidade ou não dos sistemas, é aceita a ideia central de que a reação passa primeiramente por uma etapa de formação de um complexo entre o alceno a ser polimerizado e o sítio ativo do catalisador, seguido por uma etapa de propagação onde os monômeros vão sendo adicionados a cadeia polimérica. De início, imaginava-se uma simples inserção à ligação metal-alquil, mas posteriormente foi ganhando força a ideia de metalociclopentanos ou carbenos metálicos como intermediários (Bottrill et al, 1982).

3.4.1. Mecanismos de propagação da polimerização

3.4.1.1. Catalisadores heterogêneos

3.4.1.1.1. Mecanismo de Cossee

Proposto na década de 60, esse mecanismo pauta-se na premissa de que a polimerização das olefinas ocorre por um mecanismo monometálico, isto é, o centro ativo dos catalisadores é a ligação metal-carbono do complexo formado pelo metal de transição (Huang, 1995).

O mecanismo ocorre em duas etapas, onde a primeira é a complexação do monômero ao metal de transição do centro ativo do catalisador e, em seguida, ocorre a inserção do monômero complexado à ligação entre o metal de transição e o primeiro carbono da cadeia polimérica. Este processo sendo repetido continuamente é o que gera a cadeia polimérica esperada, conforme mostrado na Figura 13 (Castonguay et al., 1992 apud Huang et al., 1995).

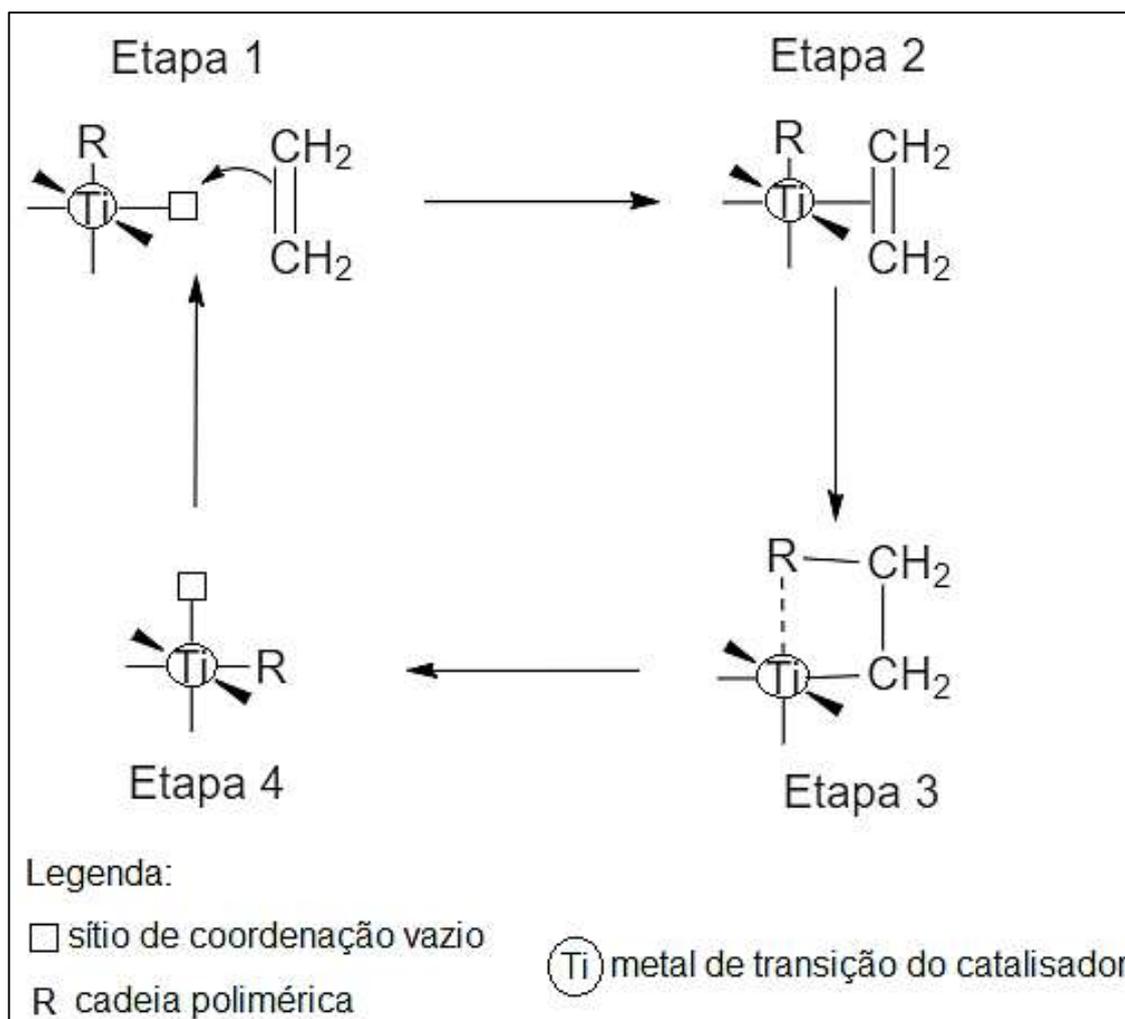


Figura 13: Mecanismo de Cossee (Adaptada de: Ystenes, 1993)

Neste mecanismo, a migração da cadeia polimérica e a formação da ligação metal-carbono ocorrem rigorosamente no mesmo local sempre. Com isso, a geração do sítio de coordenação vazio é ocorre sempre no mesmo lugar onde este foi inicialmente gerado, retomando a reação de propagação com esta regularidade (Castonguay et al., 1992 apud Huang et al., 1995).

3.4.1.1.2. Mecanismo do encadeamento (“trigger”)

Por mais que o mecanismo anterior tenha obtido uma boa aceitação, ainda era muito simples e carecia de detalhes suficientes para explicar alguns problemas que apareceram, como por exemplo, o fato da inserção ser feita em uma determinada posição espacial e haver uma rotação posterior, sendo que o sistema acaba passando por uma posição intermediária de menor energia nesta rotação; o sítio de coordenação livre possui caráter ácido e então, bases de Lewis seriam mais fortemente complexadas do que os próprios monômeros; determinação exata da ordem da reação e a relação com a concentração de monômero; explicação da isotaticidade que a reação proporciona (Huang et al, 1995).

Por isso, houve a necessidade da criação de um outro mecanismo mais refinado em conceitos e detalhes, de modo a tentar solucionar os problemas mencionados. Esse mecanismo é baseado na presença de um estado de transição onde duas moléculas de monômero interagem e há a consideração do suporte no qual o catalisador encontra-se inserido. Por esta razão este mecanismo, no geral, consegue descrever bem qualquer sistema catalítico Ziegler-Natta heterogêneo (Ystenes, 1993).

Este mecanismo assume que há a formação de um complexo de coordenação com 6 ligantes, sendo 3 dessas ligações pontes com átomos de cloro do suporte de $MgCl_2$. Partindo-se do princípio de que a reação já passou pela inserção de uma primeira molécula de monômero, o complexo conta com 5 ligações, sendo a sexta a ligação com a próxima molécula de monômero a ser inserida na cadeia. Esta etapa ocorre numa conformação onde haja o menor impedimento estérico possível e para isso as moléculas envolvidas possuem suas posições espaciais bem definidas. Em seguida, o segundo monômero começa a interação com o centro ativo (titânio)

enquanto o primeiro permanece, mesmo havendo só 1 sítio de coordenação. A orientação deste segundo monômero também respeita a estabilidade estérica e é influenciada pelos ligantes do titânio, pelo suporte e, principalmente, pelo primeiro monômero já complexado (Ystenes, 1993).

O mecanismo em questão é pautado no fato de não haver mais o sítio de coordenação livre, não havendo mais problemas de rotação posicional dos ligantes, no fato do primeiro monômero já complexado só ser inserido à cadeia polimérica se, e somente se, o segundo já estiver preparado para ser complexado, evitando assim problemas de ataque de bases de Lewis (Ystenes, 1993).

O entendimento deste mecanismo fica facilitado através de ilustrações, que são disponibilizadas a seguir, nas Figuras 14 e 15.

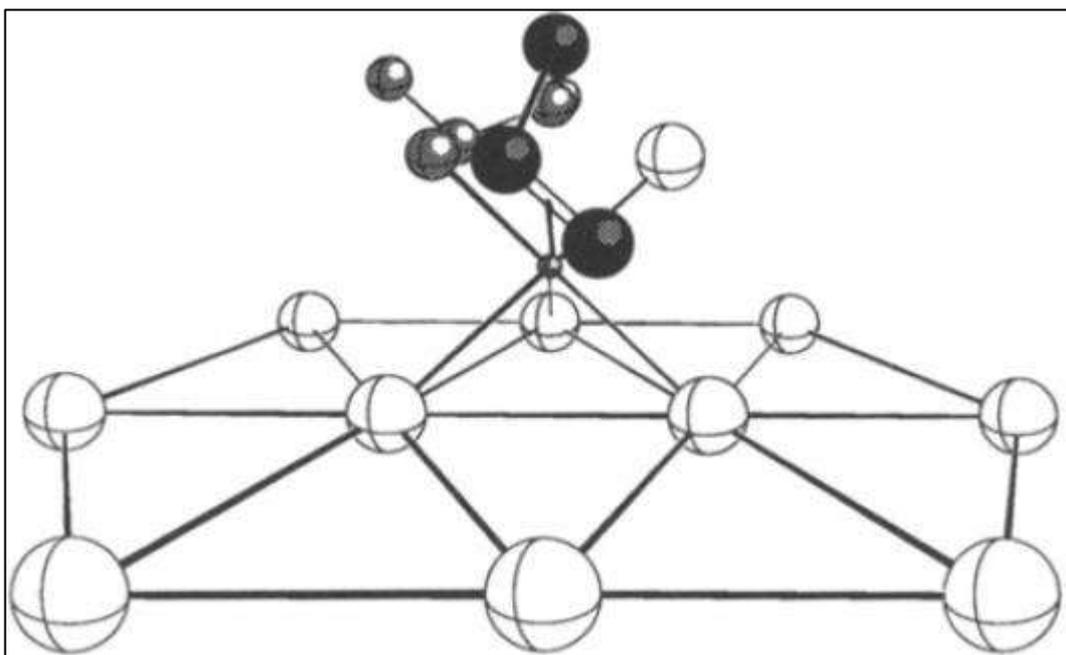


Figura 14: Etapa de inserção de um segundo monômero com o primeiro já inserido (Adaptada de: Ystenes, 1993)

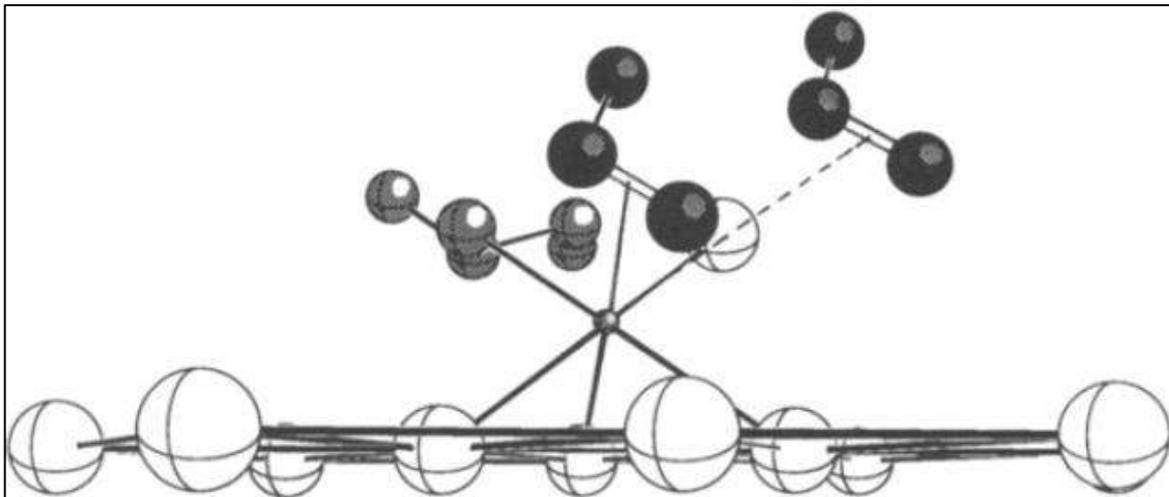


Figura 15: Interação simultânea de 2 monômeros com o sítio ativo (Titânio)
(Adaptada de: Ystenes, 1993)

3.4.1.2. Catalisadores Homogêneos

Tratando-se da catálise homogênea, há diferenças marcantes quando comparada com a heterogênea, além das características macroscópicas, sendo que duas destas merecem o devido destaque. A primeira diferença é que, ao contrário dos catalisadores heterogêneos, todos os metais de transição são candidatos a comporem o sistema catalítico. A segunda é que, sob determinadas condições, apenas um tipo de sítio ativo é observado nos sistemas homogêneos (Tait, 1988 apud Huang et al., 1995).

Os alquil metalocênicos catiônicos exibem forte tendência em coordenar bases de Lewis olefínicas fracas e isso foi indicado através de estudos embasados na teoria de orbitais moleculares, que indicaram que a inserção da molécula monomérica à ligação metal de transição-alkil se passava muito rapidamente, indicando tal tendência (Huang et al., 1995).

3.4.1.2.1. Mecanismo de Kaminsky

Este modelo é pautado na existência de uma deficiência eletrônica de compostos em complexos bimetálicos penta-coordenados. Essa deficiência de

elétrons é produzida pelo grupamento oxigênio-alumínio, que está ligado ao metal de transição e remove densidade eletrônica deste metal, tornando-o momentaneamente com uma carga parcial positiva. Na ausência de um monômero para reagir, poderia haver uma reação de eliminação, a fim de equilibrar essa carga parcial positiva. Já na presença do monômero, esta deficiência eletrônica é suprida pelo próprio, o que acaba promovendo as reações de inserção consecutivas e gerando o polímero final (Kaminsky et al., 1988). A Figura 16 traz uma ilustração das etapas deste mecanismo.

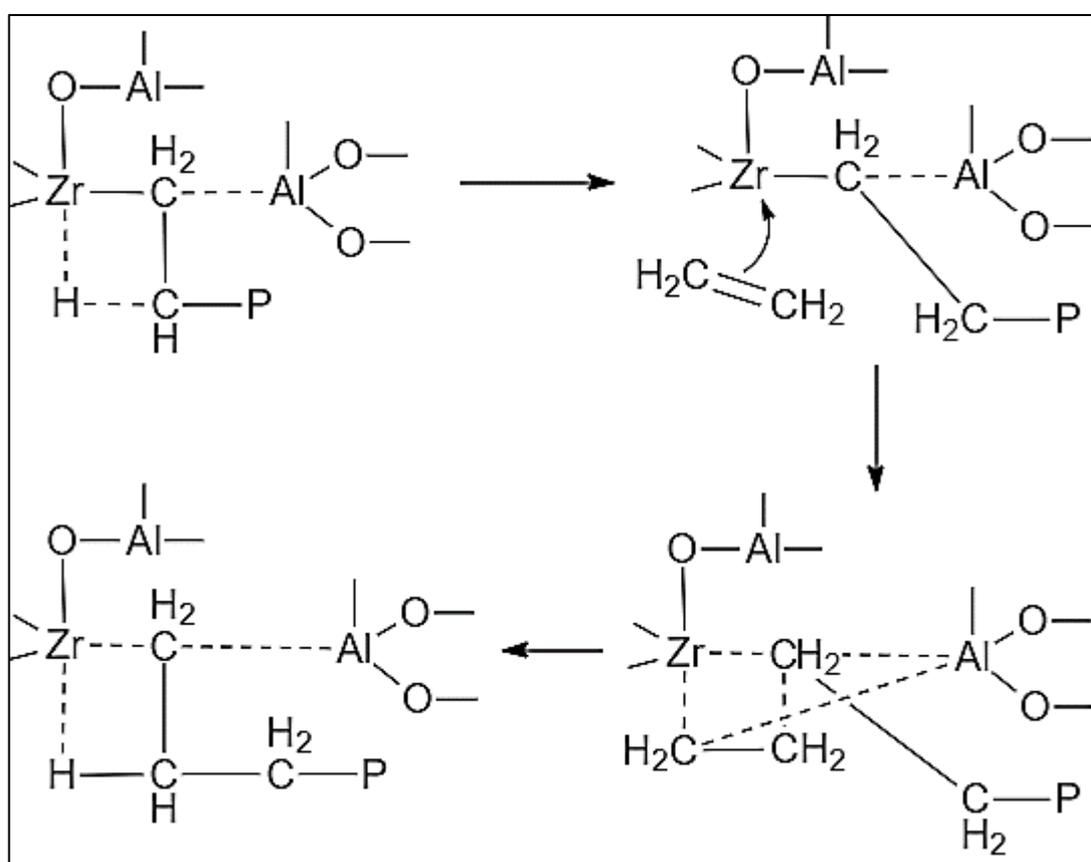


Figura 16: Mecanismo de Kaminsky. Metal de transição é o Zircônio (Adaptada de: Huang, 1995)

3.4.1.2.2. Mecanismo de Corradini

O mecanismo de Corradini usa como premissa o fato de que a reação de polimerização ocorre em duas etapas, sendo a primeira a coordenação do monômero junto ao sítio ativo do catalisador seguida da inserção deste à ligação metal-carbono. Além disso, Corradini assume que o mecanismo é monometálico, assim como o de

Cossee nos heterogêneos. Ao final de cada etapa de inserção de um novo monômero, a nova cadeia polimérica ocupa o sítio que foi previamente ocupado pelo monômero recém adicionado até que se encerre a reação e este fator é essencial para o comportamento estereoespecífico destes catalisadores (Corradini et al., 1991). A Figura 17 mostra como se dá o mecanismo.

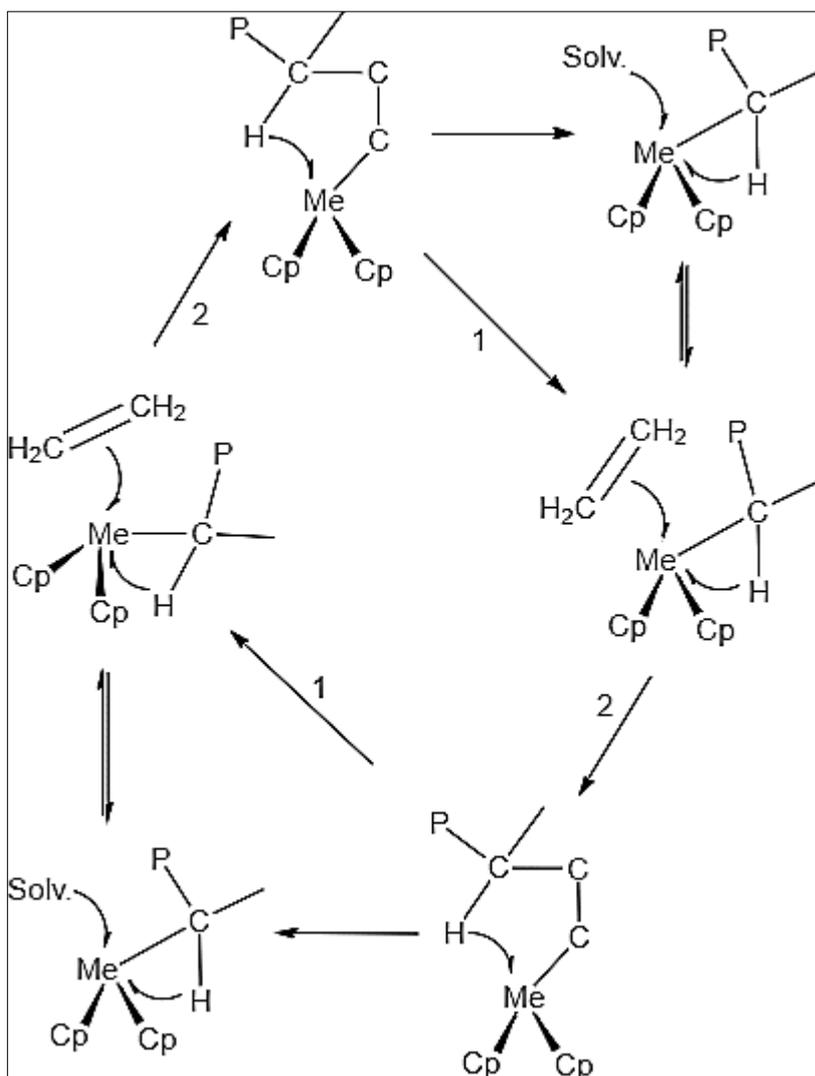


Figura 17: Mecanismo de Corradini para qualquer metal de transição (Adaptada de: Huang, 1995)

3.4.2. Mecanismos de terminação da polimerização

Como toda reação de polimerização, seu fim se dá por uma etapa de terminação que pode acontecer de diversas formas, no entanto, para este tipo de

polimerização podem ser destacadas três: por uma reação de eliminação com transferência de um átomo de hidrogênio ao monômero, gerando uma poliolefina final; Também pode acontecer pelo ataque de hidrogênio à ligação dupla, adicionado como agente de terminação, gerando um polialcano; Por fim, pode haver outra eliminação gerando poliolefina mas, desta vez, gera também um hidreto como subproduto (Kaminsky et al., 1980).

No entanto, não foram encontradas diferenças relevantes o suficiente entre as reações de terminação dos dois sistemas existentes para mencioná-las de forma separada. Desta forma, o presente trabalho assume que os mecanismos de terminação sejam os mesmos, tanto para os sistemas homogêneos quanto para os heterogêneos.

A seguir, uma ilustração representando estas etapas de terminação descritas é exibida na Figura 18 (Kaminsky et al., 1980).

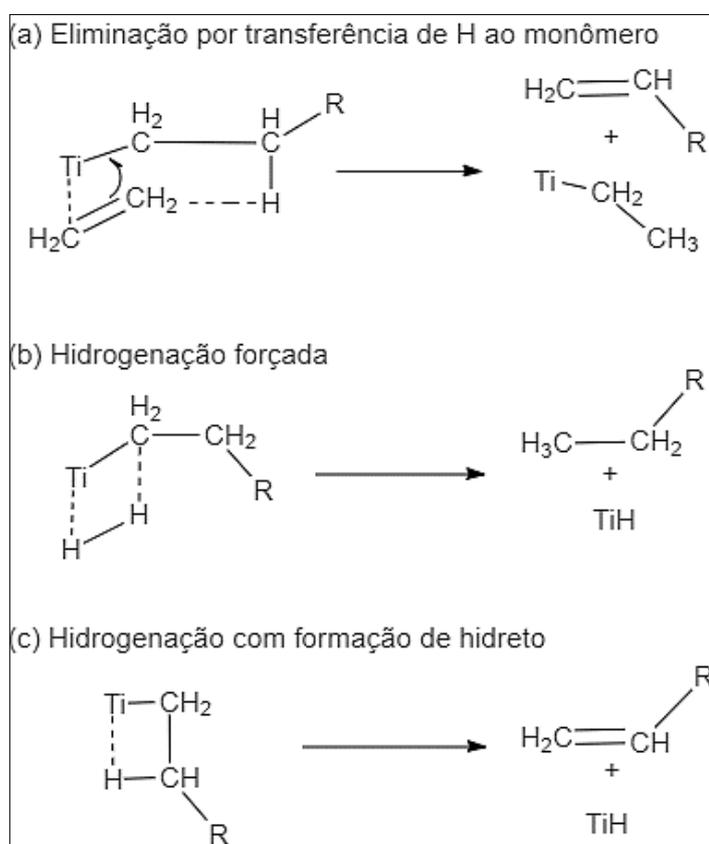


Figura 18: Três reações de terminação possíveis (Adaptada de: Huang, 1995)

3.4.3. Mecanismos de estereoregulação

Como já mencionado no presente trabalho, a conformação espacial na qual os monômeros vão sendo adicionados à cadeia polimérica é de grande importância para o produto. Isto porque, dependendo da conformação adquirida, as características físicas do polímero tornam-se imensamente diferentes e, conseqüentemente, alteram a sua aplicação.

Assim, o domínio de técnicas onde tal controle conformacional fosse possível acabaram sendo fundamentais para a indústria de materiais, no ramo polimérico, e o principal pivô deste domínio foi a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, objeto principal do presente trabalho.

Estas configurações, denominadas taticidade, conforme já discutido, podem ser classificadas em 3 principais: isotática, sindiotática e atática, e são ilustradas na Figura 19.

A isotática refere-se a cadeias poliméricas com uma regularidade conformacional onde a adição dos monômeros é feita sempre se mantendo os radicais iguais na mesma direção. A sindiotática refere-se a cadeias poliméricas que possuem também uma regularidade conformacional, sendo que adição dos monômeros é feita de modo alternado. Na conformação atática, não há qualquer regularidade nestas inserções e o polímero final não possui padrão definido (Marques et al., 1998).

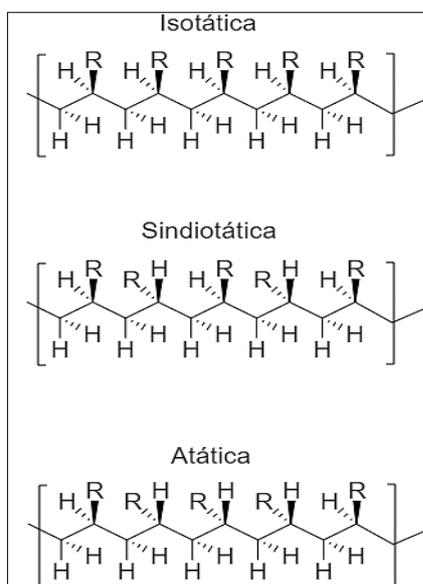


Figura 19: Os três principais tipos de conformação existentes

Ainda há mais classificações mais específicas, que derivam das 3 apresentadas anteriormente, quando apenas parte da cadeia final do polímero em questão apresenta uma regularidade definida e quando essa parte da cadeia tem um início e um final definidos, que são a hemitaticidade e a estereoespecificidade de bloco, respectivamente (Marques et al., 1998). Estas também são mostradas a seguir, nas Figuras 20 e 21.

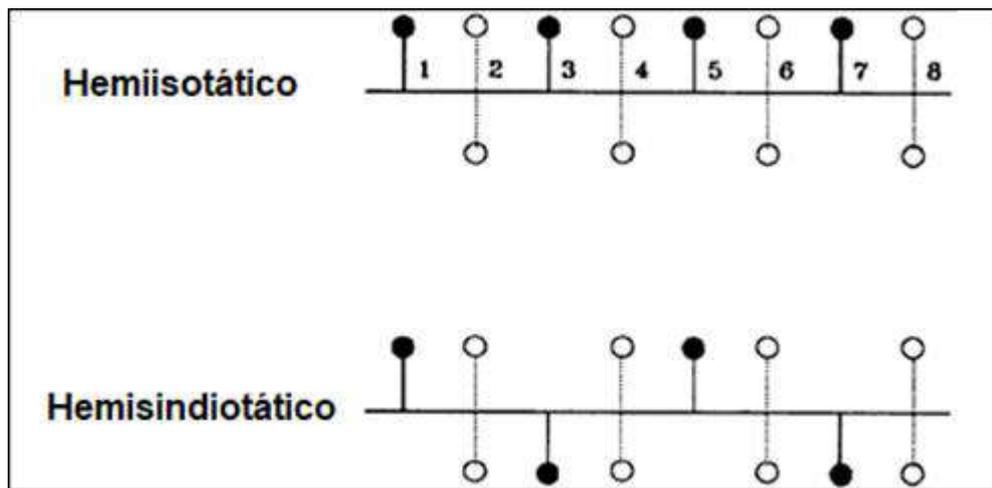


Figura 20: Padrões de hemitaticidade (Adaptada de: Huang, 1995)

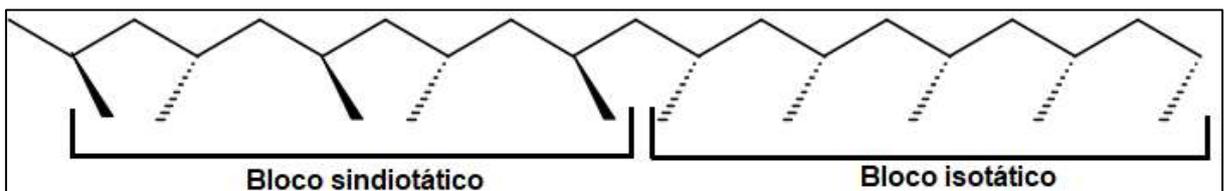


Figura 21: Exemplo de estereoespecificidade de blocos (Adaptada de: Marques et al., 1998)

Com toda esta discussão das conformações dos polímeros gerados, devemos compreender como estas se dão ao longo das reações e, a melhor forma de compreendê-las é através da discussão dos mecanismos de estereorregulação acerca destes compostos, o que será feito a seguir.

3.4.3.1. Catalisadores heterogêneos

Para conseguir explicar a estereoespecificidade das reações, um parâmetro importante é a orientação do monômero na inserção. Por comporem a maior parte das aplicações destes catalisadores, o alvo deste subitem são os monômeros olefínicos, cuja inserção a cadeia principal pode ocorrer de 2 maneiras distintas, chamadas de adição primária e adição secundária. Na primária, a extremidade não substituída do monômero é responsável pelo ataque ao centro ativo do catalisador enquanto que, na secundária, a extremidade não substituída é quem faz este trabalho. Na polimerização isotática ocorre a predominância da adição primária enquanto que na polimerização sindiotática, a secundária. O que explica tais predominâncias é o fato de que, na polimerização isotática há a observação de uma terminação insaturada, que evidencia a ocorrência pela adição primária. Já na polimerização sindiotática, sua característica é designada a uma espécie de erro na etapa de propagação (Zambelli et al, 1974). A Figura 22 ilustra estas 2 maneiras de inserção monomérica.

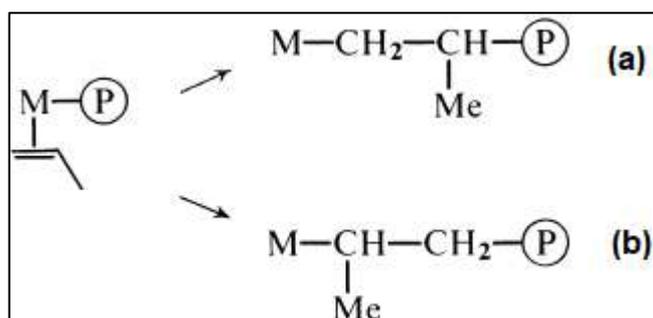


Figura 22: Tipos de inserção monomérica. (a) Primária; (b) Secundária (Adaptada de: Bottrill, 1982)

Outro fator a ser levando em consideração para o entendimento destas reações é quanto à forma espacial na qual o monômero é inserido ao centro ativo. Para esta análise, faz sentido abordar monômeros olefínicos que possuam 3 ou mais carbonos, já que no caso do etileno não há ocorrência de isomeria espacial, já que os substituintes dos carbonos são todos hidrogênios (Zambelli et al, 1974).

No caso do propileno, dependendo da ocorrência, a espécie recebe um nome diferente: *erythro*, para a ocorrência cis e *threo* para a ocorrência trans (Bottrill et al, 1982), mostrados na Figura 23.

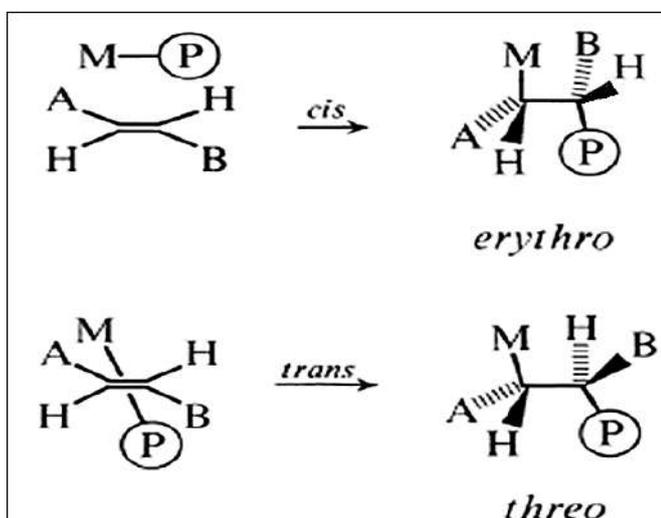


Figura 23: Ocorrência de inserção cis/trans (Adaptada de: Bottrill, 1982)

Quanto ao mecanismo de estereoespecificidade, há a consideração de 3 tipos distintos. Esses tipos de mecanismos dizem respeito ao tipo de conformação obtida na reação. Apesar de serem distintos, todos pautam-se nas interações e impedimentos espaciais dos constituintes da molécula (Zambelli et al, 1974).

Como primeira proposta de mecanismo, para a conformação isotática há a consideração de que a aproximação do monômero da cadeia principal e a adição dos monômeros ocorre sempre na mesma posição e direção, através da dupla ligação destes. Já para a sindiotática, há uma alternância nestas aproximação e inserção, configurando o que já foi mencionado anteriormente como um erro na adição. Por fim, a configuração atática é resultado de um mecanismo híbrido dos dois anteriores. A geometria da inserção é controlada sempre pela configuração da última unidade monomérica incorporada à cadeia principal (Bottrill et al, 1982).

A segunda proposta é que o controle estereoespecífico ocorre devido a posição espacial da inserção das unidades monoméricas. No caso da conformação isotática do polipropileno, por exemplo, há a formação de uma estrutura helicoidal

enquanto que na sindiotática observa-se um arranjo planar em zigue-zague. Segundo tal proposta, estas estruturas formadas durante a adição são tais que, as adições dos próximos monômeros só podem ser feitas em determinada posição para que não haja impedimento estérico, justificando a sua conformação final (Bottrill et al, 1974).

E a terceira proposta é a que considera as conformações ocorrendo devido à assimetria do centro ligante do metal de transição do catalisador (Zambelli et al, 1974).

3.4.3.2. Catalisadores homogêneos

Os catalisadores homogêneos possuem a capacidade de catalisarem as suas reações com uma enorme variedade do controle estereoquímico e este controle depende exclusivamente dos ligantes ciclopentadienis do centro ativo do metaloceno. Sendo assim, o fator preponderante para que se possa obter o controle desejado da estereoespecificidade da reação passa pela escolha adequada dos metalocenos. Estes catalisadores possuem eficiência do controle estereoespecífico das seguintes polimerizações: olefinas lineares, olefinas cíclicas e dienos (ciclopimerização) (Huang et al, 1995).

A estereoseletividade destes catalisadores é conferida a interações estéricas entre os ciclopentadienis, que são as estruturas mais volumosas dos metalocenos e, portanto, mais influentes, e o centro ativo do último monômero inserido a cadeia polimérica principal. Outros fatores, como a temperatura da polimerização e a concentração do MAO também se mostram bastante influentes no resultado final do comportamento estérico do produto (Huang et al, 1995).

Alguns mecanismos com uma abordagem química, espacial e quântica bastante acentuadas foram propostos, tais como: modelo de Pino, modelo de Corradini e o modelo de Brintzinger (Huang et al, 1995).

4. Monitoramento tecnológico

Seguindo com o presente trabalho sobre a evolução dos catalisadores Ziegler-Natta, o monitoramento tecnológico aparece como uma ferramenta bastante interessante no que diz respeito a tentar compreender e fazer projeções acerca de seu futuro na indústria química.

Para o referido monitoramento, 4 bases de dados foram escolhidas, sendo 2 bases de artigos científicos (Web of Science e Scopus) e 2 bases de patentes (Patents inspiration e INPI), para haver um mapeamento tanto do que está sendo pesquisado na área, caso dos artigos, quanto do que está sendo aplicado, caso das patentes.

A escolha pelas bases específicas foi feita adotando alguns critérios. Para a *Scopus*, a escolha foi pautada em sua abrangência, já que esta possui uma quantidade grande de trabalhos vinculados (cerca de 19.000 títulos vinculados). A *Web of Science* foi escolhida por possuir uma grande quantidade de artigos também (cerca de 12.000). Para a *Patents inspiration*, além de ser uma importante base internacional, também possui ferramentas de análise de dados bastante interessantes e úteis. Para a INPI, o fato de ser uma base de dados puramente brasileira, a fim de mostrar como o Brasil está inserido neste ramo.

Foi adotado o mesmo conjunto de palavras para realização da pesquisa em todas as 4 bases utilizadas: *Ziegler Natta catalysts*, para as bases internacionais; *Catalisadores Ziegler Natta*, no INPI.

A seguir, um detalhamento maior dos resultados obtidos será abordado, dividindo as abordagens nas bases de artigos e as bases de patentes.

4.1. Monitoramento em artigos científicos

Na base *Web of Science*, foi feita uma pesquisa utilizando como filtro principal: todos os anos e a busca por tópico. Já para a *Scopus*, por não haver a mesma opção de filtro principal, utilizou-se: *Title, Abstract and Keyword*. Em seguida, dentro dos primeiros filtros de ambas, foi feito um refinamento no resultado da busca, a fim de uma exploração mais ampla dos dados. Dentro deste refinamento, foram

utilizados os filtros mais relevantes para uma boa análise: ano da publicação, categorias e países. Os resultados da busca principal nas duas bases são mostrados na Figura 24.

The image shows two overlapping search result panels. The left panel is from Scopus, displaying '3,214 document results' for the search query 'TITLE-ABS-KEY (ziegler AND natta AND catalysts)'. The right panel is from Web of Science, showing 'Resultados: 2.036' (de Principal Coleção do Web of Science) for the same query. It also lists the search topic as 'Você pesquisou por: TÓPICO: ("ziegler natta catalysts")' and provides details on the time frame and indices used.

Figura 24: Resultados das buscas principais

Como primeiro parâmetro de análise do refinamento feito em ambas as bases, temos o filtro: *Categoria*, no *Web of Science* ou *Affiliation*, no *Scopus*. O resultado é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do refinamento de busca - Categoria/Subject Area

<i>Web of Science</i>		<i>Scopus</i>	
<i>Categoria</i>	Número de trabalhos	<i>Subject Area</i>	Número de trabalhos
Ciência de Polímeros	1181	Ciência dos Materiais	1970
Físico-Química	310	Engenharia Química	1073
Química Multidisciplinar	223	Física e Astronomia	473
Química Inorgânica Nuclear	214	Engenharia	444
Engenharia Química	174	Energia	169
Química Orgânica	154	Biologia, Genética e Biologia Molecular	158
Ciência dos Materiais	59	Ciência Ambiental	44
Química Aplicada	39		
Nanotecnologia	23		
Física da Matéria Condensada	21		

Deste filtro, a análise não nos traz grandes conclusões, uma vez que se trata de um filtro muito subjetivo já que o autor classifica o seu trabalho na categoria que achar mais adequada, mesmo este abrangendo mais de uma categoria, ou mesmo pertencendo à outra, dependendo da ótica de quem interpreta.

No entanto, apesar desta subjetividade, pode-se reparar que o assunto é mesmo relevante para a química dos polímeros, para a ciência dos materiais e engenharia química, que foram as categorias que obtiveram os maiores números. Vale ressaltar, na coluna do *Web of Science*, a presença da categoria: Nanotecnologia, o que pode indicar uma certa tendência em inovações no ramo.

O parâmetro seguinte explorado é o que foi representado pelo filtro: *Ano*, no *Web of Science* e *Year*, no *Scopus*. O resultado é apresentado na Figura 25, na forma de gráfico, pois em tabela ocuparia um espaço muito grande.

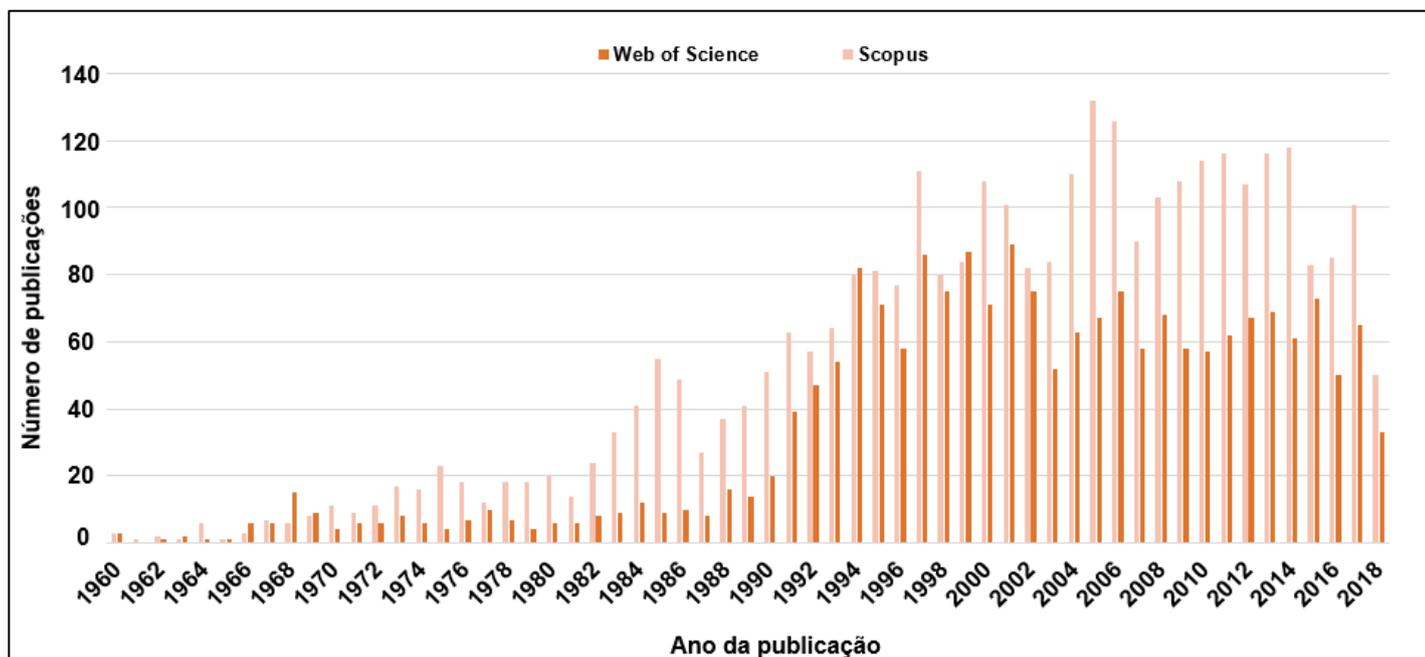


Figura 25: Número de trabalhos por ano - *Web of Science* x *Scopus*

Analisando o gráfico gerado, alguns pontos podem ser observados quanto ao seu comportamento. O primeiro deles é justamente uma comparação individual entre as 2 bases, que já era esperado um resultado geral de publicações no *Scopus*

maior que no *Web of Science*, uma vez que na busca principal o primeiro forneceu mais de 1000 resultados a mais. Num contexto geral, a tendência esperada de crescimento ao longo do tempo, por conta da corrida dos países por tecnologia e inovação, principalmente em ciência de materiais, é observada, com uma queda ou outra em determinados pontos.

Outro ponto relevante para a análise do gráfico é relacionar alguns anos com o seu respectivo comportamento. Por exemplo, no início, 1961, estava bem próximo da descoberta da primeira geração de catalisadores Ziegler-Natta, fazendo sentido o gráfico iniciar-se neste ano. Ao final dos anos 60 (entre 1967 e 1970) observa-se um primeiro pico, que pode ser relacionado com o fato do aprimoramento da primeira geração, com a adição de uma base de Lewis. Em meados dos anos 70, observa-se um pico ainda maior que o anterior, que se relaciona exatamente com a época da descoberta da segunda geração de catalisadores. Em meados dos anos 80 vem a terceira geração dos catalisadores, que foi a adição de uma matriz sólida de $MgCl_2$ ao meio catalítico, e, no gráfico, também se observa um pico acentuado, fazendo sentido sua relação direta. A parte do gráfico que mais chama atenção é justamente após os anos 90, que acaba coincidindo com a descoberta de um novo conceito de catálise Ziegler-Natta, que foi a catálise homogênea, com os metalocenos. A partir desse ano, observa-se tendência sempre alta com relação às publicações anuais, já que um novo conceito de catálise acabara de ser descoberto.

Em seguida, o filtro: *Países*, no *Web of Science* e *Country/territory* no *Scopus*, forneceu os resultados ilustrados na Figura 26.

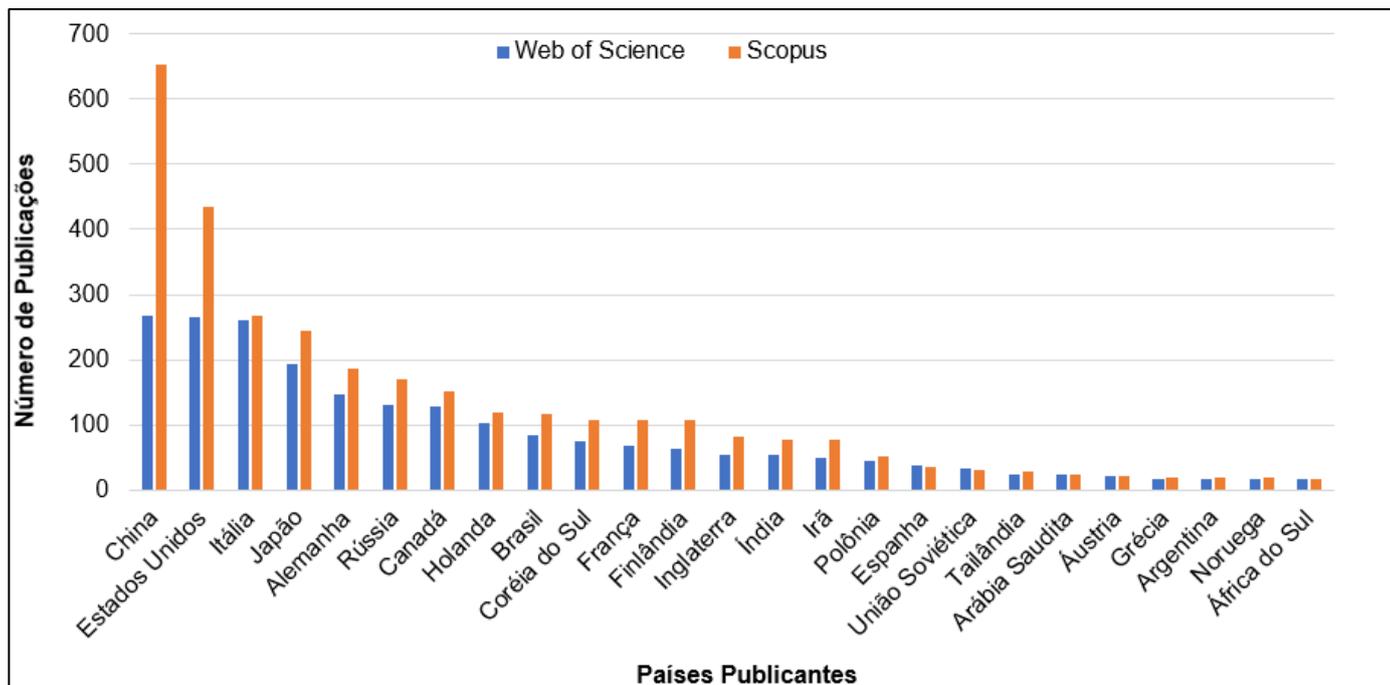


Figura 26: Publicações por Países - *Web of Science* x *Scopus*

Algumas considerações importantes podem ser feitas acerca do resultado gerado. A primeira delas é a presença do Brasil entre os 10 maiores pesquisadores do assunto, mostrando que mesmo diante de todas as dificuldades atravessadas, principalmente econômicas, que acabam implicando em falta de recursos para a Ciência e Tecnologia, o país segue sendo referência nesse quesito, à frente inclusive de grandes potências, como Inglaterra e França e tecnicamente empatado com a Holanda. Além disso, o fato de possuir um grande domínio do petróleo, sendo detentora de grandes reservas, acaba aquecendo este campo, já que foi visto ao longo de todo presente trabalho que a aplicação dos catalisadores Ziegler-Natta se dá majoritariamente em reações de polimerização de olefinas, que são derivadas do petróleo. Tal tendência não acontece com países do Oriente médio, como Irã e Arábia Saudita, que possuem também grande domínio de um petróleo até de melhor qualidade que o brasileiro, mas não se encontram entre as que mais pesquisam nesse assunto, valorizando ainda mais a colocação do Brasil.

O destaque para a China fica por conta de, além de sua grande população, ser um país em constante desenvolvimento, que acaba implicando em pesquisa

também. Além disso, é conhecida pela sua forte produção de diversos bens, como brinquedos, eletrônicos e etc. Sendo assim, a busca por materiais alternativos aos utilizados em outra época, como plásticos, que são mais leves, pode ser uma boa explicação para a China aparecer no topo desta lista. A mesma justificativa vale para os Estados Unidos e o Japão, que já são reconhecidamente duas das maiores potências do mundo, no quesito pesquisa e desenvolvimento.

Alemanha e Itália aparecem como as pioneiras nos estudos dos Ziegler-Natta, e por isso, como já era de se esperar, a continuidade no trabalho dos pesquisadores que originaram esta família de catalisadores aparece como uma possível justificativa. Além disso, a alternativa por materiais também pode explicar, já que a Itália é reconhecidamente referência em arquitetura e está sempre inovando em materiais.

4.2. Monitoramento em patentes

Na base *Patents Inspiration*, foi feita uma pesquisa utilizando como filtros principais: a palavra-chave *Ziegler Natta Catalysts* a ser pesquisada em *Title, Abstract or Description*. Além disso, foi também filtrado para buscar apenas as patentes já concedidas e no maior intervalo de tempo que a plataforma permite. Já para a INPI, por não haver a mesma opção de filtro principal, utilizaram-se 2: A busca da palavra-chave, já mencionada, nos Títulos e nos Resumos. A plataforma INPI não possui ferramentas para o tratamento dos dados obtidos com a pesquisa, já que compete somente às patentes depositadas no Brasil. Na *Patents Inspiration*, tal tratamento já foi possível, e então foram analisados parâmetros como: Países depositantes, anos dos pedidos e instituições requerentes (tanto empresas quanto universidades).

Os resultados destas buscas estão ilustrados nas Figura 27 e 28.

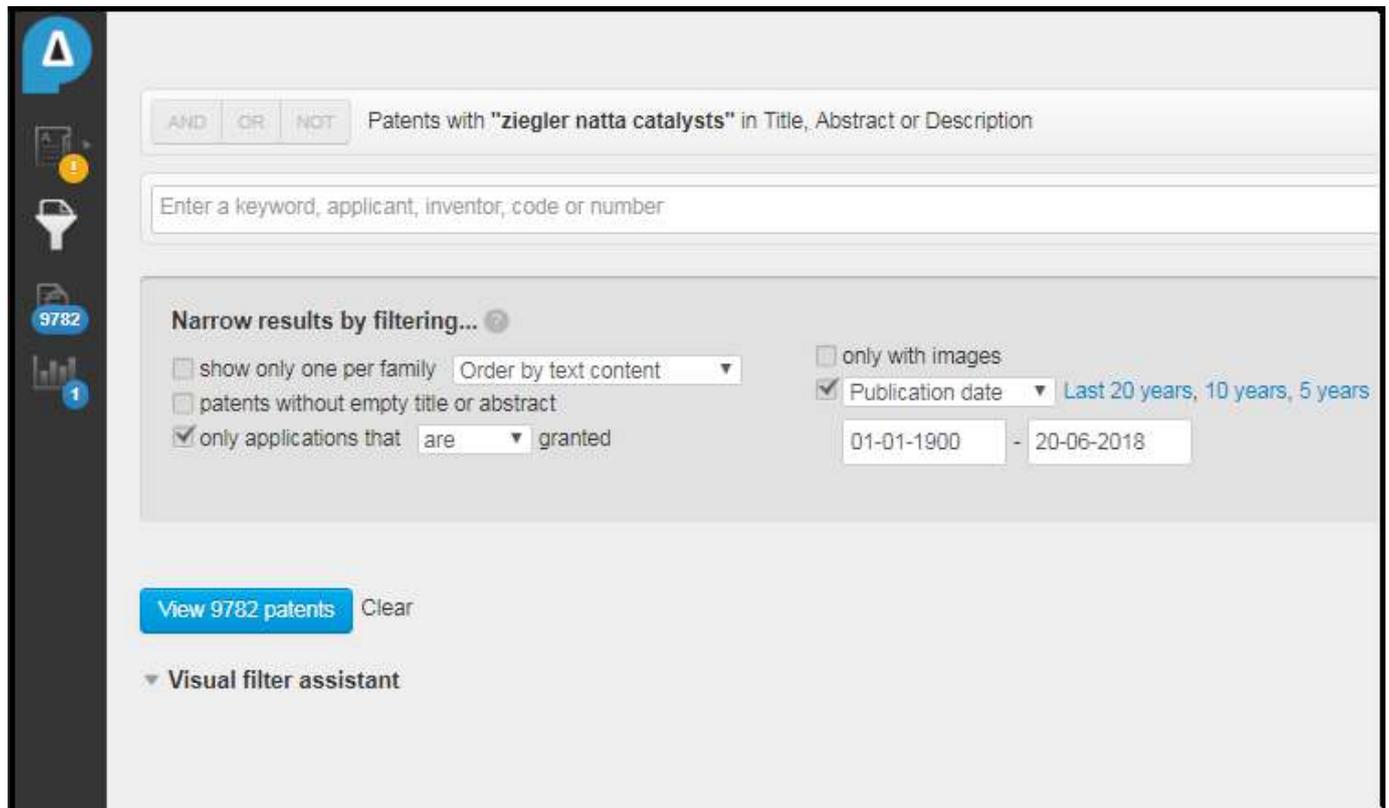


Figura 27: Resultado da busca no *Patents Inspiration*

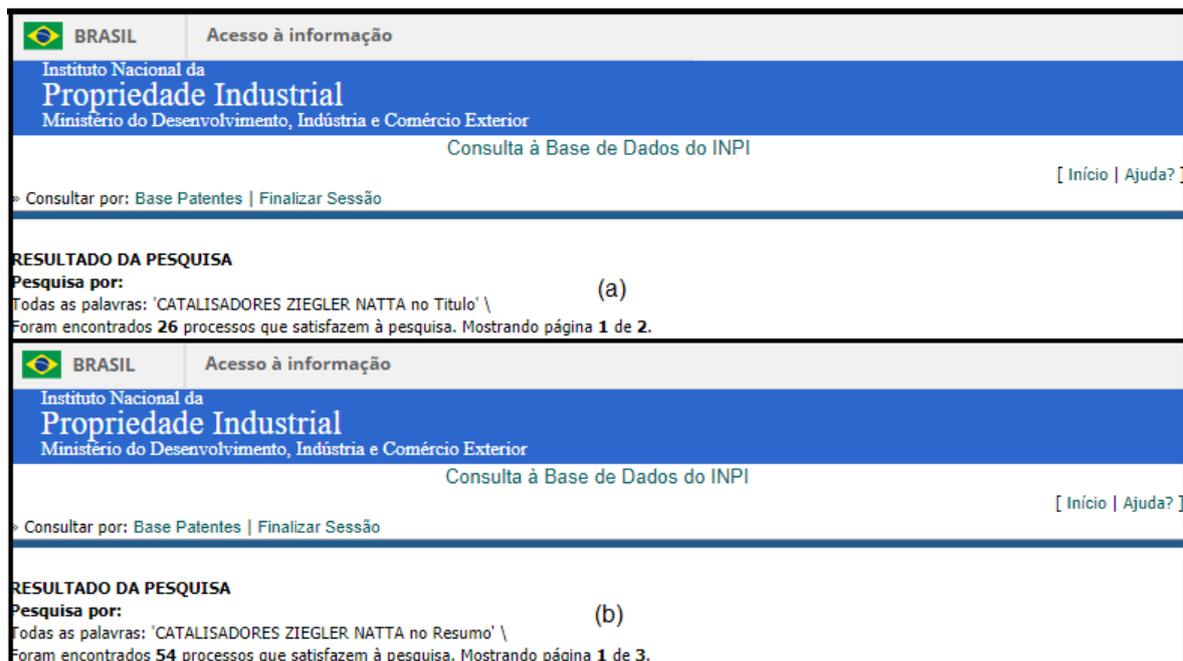


Figura 28: Resultados das buscas no INPI. (a) no Título; (b) no Resumo

O resultado global das duas bases de patentes já era esperado, já que o Brasil é um país reconhecidamente sem tradição em depósitos de patentes, muito por conta da enorme burocracia e da longa espera até se ter a concessão feita (espera esta que chega a durar 15 anos).

Na *Patents Inspiration*, os dados puderam ser tratados com uma maior riqueza de detalhes, nos conferindo um maior embasamento para discutir acerca dos resultados. Primeiramente, analisando o refino por ano, obtivemos o resultado ilustrado na Figura 29.

Percebe-se o mesmo padrão apresentado nos resultados das bases de dados de artigos, com os mesmos picos de crescimento e queda nas mesmas faixas de ano, o que se pode inferir como positivo, uma vez que as patentes sempre se iniciam com bastante estudo teórico, representados pelos artigos. Então, as mesmas justificativas dadas para os resultados dos artigos científicos, valem também para esta.

A análise de depositantes por países também se faz importante, a fim de observar a tendência mundial dos países que mais têm aplicado na prática os seus estudos teóricos. A Tabela 4 mostra o resultado por países e a Figura 26, uma ilustração dos resultados da tabela.

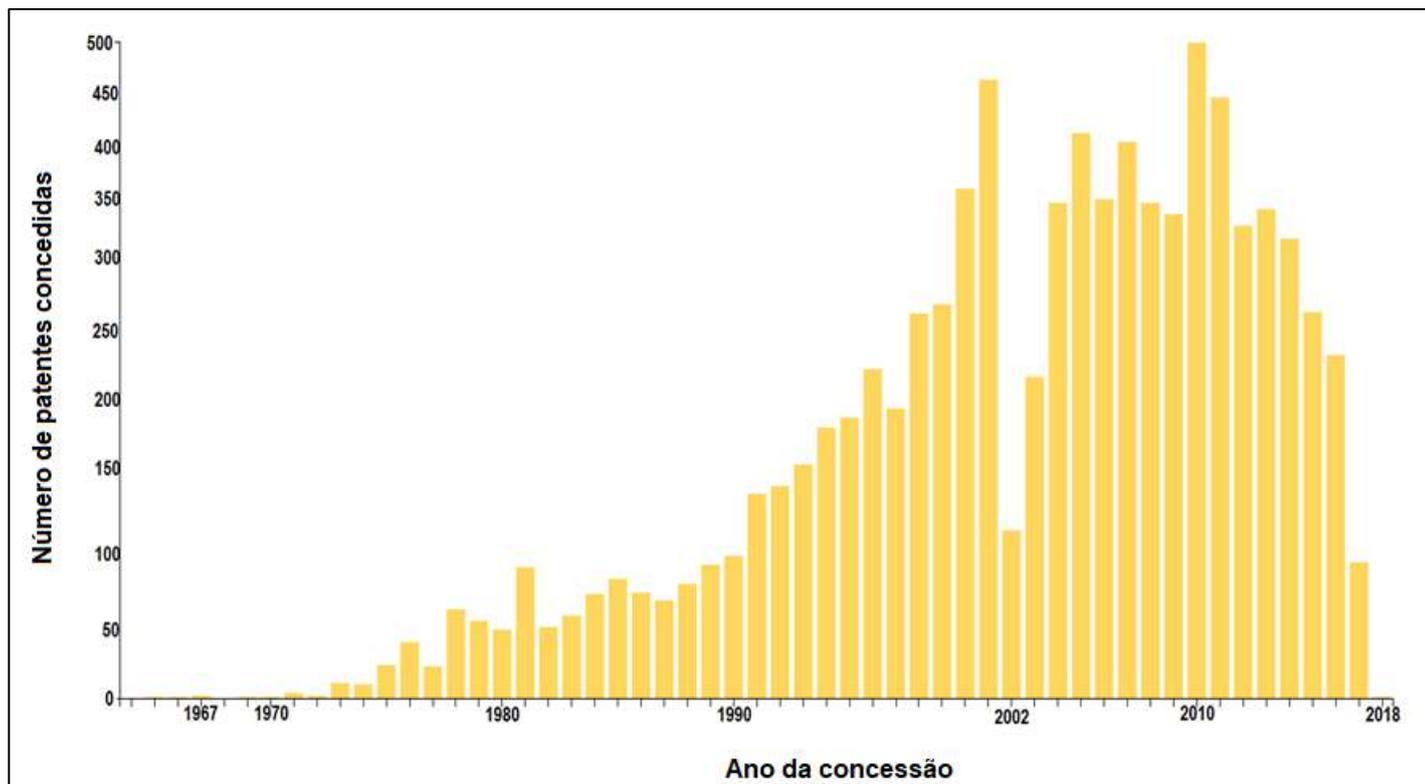


Figura 29: Número de patentes concedidas por ano

Tabela 4: Número de patentes por países depositantes

Países depositantes	Nº de patentes
Estados Unidos	5834
Alemanha	989
Japão	955
Suíça	587
Finlândia	349
Áustria	318
Itália	298
Reino Unido	282
Bélgica	261
Holanda	235
China	204
França	178
Canadá	129
Rússia	31
Brasil	29

Assim como no resultado da busca por ano de aplicação, na teoria, era esperado o mesmo comportamento destes resultados em comparação com os dos artigos científicos. No entanto, salvo países como Estados Unidos, Alemanha e Japão, observa-se total discrepância, principalmente na posição da China neste ranking. Algumas hipóteses podem ser levantadas a fim de ajudar a entender o porquê deste comportamento. Primeiramente, podemos sugerir que os países têm importado tecnologia, ao invés de simplesmente utilizar o seu conhecimento adquirido para desenvolver produtos e processos. Assim, pode-se dizer que o conhecimento científico ainda se encontra meramente nas universidades, sem qualquer aplicação prática na sociedade. Essas hipóteses levantadas podem estar relacionadas à mentalidade dos pesquisadores do país, que podem não fazer questão de terem seu conhecimento aplicado, apenas por ego. Além desta, a situação econômica do país é um fator bastante importante: quanto maior a renda *per capita*, maior o investimento do país em tecnologia (patentes).

Por fim, também pode ser feita a análise do conteúdo das patentes em si, para poder se ter noção de qual o principal foco da pesquisa e desenvolvimento no que diz respeito aos catalisadores Ziegler-Natta. Assim, o resultado obtido consta na Tabela 5.

Tabela 5: Número de patentes por conteúdo

Conteúdo da Patente	Nº de patentes
Catalisadores de polimerização	3679
Homopolímeros e Copolímeros contendo 1 insaturação	3561
Características e propriedades dos polímeros	3026
Processos de polimerização	1710
Resinas sintéticas	1334
Misturas poliméricas	1300

Os resultados aqui acabam corroborando tudo o que foi dito no presente trabalho sobre as aplicações dos catalisadores Ziegler-Natta. Observa-se que todas as patentes concedidas possuem como assunto principal as reações de polimerização, com uma ênfase nos próprios catalisadores em si, onde já se abrangem as evoluções dos catalisadores e, conseqüentemente o estudo sobre a

catálise homogênea dos metalocênicos, nos produtos das reações catalisadas e em suas propriedades, totalizando quase que 75% dos assuntos das patentes concedidas.

Para a base do INPI, por conta da ausência de recursos da própria plataforma, além do fato de ser uma base brasileira, não fazendo sentido um refinamento das buscas por países, pouca informação pôde ser retirada dos resultados. A Tabela 6 mostra a evolução anual das patentes requeridas.

Tabela 6: Resultado das buscas no INPI, nos 2 filtros, por ano do depósito

No título		No resumo	
Ano do depósito	Nº de patentes	Ano do depósito	Nº de patentes
1983	1	1992	2
1990	2	1993	3
1992	2	1995	2
1993	1	1996	1
2001	1	1999	8
2002	2	2000	2
2003	2	2001	3
2004	1	2002	6
2007	1	2003	5
2009	1	2004	5
2010	1	2005	2
2011	2	2006	1
2013	4	2007	2
2014	1	2010	1
2015	1	2011	4
2016	2	2012	1
		2013	4
		2014	2

Podemos atribuir o baixo número de patentes requeridas à justamente o que foi mencionado no início deste subitem, que é a questão da burocracia e o tempo de espera para que se tenha a patente devidamente concedida. Além disso, pode-se mencionar alguma relação política, no que diz respeito à falta de recursos repassados ao setor de pesquisa e desenvolvimento, o que acaba desacelerando-o.

Quanto ao conteúdo das patentes, após uma breve análise pôde-se observar que todos os depósitos têm a ver, em sua grande maioria, com polimerização, havendo uma divisão entre patentes de produção do próprio catalisador, aplicação do catalisador para outras obtenções e ainda processos de polimerização utilizando estes catalisadores.

5. Conclusões

Com a apreciação do presente trabalho pode-se afirmar que os polímeros têm sua aplicação em larga escala hoje em todo cenário mundial graças à descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta e seu frequente aprimoramento, permitindo assim uma maior eficiência nos processos de produção, possibilitando a sua volumosa utilização, o que seria inviável sem os aprimoramentos, uma vez que os processos possuíam várias etapas que acarretavam em um custo final mais elevado do produto final.

A produção de polímeros possui grande versatilidade, uma vez que existem diversas técnicas e processos para o mesmo fim, desde os mais simples até os mais complexos, cada qual com sua peculiaridade. Dos processos apresentados, pode-se concluir que o processo HERCULES, em relação aos outros dois apresentados, é o que possui o maior custo operacional, uma vez que envolve um maior número de operações unitárias para as separações necessárias.

Em relação a seus mecanismos, pode-se concluir que, apesar de bem definidos e corroborarem o esperado pela teoria com certa eficiência, ainda possuem pontos não tão claros, o que abre a possibilidade para o surgimento de novas propostas que mitiguem cada vez mais estes pontos.

Além disso, com o monitoramento tecnológico é possível observar certas tendências, como países desenvolvidos liderando o ranking de artigos publicados e, principalmente, o de patentes concedidas, e ainda os conteúdos das patentes serem voltados quase que em sua totalidade para a polimerização, que corrobora o que foi dito ao longo de todo trabalho, mostrando ser realmente a principal aplicação destes catalisadores.

6. Referências Bibliográficas

APARECIDA, E. L. **Modelagem e Simulação de Reatores Industriais em Fase Líquida do Tipo Loop para Polimerização de Propileno**. 2007. 99 f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BOOR, J. Jr. **Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations**. New York, Academic Press, Inc. 1979.

BOTTRILL, M. *et al.* **Ziegler-Natta Catalysis**. 1982.

BRINTZINGER, H. H. *et al.* **Synthesis and Crystal Structure of a Chiral *ansa*-Zirconocene Derivate with Ethylene-Bridged Tetrahydroindenyl Ligands**. Journal of Organometallic Chemistry. 288, 63-67, 1985.

CERRUTI, L. **Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts: A Discourse on Industrial Catalysis**. HYLE – An International Journal for Philosophy of Chemistry. 5, 3-41, 1999.

CHIEN, J. C. W. **Coordination Polymerization: A Memorial to Karl Ziegler**. New York, Academic Press, Inc. 1975.

CLAVERIE, J. P. and SCHAPER, F. **Ziegler-Natta Catalysis: 50 years after the Nobel Prize**. MRS Bulletin. 38, 213-216, 2013.

COATES, G. W. and WAYMOUTH, R. M. **Transition Metals in Polymer Synthesis: Ziegler-Natta Reaction**. 1995.

CORRADINI, P. and GUERRA, G. **Models for the Stereospecificity in Homogeneous and Heterogeneous Ziegler-Natta Polymerizations**. Progress in Polymer Science. 16, 239-257, 1991.

HUANG, J. and REMPEL, J. L. **Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization: Mechanistic Insights from Metallocene Systems**. Progress in Polymer Science. 20, 459-526, 1995.

IC. **Polypropylene: The way ahead**. International Conference, The Plastic and Rubber Institute, 1989.

KAMINSKY, W. and SINN, H. **Ziegler-Natta Catalysis**. Advances in Organometallic Chemistry. 18, 99-143, 1980.

KAMINSKY, W. and STEIGER, R. **Polymerization of Olefins with Homogeneous Zirconocene/Alumoxane Catalysts**. Polyhedron. 7, nº 22/23, 2375-2381, 1988.

LAUHER, J. W. and HOFFMANN, R. **Structure and Chemistry of Bis(cyclopentadienyl)-ML_n Complexes**. Journal of the American Chemical Society. 98, nº 7, 1729-1742, 1976.

LIAO, S. *et al.* **Isospecific Polymerization of Styrene with Modified Ziegler-Type Catalysts**. Polymer. 42, 4087-4090, 2001.

MANO, E. B.; Mendes, L. C. **Introdução a polímeros**. 2 ed, São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999.

MARQUES, M. F. V. *et al.* **Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 8, nº 3, 26-40, 1998.

McMILLAN, Frank M. **The Chain Straighteners: Fruitful Innovation: The Discovery of Linear and Stereoregular Synthetic Polymers**. 1979.

MINSKER, K. S. *et al.* **Active Sites Structure and Mechanism of Stereospecific Polymerization of α -Olefins and Dienes Employing Ziegler-Natta Catalysts**. Journal of Macromolecular Science. 27, nº 1, part C, 1-90, 1987.

MOORE, E.P. **Polypropylene Handbook-Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications**, 11-14, 256-301, 1996.

NIFANT'EV, I. E. *et al.* **Titanium–Magnesium Nanocatalysts of Polymerization (Review)**. Petroleum Chemistry. 56, nº 6, 480-490, 2016.

SAUTER, D. W. *et al.* **Polyolefins, a Success Story**. Polymers. 9, nº 6, 1-13, 2017.

YSTENES, M. **Predictions from the Trigger Mechanism for Ziegler-Natta Polymerization of α -Olefins**. Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia. 66, 71-82, 1993.

ZAMBELLI, A. and TOSI, C. **Stereochemistry of Propylene Polymerization.** Advances in Polymer Science. 15, 31-60, 1974.

ZIEGLER, K. **A Forty Years' Stroll Through the Realms of Organometallic Chemistry.** 1968.

www.inpi.gov.br – *Acessado em: 20/04/2018; 13/06/2018 e 24/07/2018.*

www.patentsinspiration.com – *Acessado em: 20/04/2018; 13/06/2018 e 24/07/2018.*