AVANÇOS NAS TECNOLOGIAS DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO DE ALTO IMPACTO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Renan José Colombelli – Aluno do Curso de Engenharia Química
Escola Politécnica - PUCRS

Resumo

Este artigo revisa os avanços nas tecnologias de polimerização do polipropileno de alto impacto (PP), destacando o desenvolvimento de novos catalisadores Ziegler-Natta e processos multireatores. A evolução dos catalisadores, especialmente a partir da terceira geração, a introdução e aprimoramento de métodos de polimerização multireatores, como Spheripol e Borstar, e a concepção de novos reatores, como os multizona, permitiram a produção de PP com propriedades mecânicas e térmicas aprimoradas. Essas inovações ampliaram significativamente as aplicações do PP, desde embalagens e componentes automotivos até produtos médicos. A revisão bibliográfica fundamenta-se na análise de artigos científicos, livros e teses relevantes, fornecendo uma visão abrangente das melhorias nas propriedades e processos de produção do PP.

Palavras-chave: Polipropileno de alto impacto. Tecnologias de polimerização. Copolímeros heterofásicos.

Abstract

This article reviews the advancements in high-impact polypropylene (PP) polymerization technologies, highlighting the development of new Ziegler-Natta catalysts and multireactor processes. The evolution of catalysts, especially from the third generation onwards, the introduction and improvement of multireactor polymerization methods such as Spheripol and Borstar, and the design of new reactors, such as multizone reactors, have enabled the production of PP with enhanced mechanical and thermal properties. These innovations have significantly expanded PP applications, ranging from packaging and automotive components to medical products. The literature review is based relevant scientific articles, books, and theses, providing a comprehensive overview of improvements in PP properties and production processes.

Keywords: *High-impact polypropylene. Polymerization technologies. Heterophasic copolymers.*

1 INTRODUÇÃO

Na categoria dos polímeros termoplásticos, o polipropileno de alto impacto (PP) é um dos mais amplamente utilizados em todo o mundo, apresentando excelentes propriedades mecânicas e alta versatilidade. Após a sua descoberta na década de 1950, o PP tem sido continuamente aprimorado para atender às crescentes demandas de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, durabilidade e flexibilidade (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013).

Nas últimas décadas, avanços significativos nas tecnologias de polimerização têm permitido a produção de polipropileno com propriedades cada vez mais aprimoradas. Essas inovações incluem o desenvolvimento de novos catalisadores, métodos de polimerização e processos em múltiplos reatores. Essas melhorias têm ampliado consideravelmente a gama de aplicações do PP, indo desde embalagens e componentes automotivos, até produtos médicos e sistemas de tubulação (WANG; HAN; XU, 2019).

A evolução dos copolímeros de polipropileno começou com a adição de elastômeros ao PP isotático para melhorar sua resistência ao impacto em baixas temperaturas. Inicialmente, a incorporação de PP com elastômeros como borracha de etileno-propileno (EPR) era realizada por meio da mistura dos componentes fundidos. Posteriormente, a introdução de processos em reatores múltiplos, como o processo Novolen, permitiu a produção de copolímeros com estruturas de fase dispersa mais complexas, conhecidas como copolímeros heterofásicos (HECOs) (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013).

O desenvolvimento e aprimoramento de métodos multireatores, como Spheripol, Unipol, Spherizone, Innovene e Borstar, possibilitaram a produção de copolímeros de polipropileno com propriedades mecânicas avançadas. Essas tecnologias realizam polimerização em duas etapas utilizando diferentes abordagens, como reatores loop em fase líquida combinados com reatores em fase gás, além de reatores de circulação multizona, possibilitando o melhor controle da morfologia das partículas e otimizando a produtividade (KETIN et al., 2019).

As constantes evoluções nas tecnologias de catalisadores, especialmente os Ziegler-Natta a partir da terceira geração, foram cruciais para a melhoria das propriedades dos copolímeros de PP. O uso de suportes à base de $MgCl_2$, o aprimoramento do fenômeno

réplica, e o uso de múltiplos doadores de elétrons externos da sexta geração, trouxeram aumentos em produtividade, simplificação de processos e polímeros com combinações e características únicas (WANG; HAN; XU, 2019).

Este artigo tem como objetivo destacar os principais avanços históricos nas tecnologias de polimerização do PP de alto impacto, com ênfase nos catalisadores Ziegler-Natta e em processos multireatores. Foram evidenciadas as maneiras com que essas tecnologias têm aprimorado as suas propriedades e seus processos de produção, e para isso, foi realizada uma revisão bibliográfica, analisando artigos científicos, livros e teses relevantes na área de estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO E DESCOBERTA

O polipropileno (PP) é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados no mundo, sendo conhecido por suas excelentes propriedades mecânicas e alta versatilidade. Sua descoberta ocorreu na década de 1950, quando os cientistas Paul Hogan e Robert Banks, trabalhando na Phillips Petroleum Company, acidentalmente sintetizaram o PP em 1951 (HOSSAIN et al., 2023). A produção comercial de PP começou em 1954 pela mesma empresa, inicialmente vendido sob o nome de Marlex. Em 1957, a introdução de catalisadores estereoespecíficos por Karl Ziegler e Giulio Natta permitiu a síntese de PP isotático com características superiores, marcando um avanço significativo na produção de polímeros. Durante a década de 1960, devido às suas qualidades nas propriedades mecânicas e químicas, o PP ganhou grande popularidade, expandindo rapidamente seu uso em setores como embalagens, têxteis, automotivo e produtos de consumo (HOSSAIN et al., 2023).

2.2 POLIMERIZAÇÃO

A polimerização é o processo químico pelo qual pequenas moléculas chamadas monômeros se combinam para formar cadeias longas e repetitivas, conhecidas como polímeros. Este processo é fundamental na produção de uma ampla variedade de materiais plásticos e sintéticos que são essenciais em diversas indústrias, incluindo materiais de construção civil, automotiva, têxtil, hospitalar e muitas outras (SOARES; McKENNA,

2012), e ainda tem um papel importante na produção de materias que são muito utilizados na vida cotidiana e moderna, estando presente em produtos desde embalagens em geral até nos eletrônicos. Além disso, a polimerização permite a produção em larga escala de materiais plásticos a um custo relativamente baixo. A inovação contínua nos processos de polimerização também abre caminho para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades aprimoradas, atendendo às demandas crescentes por produtos mais eficientes e sustentáveis.

Existem dois principais tipos de polimerização: Por adição e condensação. Cada uma possui características distintas e são utilizados para produzir diferentes tipos de polímeros. Na produção de PP, o primeiro método é o empregado.

2.2.1 Polimerização por Adição

A polimerização por adição, também conhecida como polimerização em cadeia, é um processo no qual os monômeros se adicionam uns aos outros sem a perda de átomos, isso significa que todos os átomos dos monômeros iniciais são incorporados na estrutura do polímero final. Este tipo de polimerização é comum em monômeros que possuem ligações duplas ou triplas, como os alquenos. A polimerização por adição pode ser iniciada por radicais livres, íons ou catalisadores de coordenação (SOARES; McKENNA, 2012). Os catalisadores Ziegler-Natta, abordados nesse artigo, utilizam um sistema de coordenação, onde milhares de moléculas de propileno se juntam para formar longas cadeias de PP.

2.2.2 Sistemas catalíticos

Para processos de polimerização por catalisadores de coordenação, especificamente os Ziegler-Natta, é empregado um sistema catalítico que executa três etapas principais: iniciação, propagação e terminação.

Para a iniciação, o catalisador é composto por um sal de metal de transição (normalmente TiCl3 ou TiCl4) como pré-catalisador, sendo suportado por um metal-alquil como ativador (cocatalisador). Esse suporte é crucial para coordenar o monômero ao átomo do pré-catalisador por meio de alquilação e redução dos centros de metais de transição, formando a espécie ativa, onde ocorre a inserção das moléculas dos

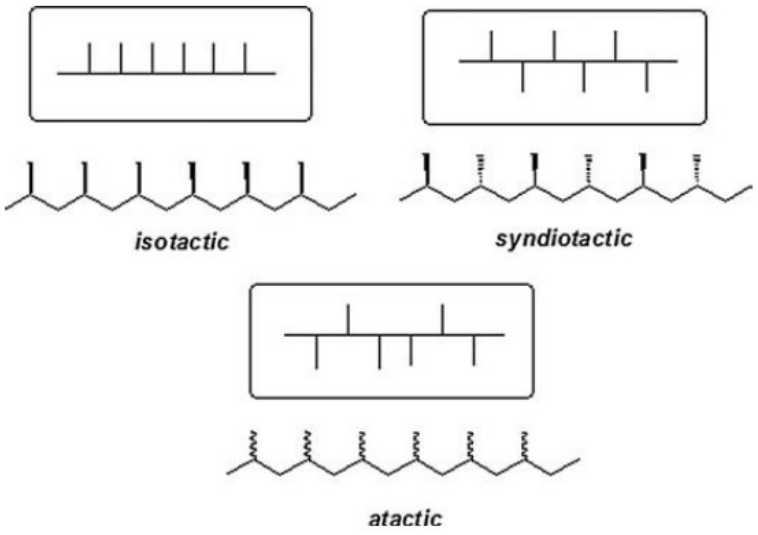
monômeros. Com a adição contínua de monômeros, a cadeia polimérica se propaga rapidamente, onde é terminada por um agente de transferência de cadeia por meio da hidrogenólise da ligação metal-polímero. A etapa de terminação é responsável pelo controle de peso molecular do polímero, sendo o hidrogênio (H2) o terminador mais utilizado (SOARES; McKENNA, 2012).

Com o início do uso de suportes a base de $MgCl_2$, os catalisadores também requisitavam o uso de um doador de elétrons (*donor*) interno, o qual é misturado ao sistema catalítico antes da etapa de polimerização e evita a coordenação do pré-catalisador com sítios não estereoespecificados do cocatalisador, possibilitando alcançar maiores níveis de estereoespecificidades. Já os doadores externos, são inseridos diretamente no reator e sua função principal é manter o doador interno na superfície do ativador, garantindo os altos índices de isotaticidade (SOARES; McKENNA, 2012).

2.3 ESTRUTURAS DO POLIPROPILENO

O polímero polipropileno (PP) tem sua cadeia composta por elementos de carbono e hidrogênio, podendo apresentar diversas variações conforme a disposição dos grupos metila ao longo da cadeia principal, afetando drasticamente as suas propriedades. As três principais formas estereoisméricas do PP são a isotática (iPP), a sindiotática (sPP) e a atática (aPP), conforme Figura 1.

Figura 1 – Formas estereoisoméricas do PP



Fonte: Gahleitner; Tranninger; Doshev, 2014.

O polipropileno isotático (iPP) é um polímero semicristalino que apresenta todos os grupos metila no mesmo lado da cadeiro, o que confere uma estrutura cristalina helicoidal com alto ponto de fusão e módulo de elasticidade. Essa configuração é a mais utilizada no mercado, pois apresenta elevada cristalinidade, trazendo rigidez e resistência, além de ser facilmente produzida por catalisadores Ziegler-Natta e metalocenos. O iPP é a principal configuração utilizada para produção da matriz do PP de impacto (WANG; HAN; XU, 2019).

O polipropileno sindiotático (sPP) possui os grupos metila com lados alternados ao longo da cadeia. Embora também seja um polímero semicristalino com alta temperatura de fusão, sua produção é mais restrita, sendo possível apenas com alguns tipos específicos de catalisadores metalocenos, limitando o seu uso comercial.

No polipropileno atático (aPP) temos os grupos metila distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia, resultando em um material amorfo com baixa cristalinidade e pouca utilidade comercial. Esse tipo de polímero traz características indesejadas, como menor rigidez e resistência ao calor em comparação com o iPP (WANG; HAN; XU, 2019), por isso sua produção é evitada.

2.4 TIPOS DE POLÍMEROS

Outra importante forma de classificação do PP é pelo tipo de polímero, que utiliza a estrutura das cadeias poliméricas e os monômeros utilizados para sua produção. Polímeros produzidos exclusivamente por propileno são chamados de Homopolímeros de Polipropileno (PP HOMO) e apresentam características como alta cristalinidade e boa resistência química e mecânica.

Essas propriedades podem ser modificadas quando inserido um comonômero (normalmente etileno) junto ao processo de polimerização, obtendo assim a copolimerização de propileno com etileno. Os principais copolímeros de PP são os copolímeros randômicos (RACO) e os copolímeros de bloco, onde o primeiro apresenta as unidades monoméricas distribuídas aleatoriamente pela cadeia do polímero, reduzindo a cristalinidade e o tornando mais transparente. Já o segundo, possui cadeia intercalada ou em blocos ordenados de polipropileno e etileno, é amorfo e possui características de borracha, sendo esse o responsável pelas propriedades mecânicas do PP de impacto (WANG; HAN; XU, 2019).

O PP de impacto se encaixa em uma categoria distinta, os copolímeros heterofásicos (HECOs). Esses polímeros são produzidos em pelo menos duas etapas de polimerização e são compostos por duas fases distintas, a fase cristalina, proveniente da polimerização de iPP, e a fase amorfa, onde um copolímero elastomérico é polimerizado junto a matriz de iPP, trazendo características únicas a esse tipo de material, como a alta resistência a impacto, resistência química, estabilidade térmica e durabilidade (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014).

2.5 MÉTODOS DE POLIMERIZAÇÃO

A produção comercial do PP pode ser dividida em quatro principais métodos de polimerização: A polimerização em massa (*bulk polymerization*), em solução, em lama *(slurry polymerization*) e em fase gás (WANG; HAN; XU, 2019).

Polimerização em massa: Os processos de polimerização em massa utilizam o próprio monômero como solvente, onde são introduzidos o sistema catalítico e quando necessário, os comonômeros para a produção de copolímeros. Uma característica comum dessa técnica é a reação ser fortemente exotérmica e apresentar viscosidade elevada, o que dificulta ainda mais a transferência de calor e faz com que um sistema de refrigeração seja necessário (SOARES; McKENNA, 2012). Os tipos de reatores utilizados nesse método são os de agitação continua (CSTR) e principalmente os reatores *loops*.

Polimerização em solução: Nesse método os monômeros estão dissolvidos em um solvente, onde o sistema catalítico é inserido. Isso facilita a troca de calor, garantindo uma melhor homogeneidade de temperatura e permitindo a obtenção de polímeros em solução.

Polimerização em lama: Na polimerização em lama o polímero é insolúvel no meio reacional, com o solvente normalmente sendo outro hidrocarboneto. Dessa maneira, o calor é facilmente removido para as paredes refrigeradas do reator (SOARES; McKENNA, 2012).

Polimerização em fase gás: Reatores de fase gasosa geralmente assumem a forma de leitos fluidizados (FBR) ou agitados. Nos FBRs, uma corrente gasosa de nitrogênio e monômero é utilizada para fluidizar as partículas de polímero e transferir o calor da reação, já nos reatores de leito agitado, utilizasse um eixo com agitação mecânica distribui as partículas de polímero, também transferindo o calor (SOARES; McKENNA,

2012). Os processos de polimerização em fase gás apresentam uma maior eficiência energética e possibilitam concentrações maiores de monômeros e hidrogênio, entregando maior incorporação de comonômeros (WANG; HAN; XU, 2019). É comum que nesse tipo de equipamento exista um sistema de recuperação de monômeros não reagidos, onde são retirados do topo em alta temperatura e refrigerados por um trocador de calor, aonde retornam para o fundo do reator.

2.6 PROPRIEDADES

As propriedades do polipropileno de alto impacto são atingidas a partir da adição de elastômeros ao PP isotático, resultando em um material que suporte condições extremas em seu uso, como baixas temperaturas. Através da copolimerização do PP com outros monômeros, como o etileno, obtêm-se copolímeros que combinam a rigidez do PP com a flexibilidade e resistência ao impacto do polietileno, tendo um bom equilíbrio entre rigidez e tenacidade. Deste modo, criou-se um produto com características como a estabilidade térmica, baixo peso, resistência química, e principalmente alta resistência ao impacto (MADDAH, 2016).

As características finais da resina de PP de impacto são determinadas durante o processo de polimerização, podendo ser moldadas e ajustadas através de diferentes técnicas e condições de processo. Entre as propriedades mais importantes, podemos destacar a distribuição de peso molecular (MWD), o índice de fluidez (MFR), a fração de atáticos (estereoespecificidade ou estereorregularidade), a incorporação de eteno ou de fase amorfa, e a temperatura de transição vítrea (Tg).

Distribuição de peso molecular (MWD): Está diretamente relacionada com a processabilidade e propriedades finais do polímero. Frações de baixo peso molecular causam enfraquecimento das propriedades mecânicas, apresentando entrelaçamentos fracos das cadeias poliméricas e estrutura cristalina. Resinas com alto peso molecular apresentam boas propriedades mecânicas, maior tenacidade e resistência química, porém devido a sua alta viscosidade podem apresentar problemas na operabilidade do processo, dificultando processos de extrusão e moldagem. Uma técnica muito utilizada para criar polímeros avançados é o uso de distribuição bimodal de peso molecular (polímeros bimodais), onde são combinadas frações de pesos moleculares distintos, alcançada por meio de dois reatores em sequência com condições de operação diferentes,

principalmente na concentração do agente terminador (frequentemente H2). Esses polímeros têm como características um equilíbrio entre boas propriedades mecânicas e processabilidade, trazendo ampla versatilidade (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014).

Índice de fluidez (*Melt flow* rate - MFR): É uma medida da viscosidade do polímero fundido, e indica a facilidade no processamento da resina. MFRs mais elevados apresentam melhor processabilidade, porém propriedades mecânicas inferiores. O índice de fluidez é diretamente relacionado a distribuição de peso molecular (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014).

Fração de atáticos (estereoespecifidade): Refere-se à regularidade da disposição dos grupos metila ao longo da cadeia polimérica.

Incorporação de eteno: Indica a quantidade de eteno incorporada na cadeia polimérica do PP. Uma maior incorporação resulta em aumento de fase amorfa, que traz redução na cristalinidade, maior flexibilidade, elasticidade e resistência ao impacto (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014). Índices muito elevados podem reduzir a rigidez do PP a níveis não desejados para determinadas aplicações (YANG, 2020).

Temperatura de transição vítrea (Tg): É a temperatura de transição de características estruturais do polímero. Quando abaixo, se comporta como um material vítreo e quebradiço, enquanto acima dessa temperatura, ele se torna mais flexível e dúctil. A Tg é influenciada pela estrutura molecular do polímero, incluindo a presença de ramificações, comonômeros e a estereoespecificidade (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014).

2.7 APLICAÇÕES

O PP de alto impacto é aplicado em diferentes setores, como o automotivo, onde a utilização está presente na fabricação de peças internas e externas, como para-choques e painéis de portas e interiores, em razão de sua conservação e resistência. Na indústria de embalagens a utilização do PP de alto impacto está na produção de recipientes rígidos, tampas e embalagens flexíveis, pois oferece um produto com maior proteção e resistência a produtos químicos. Ainda, o PP está presente na fabricação de fibras para têxtis técnicos, geotêxtis e produtos não tecidos, como fraldas e de higiene. O PP de alto impacto também

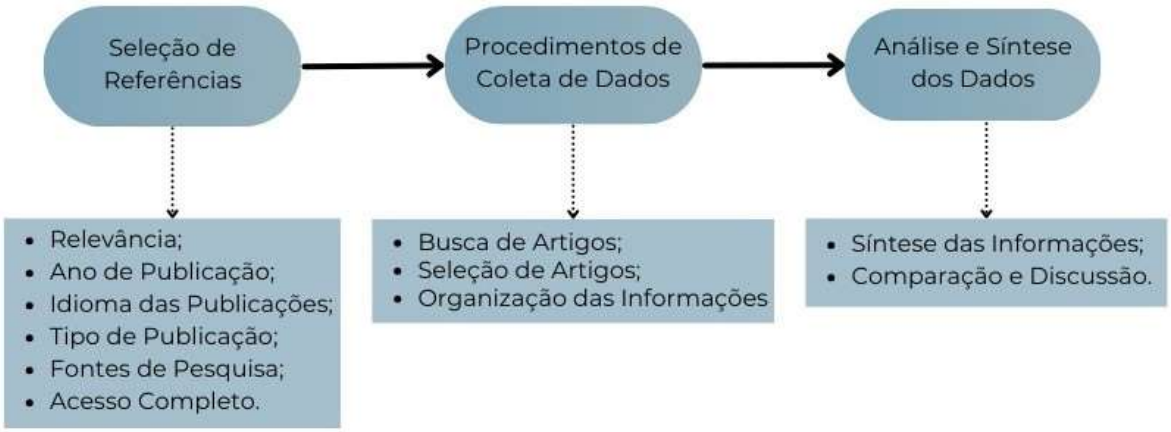
é utilizado na fabricação de dispositivos médicos e embalagens estéreis, devido sua resistência química e facilidade de esterilização (HOSSAIN et al., 2023). Outro setor onde podemos ver sua aplicação é em materiais isolantes para cabos elétricos, onde a maior resistência mecânica e elétrica dos copolímeros heterofásicos se destaca em relação ao iPP (YANG, 2020).

O polipropileno de alto impacto é um material versátil e essencial em diversas aplicações, graças às suas distintas propriedades mecânicas e químicas. A contínua inovação e desenvolvimento de novos produtos e formulações demonstram sua relevância e adaptabilidade às necessidades modernas de produção e consumo.

3 METODOLOGIA

A revisão bibliográfica é uma análise crítica e abrangente das publicações existentes sobre um determinado tema, tendo como objetivo identificar, avaliar e sintetizar as principais fontes de informação disponíveis, fornecendo uma base sólida para o desenvolvimento de um trabalho acadêmico. Segundo Cavalcante e Oliveira (2020), a revisão bibliográfica é caracterizada pelo uso e análise de documentos de domínio científico, tais como livros, teses, dissertações e artigos científicos, sem recorrer diretamente aos fatos empíricos. Para realizar a revisão bibliográfica, foram seguidas as etapas indicadas na Figura 2:

Figura 2 – Etapas para realização da revisão bibliográfica:



3.1 SELEÇÃO DE REFERÊNCIAS

Para garantir a relevância e a qualidade das informações coletadas, foram estabelecidos critérios de seleção das fontes, visando assegurar que as informações utilizadas no desenvolvimento deste artigo apresentem relevância cientifica, sejam confiáveis e diretamente relacionadas ao tema em questão. Os critérios adotados foram os seguintes:

Relevância: Foram selecionados artigos e livros que tratam diretamente das inovações na polimerização do polipropileno de alto impacto, avaliando a importância dos tópicos abordados em relação aos objetivos do trabalho, garantindo que as informações sejam diretamente aplicáveis ao contexto da pesquisa.

Ano de Publicação: Apesar da grande parte dos temas abordados já não serem novos, o uso de referências mais atuais pode trazer atualizações e comparações com informações recentes, onde novos artigos podem utilizar métodos mais avançados e precisos para investigar questões passadas. Tendo isso em vista, foi dada preferência a publicações do período de 2010 a 2024.

Idioma das Publicações: Foram utilizados artigos e livros publicados em inglês e português. A inclusão de fontes nesses idiomas visa garantir a compreensão completa do conteúdo e ao mesmo tempo ampliar o alcance da pesquisa, permitindo o acesso a uma maior quantidade de informações relevantes e possivelmente de maior qualidade.

Tipo de Publicação: Foram incluídos apenas artigos científicos, capítulos de livros e teses de doutorado. Fontes como artigos de opinião e publicações sem referências científicas foram excluídas.

Fontes de pesquisa: A pesquisa foi realizada em bases de dados e plataformas acadêmicas, incluindo ResearchGate, ScienceDirect, Springer e DeepDyve, além de busca por literatura específica na área de polímeros, complementando as informações obtidas nos artigos científicos.

Acesso Completo: Apenas fontes com acesso completo foram incluídas na revisão. Este critério garante uma análise detalhada e aprofundada do conteúdo, assegurando que todas as informações relevantes possam ser plenamente compreendidas e integradas ao trabalho.

3.2 PROCEDIMENTOS DE COLETA DE DADOS

Para a realização deste artigo, foram adotados procedimentos de coleta de dados, visando a relevância e a qualidade das informações obtidas. Os procedimentos seguiram as etapas descritas abaixo:

Busca de Artigos: A busca por artigos científicos foi realizada utilizando palavras-chave específicas tanto em português quanto em inglês, sendo os principais termos utilizados "polipropileno de alto impacto" (*high-impact polypropylene*), "tecnologias de polimerização" (*polymerization technologies*), "catalisadores Ziegler-Natta" (*Ziegler-Natta catalysts*), "copolímeros de polipropileno" (*polypropylene copolymers*) e "copolímeros heterofásicos" (*heterophasic copolymers*). A utilização desses termos foi sempre associada ao polipropileno de alto impacto (*high-impact PP*), objetivando que os resultados fossem direcionados ao tema desse artigo.

Seleção de Artigos: Após a busca inicial, foi realizada uma análise dos títulos e resumos dos artigos encontrados, com o objetivo de identificar aqueles que apresentavam maior relevância. Foram selecionadas publicações que abordavam diretamente as inovações na polimerização do polipropileno de alto impacto, bem como aqueles que discutiam os desenvolvimentos em catalisadores e tecnologias de polimerização.

Organização das Informações: As informações coletadas foram organizadas de maneira sistemática em diferentes categorias, sendo elas: avanços em catalisadores, processos de polimerização em múltiplos reatores, e evolução histórica dos copolímeros de polipropileno.

3.3 ANÁLISE E SÍNTESE DOS DADOS

Síntese das Informações: A partir do material referencial selecionado, foi realizado uma coleta de dados, integrando-os de maneira a identificar temas comuns e tendências relevantes ao tema estudado. Foi feita uma análise crítica dessas informações, permitindo avaliar os dados e coerência nas pesquisas de avanços na polimerização do polipropileno, garantindo informações fundamentadas.

Comparação e Discussão: A etapa final consistiu na análise e comparação das informações sintetizadas, unificando-as em forma de um novo texto, destacando os

avanços que proporcionaram as melhorias mais significativas nas propriedades e nos processos de produção do PP de impacto.

4 RESULTADOS

4.1 EVOLUÇÃO NOS CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

A evolução dos catalisadores para a produção de polipropileno (PP) de impacto e copolímeros heterofásicos (HECOs) foi fundamental para o aprimoramento das propriedades mecânicas, térmicas e ópticas desses materiais (WANG; HAN; XU, 2019), aumentando suas possibilidades de aplicações, além de trazer grandes melhorias na produtividade e operabilidade dos processos de polimerização (BERGSTRA et al., 2022). Desde a descoberta da polimerização em baixa pressão nos anos 1950, várias gerações de catalisadores foram desenvolvidas, cada uma trazendo avanços significativos na eficiência e nas propriedades dos polímeros produzidos.

Os primeiros catalisadores Ziegler-Natta (ZN) foram descobertos ainda na década de 50 e marcaram o início de uma nova era na polimerização de olefinas, incluindo o PP. Inicialmente, esses catalisadores eram suportados em TiCl3, porém a introdução de MgCl2 como suporte reativo e a adição de doadores de elétrons internos e externos (*donors*), melhoraram drasticamente a atividade catalítica e o controle da estereorregularidade (WANG; HAN; XU, 2019). Essas melhorias permitiram a produção de uma ampla variedade de copolímeros em diferentes composições, incluindo o PP de impacto e os copolímeros heterofásicos (BERGSTRA et al., 2022).

4.1.1 Primeira e segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta

A primeira e segunda geração de catalisadores ZN, introduzidas em 1958 e 1970 respectivamente, utilizava uma combinação de $TiCl_3$ com $Al(C_2H_5)_2Cl$ (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013). Esse sistema catalítico apresentava baixa produtividade pois a fração de átomos de titânio acessíveis na superfície era muito pequena, o que permitia apenas a produção de homopolímeros de baixo peso molecular e copolímeros de impacto com pouco conteúdo de fase amorfa (SOARES; McKENNA, 2012). Além disso, exigiam a remoção de resíduos catalíticos e necessitavam processos de polimerização em suspensão com múltiplos reatores de tanque agitado (BERGSTRA

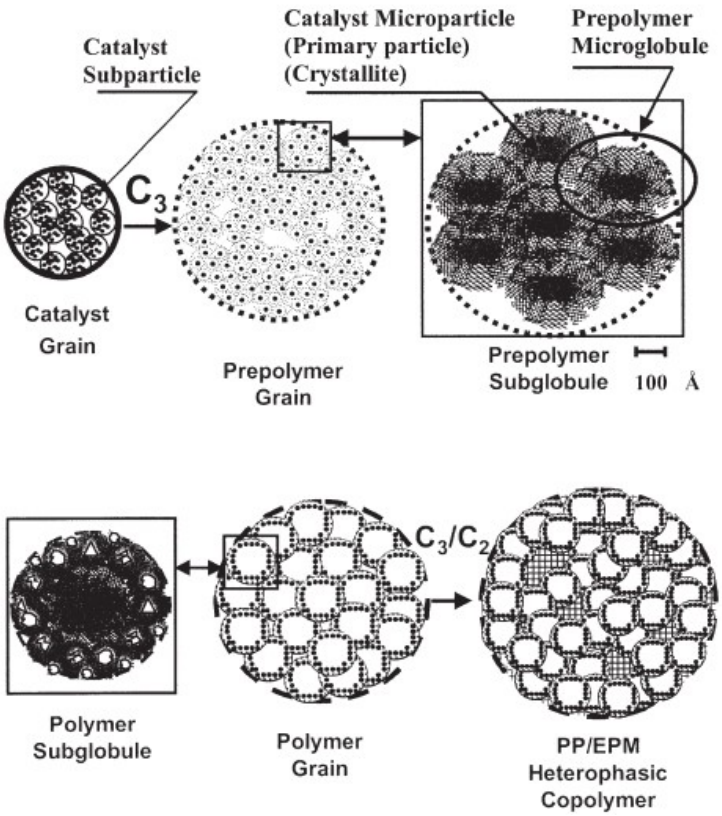
et al., 2022). A principal evolução da primeira para a segunda geração foi o uso de um éter ou éster como doador interno, trazendo grande redução na fração atática, passando de em torno de 40% para valores menores que 10%. Além disso, a produtividade também teve um grande aumento, antes sendo de 2 a 4 kg PP/g cat, passa a alcançar 10 a 15 kgPP/gcat (PAULIK et al., 2021).

4.1.2 Terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta

A terceira geração de catalisadores ZN, desenvolvida na década de 1970, marcou um avanço significativo com a introdução de suportes à base de $MgCl_2$ e $TiCl_4$ como centros ativos (BERGSTRA et al., 2022). Essa nova combinação permitiu a polimerização em alta produtividade (15-30 kg PP/g cat) (WANG; HAN; XU, 2019), sem a necessidade de remoção de resíduos catalíticos e da fração atática, a qual compromete as propriedades mecânicas e processabilidade do polímero (BERGSTRA et al., 2022). Também foi inserida a utilização de ésteres como doadores de elétrons internos, o que melhorou a atividade catalítica e alcançou estereorregularidade acima de 95%, resultando em copolímeros com melhores propriedades mecânicas (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013).

A morfologia dos catalisadores, incluindo a forma, tamanho e porosidade das partículas, desempenhou um papel crucial no sucesso dessa nova geração. Catalisadores com partículas esféricas e porosas, como os agregados de $MgCl_2$ microcristalinos, permitiram a produção de partículas de polímero mais uniformes, melhorando o fluxo e manipulação. A Figura 3 representa como a porosidade está diretamente relacionada a incorporação máxima de elastômeros na estrutura do polímero, aprimorando a resistência ao impacto (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013).

Figura 3 – Desenvolvimento de resina de PP de impacto sobre partícula esférica e porosa de catalisador Ziegler-Natta de terceira geração



Fonte: Gahleitner; Tranninger; Doshev, 2013.

A introdução da terceira geração de catalisadores ZN, em conjunto com os novos processos de polimerização em massa, foram o conjunto de avanços que trouxeram os aprimoramentos mais significativos nas propriedades e aplicações dos HECOs ao longo de sua história (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013)(WANG; HAN; XU, 2019).

4.1.3 Quarta geração de catalisadores Ziegler-Natta

Introduzida nos anos 80, a quarta geração de catalisadores ZN trouxe a incorporação de ésteres de ftalato como doadores internos e suportes de $MgCl_2$ altamente porosos, trazendo produtividades de 20-60 kg PP/g cat e maior simplicidade nos processos, em que não havia mais a necessidade de remoção de resíduos inorgânicos (cinzas) provenientes do sistema catalítico (WANG; HAN; XU, 2019).

O fator que marcou essa geração foi o desenvolvimento da tecnologia de granulação do reator (RGT). Essa inovação consistia na produção de partículas catalíticas

com morfologia controlada, aprimorando a eficiência do fenômeno réplica. Como resultado, houve melhorias na distribuição de comonômeros (aprimorando propriedades dos HECOs), além de reduzir a quantidade de finos, que afetam a processabilidade e qualidade do produto, e alcançar estereoespecifidades acima dos 95% (WANG; HAN; XU, 2019). Esse avanço também desenvolvia as partículas de polímero já em formato de esfera, não sendo mais necessária a peletização por meio de extrusão (SOARES; McKENNA, 2012).

4.1.4 Quinta geração de catalisadores Ziegler-Natta

A quinta geração de catalisadores ZN surgiu nos anos de 1990 com o intuito de substituir os *donors* baseados em ftalatos, que apesar de versáteis e econômicos, traziam preocupações devido a potencial toxicidade e efeitos adversos a saúde, alguns tendo seu uso proibido na União Europeia e Estados Unidos (PAULIK et al., 2021), o que estimulou estudos por novas alternativas. Essas pesquisas trouxeram doadores de elétrons internos baseados em dietér e succinato, podendo ser utilizado com ou sem o uso de doadores externos, dependendo do produto desejado.

Para a produção de HECOs, a combinação de doadores internos de succinato e externos de alcoxissilano, resultou em uma distribuição de peso molecular mais ampla, o que reduz a temperatura de transição vítrea dos copolímeros de EPR, melhorando o equilíbrio entre rigidez e tenacidade (WANG; HAN; XU, 2019).

4.1.5 Sexta geração de catalisadores Ziegler-Natta

Com foco em trazer doadores de elétrons mais eficazes e livres de ftalato, a sexta geração de catalisadores ZN trouxe opções que são amplamente utilizadas nos dias atuais, como o ciclohexil(metil)dimetoxissilano (*donor C*), que proporciona alta sensibilidade ao hidrogênio, e o diciclopentildimetoxissilano (*donor D*), oferecendo alta estereoespecificidade e ampla distribuição de peso molecular (WANG; HAN; XU, 2019).

Os compostos de alcoxissilano da quinta geração, tipicamente usados como doadores externos, proporcionavam bom controle de estereorregularidade e distribuição de peso molecular. Além disso, a resposta ao H2 e incorporação de etileno também eram satisfatórias (PAULIK et al., 2021). Porém, com o conceito de ampliar ainda mais o

controle das múltiplas propriedades de um polímero, introduziu-se o uso de diferentes *donors* em um mesmo processo. Um exemplo dessa aplicação é da Exxon, que utilizando tetraetoxissilano (TEOS) na primeira e *donor D* na segunda etapa de polimerização. A resina obtida apresentava propriedades de ambos os doadores, como alta isotaticidade e ampla distribuição de peso molecular, características do *donor D*, porém com um alto índice de fluidez, atributo de resinas produzidas com TEOS. Esse sistema misto em particular, ainda apresentou maior incorporação de etileno e alta sensibilidade ao H2 em processos de copolimerização contínua de propileno com etileno, permitindo melhor ajuste nas propriedades do polímero (WANG; HAN; XU, 2019).

4.2 EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DO PP DE IMPACTO

Nos anos 1950, a polimerização em baixa pressão revolucionou a produção de polietileno de alta densidade (HDPE) e polipropileno isotático (iPP). Esses materiais, conhecidos por sua alta rigidez e resistência ao calor, enfrentavam graves problemas de resistência ao impacto, especialmente em temperaturas abaixo de zero. O iPP, com uma temperatura de transição vítrea (Tg) próxima de 0°C, tinha sua aplicação severamente limitada em ambientes com baixas temperaturas (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013). Para superar essa limitação, a solução encontrada foi a incorporação de componentes elastoméricos, que melhoraram significativamente sua performance em condições extremas, permitindo que o PP fosse utilizado em uma ampla gama de aplicações.

O primeiro método utilizado para aprimorar a resistência ao impacto do PP foi a mistura do iPP com borrachas de etileno-propileno (EPR), as quais possuem Tg de -60 a -40 °C, e elastômeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014). Esse procedimento era realizado exclusivamente por mistura dos componentes em estado fundido, e perdurou dessa forma até os anos de 1960 (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013). A produção de copolímeros de propileno com baixa cristalinidade era dificultada devido ao uso de processos do tipo *slurry* com hexano ou hidrocarbonetos similares, que dissolviam parcialmente os copolímeros na mistura reacional.

A próxima grande inovação nos processos de produção de PP de alto impacto foi a obtenção de copolímeros de bloco por polimerização em fase gasosa e em processos multireatores, como o processo Novolen, que utiliza dois reatores fase gás em série, ou em combinações de processos em massa (*bulk*) e fase gasosa, como os processos Spheripol e Borstar PP (KETIN et al, 2019). Essas metodologias combinam duas etapas de polimerização para a obtenção do polímero final, sendo a primeira a construção de uma matriz de iPP com estrutura cristalina, as quais são transferidas para um segundo reator, onde o eteno é adicionado. Nessa segunda etapa, o eteno reage com o iPP, formando um copolímero de eteno-propeno (EPR) e PE, que se dispersa na matriz, criando uma fase elastomérica e formando, assim, o produto conhecido como copolímeros heterofásicos (HECOs) ou PP de impacto (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2014).

A produção desses copolímeros em processos multireatores mostrou-se mais eficaz que os métodos utilizados até então, eliminando a necessidade das etapas de mistura e proporcionando vantagens morfológicas e de desempenho. Em comparação com misturas mecânicas, a estrutura dos HECOs é mais complexa, incluindo matrizes de PP, EPR amorfo e copolímeros com segmentos cristalinos de PP e PE (polietileno). Essa variação na morfologia e composição desses copolímeros tem um impacto significativo no comportamento das fases e na adesão entre a matriz e a fase dispersa. (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013)

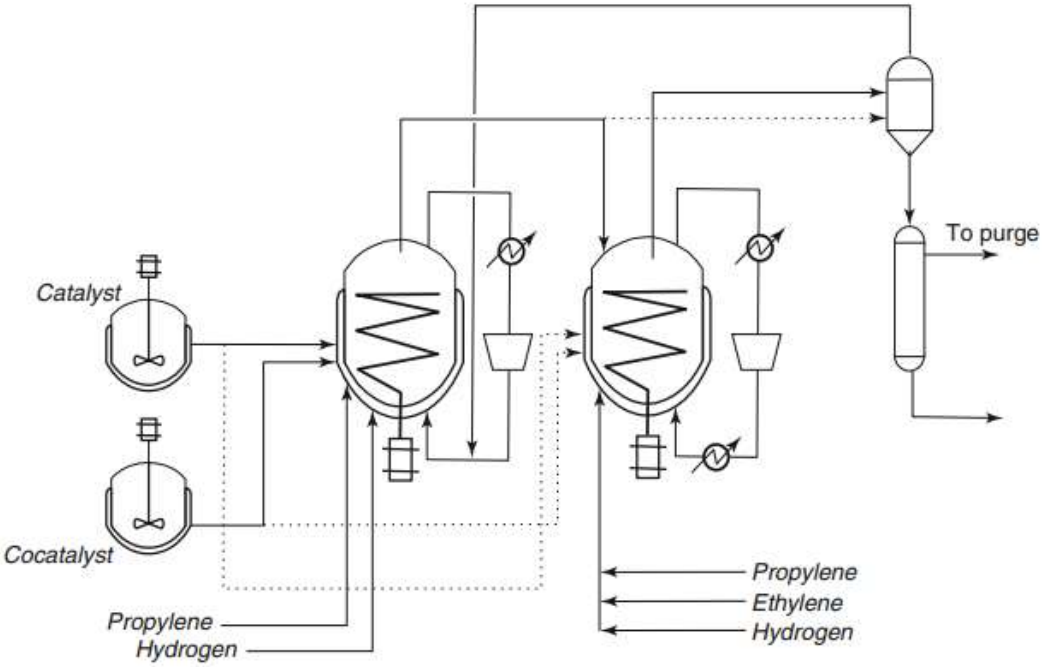
Devido à crescente demanda por produtos com desempenho cada vez mais avançados e o contínuo desenvolvimento nas tecnologias de catalisadores, empresas da indústria do PP desenvolveram seus próprios processos de produção, utilizando diferentes arranjos e combinações multireatores. Segundo WANG; HAN; XU, 2019, as tecnologias que mais se destacaram são a Spheripol e Sperizone da Basell, a Hypol da Mitsui Chemicals, a Unipol da Dow Chemical, a Innovene da INEOS, a Novolen da BASF, e por fim, a Borstar da Borealis.

4.2.1 Processo Novolen

A tecnologia Novolen foi originalmente desenvolvida pela BASF em 1966 (PAULIK et al., 2021) e é atualmente licenciada pela Lummus Technology. O processo foi um dos pioneiros no uso de reatores em fase gasosa para a produção de polipropileno,

se destacando pelo uso de apenas 2 reatores fase gás verticais com agitadores helicoidais, podendo operar em cascata ou em paralelo, conforme Figura 4.

Figura 4 – Processo Novolen



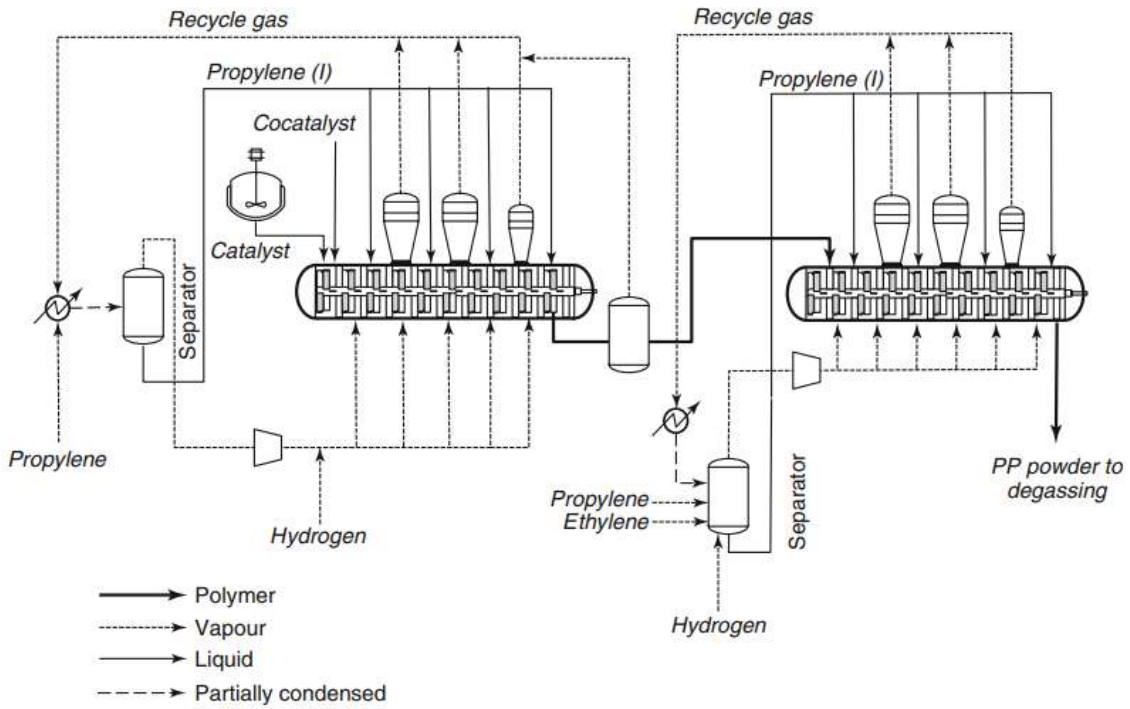
Fonte: Soares; Mckenna, 2012.

O processo consiste na utilização de dois VSBR (*vertical stirring bed reactor*), os quais mantem boa transferência de calor dispersão das partículas de catalisador ao longo do leito (WANG; HAN; XU, 2019). A tecnologia Novolen foi projetada para operar em maneiras distintas de funcionamento, podendo ser utilizado apenas o primeiro para a produção de HOMOs e RACOs, ou ambos os reatores em paralelo, com linhas individuais para retirada de produto. Já para a produção de HECOs é utilizada a configuração em cascata, transferindo as partículas do primeiro reator para o segundo, onde a fase amorfa é produzida (SOARES; McKENNA, 2012). Para preservar o estado gasoso do monômero nos reatores, este processo deve ocorrer em temperaturas de 70 a 80° C e com pressões entre 3 e 4 Mpa. Para manter a temperatura estável, o calor da reação é removido com a evaporação do propileno líquido (WANG; HAN; XU, 2019). O processo também é equipado com um sistema de reciclo que retorna o monômero não reagido para o fundo do reator, aumentando a eficiência e rendimento.

4.2.2 Processo Innovene

O processo de produção de polipropileno desenvolvido pela INEOS em 1979 (PAULIK et al., 2021), conhecido como Innovene, é composto por reatores horizontais agitados. Esse sistema pode ser configurado com um reator único ou, conforme a Figura 5, com dois reatores. Para manter a composição do gás nos reatores, são injetados monômeros (propileno ou mistura de propileno e etileno, conforme o polímero produzido) não condensados e hidrogênio no fundo do reator, e para manter a temperatura, os monômeros consensados são descarregados no topo, refrigerando o sistema (WANG; HAN; XU, 2019). Os agitadores empregados, em conjunto com o desenho interior do reator, garantem uma mistura uniforme dos reagentes e catalisadores, evitando a formação de aglomerados de polímeros (KETIN et al., 2019). Além disso, um sistema de desativação de leito fluidizado é utilizado para manter as partículas de polímero separadas (WANG; HAN; XU, 2019).

Figura 5 – Processo Innovene



Fonte: Soares; Mckenna, 2012.

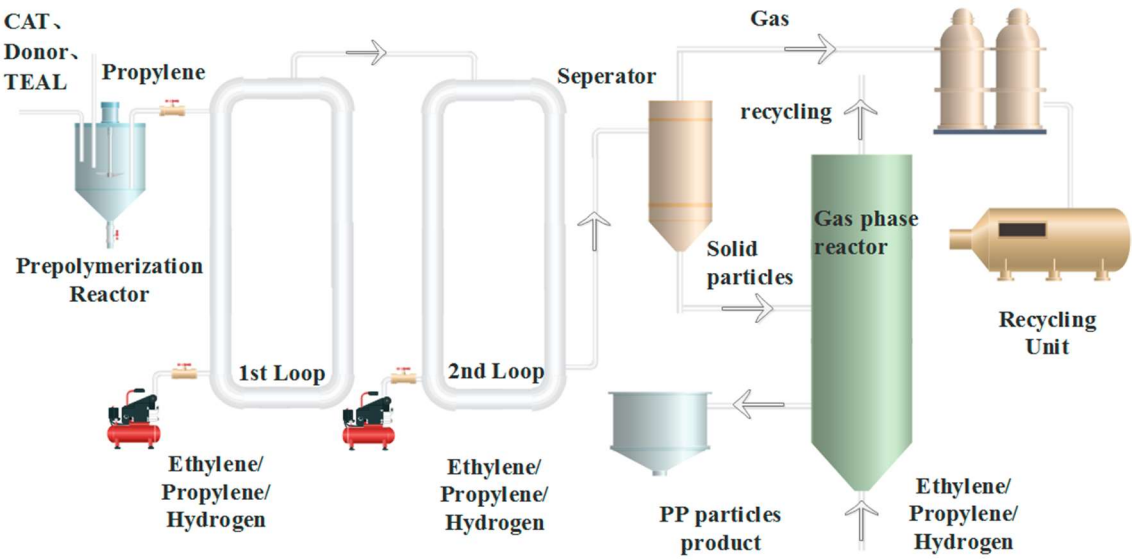
O processo Innovene opera de 20 a 40 bar e 50 a 90°C, sendo capaz de produzir três tipos de polímeros: homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros de heterofásicos. A produção dos HECOs ocorre em duas etapas, similar ao processo da BASF, operando em cascata e combinando homopolímero e borracha de etileno-propileno. Em comparação com a tecnologia Novolen, apresenta melhor controle de temperatura e composição ao longo do reator, melhorando a estereoespecifidade e

alcançando maior incorporação de fase elastomérica, podendo ocupar até 50% da resina (WANG; HAN; XU, 2019).

4.2.3 Processo Spheripol

O processo Spheripol foi desenvolvido pela Basell em 1982 (PAULIK et al., 2021) e é um dos mais utilizados para a produção de PP, incluindo o PP de impacto. O processo é modular e inicialmente consistia em um reator *loop* em fase líquida e um reator fase gás, mas hoje, em sua versão mais recente, foi incluído um pequeno reator de prepolimerização e um reator *loop* adicional, conforme Figura 6. A etapa de prepolimerização é responsável por iniciar a reação em uma menor concentração de monômero, temperatura (20 a 40°C) e pressão (1 a 2 Mpa), trazendo um melhor controle de velocidade de reação e morfológico, evitando a geração de finos. Já o segundo reator *loop*, possibilita uma melhor distribuição nos tempos de residência, o que aumenta a produtividade e uniformidade das partículas, aprimorando o ajuste das propriedades estruturais (WANG; HAN; XU, 2019). Os reatores loops mantem um escoamento em regime turbulento com uma velocidade em torno de 10m/s, o que garante uma maior homogeneidade do produto e evita aglomeramento de partículas (KETIN et al., 2019).

Figura 6 – Processo Spheripol



Fonte: Wang et al., 2020.

Essa tecnologia é capaz de produzir uma grande variedade de produtos, como homopolímeros, copolímeros randômicos e terpolímeros utilizando apenas a primeira

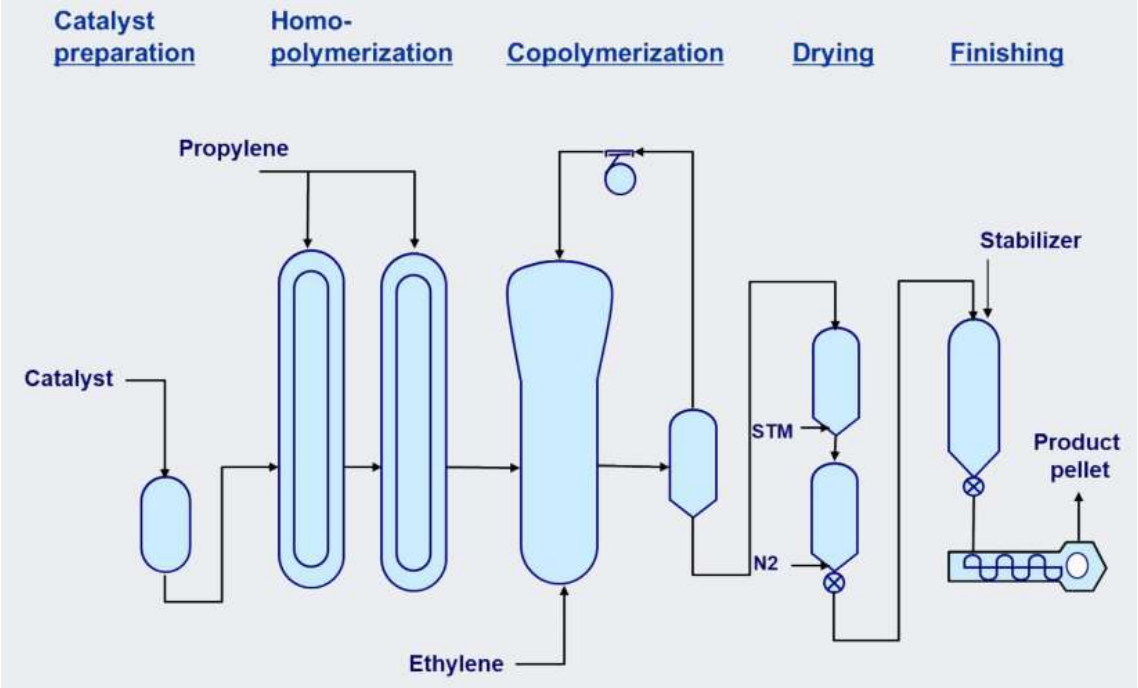
etapa de polimerização em fase líquida, e copolímeros heterofásicos e especiais com o uso do reator de leito fluidizado (WANG; HAN; XU, 2019). Nos reatores loops ocorre a polimerização do propeno em massa, sendo essa uma reação altamente exotérmica e necessitando de refrigeração continua em sua superfície externa, com as condições de operação se mantendo em torno de 70°C e 4Mpa (WANG; HAN; XU, 2019). É nesse estágio que é produzido o iPP, que em seguida é transferido para o reator fase gás onde é alimentado por uma mistura de propileno e etileno, gerando a fase borracha de EPR que se dispersa na matriz cristalina produzida anteriormente, formando o PP de impacto. Esse

4.2.4 Processo Hypol

Desenvolvido pela Mitsui Petrochemical em 1984, o processo Hypol utiliza uma combinação de polimerização em massa e fase gasosa com catalisadores suportados desenvolvidos especialmente para este processo (WANG; HAN; XU, 2019). Na sua primeira versão são utilizados dois reatores de agitação contínua (CSTR) em série, onde o calor da reação é dissipado pela evaporação do propileno líquido. A mistura, contendo partículas de PP, é direcionada para um vaso de separação aquecido para recuperação do monômero. Para a produção de polipropileno de impacto, são incluidos até dois reatores de fase gasosa com agitação, que possuem ranhuras para prevenir a formação de incrustações (SOARES; McKENNA, 2012).

Em 1995 foi apresentada a sua nova versão, o Hypol II (PAULIK et al., 2021) conforme Figura 7. Em sua atualização, os dois CSTRs foram substituídos por reatores de *loop* em fase líquida, que operam com temperaturas em torno de 70 a 80 °C e pressões entre 30 a 40 bar. O Hypol II possui grande similaridade ao processo Spheripol, mas com tempos de residência mais longos no reator de fase gasosa, o que aumenta a incorporação da fase elastomérica na matriz do iPP e proporciona maior estabilidade operacional, também auxiliada pelas ranhuras presentes nas paredes do reator (SOARES; McKENNA, 2012).

Figura 7 – Processo Hypol II

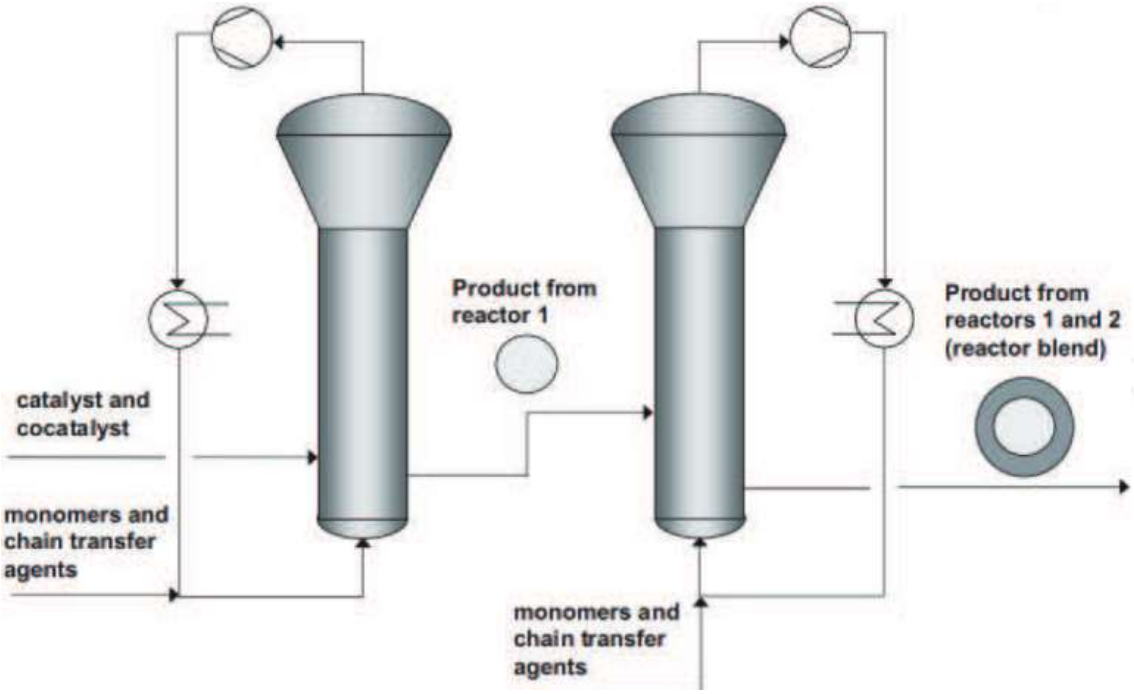


Fonte: Mitsui Chemicals Inc, 2018.

4.2.5 Processo Unipol

Desenvolvida pela Dow, a tecnologia Unipol PP se estabeleceu em 2001 (SBAAEI; FOUAD; AHMED, 2022) e consiste no uso de dois reatores de leito fluidizado na vertical, conforme Figura 8. O processo tem como característica ser simplificado, estável, previsível, utilizar menor quantidade de equipamentos e ter uma boa eficiência em relação ao custo. Os reatores criados para a tecnologia distinguem-se pelo maior tamanho, formato de pêra e topo estendido, formando duas zonas: a de leito fluidizado na parte inferior, e a de rompimento na parte superior (KETIN et al., 2019).

Figura 8 – Processo Unipol



Fonte: Wang; Han; Xu, 2019

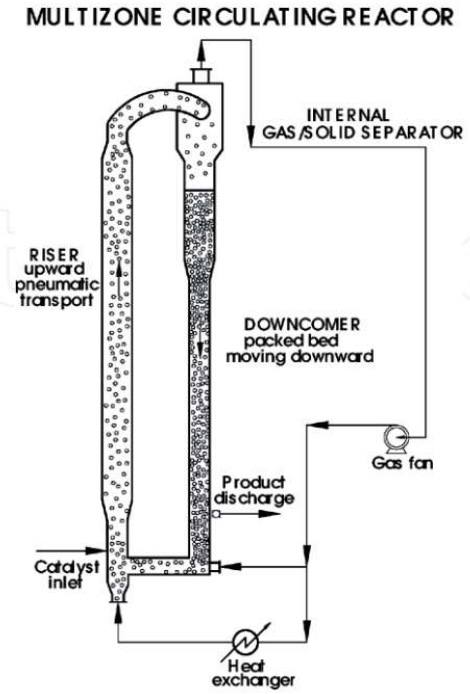
O processo permite produção de homopolímeros e copolímeros randômicos utilizando apenas o primeiro reator, e a produção de PP de impacto com o uso do segundo reator fase gás. Durante a operação dos reatores, o calor é dissipado pelo propileno frio, que é introduzido através de bocais e uma placa de distribuição. Isso mantém as condições operacionais em torno de 3,5 MPa e 65°C, garantindo uma boa mistura do leito fluidizado e a homogeneidade do produto (WANG; HAN; XU, 2019). Da mesma forma que os demais processos de polimerização em leito fluidizado, existe um sistema de reciclo para monômero, composto por um compressor e um trocador de calor. Esse sistema também é utilizado como ponto de injeção de comonômeros de etileno para produção de HECOs, hidrogênio e nitrogênio, o qual serve de agente transportador de partículas para o leito fluidizado (SBAAEI; FOUAD; AHMED, 2022).

4.2.6 Processo Spherizone

Visando ampliar a gama de produtos e melhorar suas propriedades, o processo Spherizone foi trazido pela Basell no início dos anos 2000 como uma evolução do já consagrado Spheripol (SOARES; McKENNA, 2012), porém utilizando um novo conceito: O reator de circulação multizona (MZCR). Essa nova tecnologia trabalha com

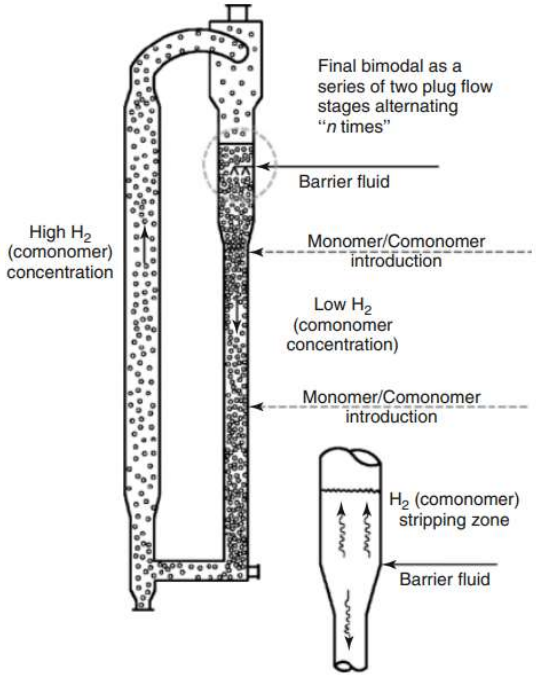
duas zonas de polimerização distintas (*riser* e *downer*) interconectadas e separadas por um ciclone conforme Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Reator MZCR



Fonte: Wang; Han; Xu, 2019.

Figura 10 – Reator MZCR em detalhes



Fonte: SOARES; Mckenna, 2012.

Na zona "*riser*", é mantida uma alta velocidade do gás, criando um leito fluidizado de alta velocidade que carrega as partículas até o ciclone que fica no topo e é responsável pela separação de resina e gás. A segunda zona do reator (*downer*), onde funciona como um leito empacotado em movimento, com alta densidade de partículas de polímero mantidas em queda pela ação da gravidade (WANG; HAN; XU, 2019). Para evitar que gases leves do *riser*, como H2 e etileno, entrem no *downer,* é feita injeção de propano, formando uma barreira de fluído mais denso, mantendo fluxo descendente no *downer*. Essa separação possibilita que as duas zonas operem em diferentes condições de polimerização dentro do mesmo reator, apresentando concentrações, temperaturas e pressões distintas. A concentração de H2 por exemplo, é maior na zona *riser,* o que permite a produção de homopolímeros bimodais utilizando um único reator, algo impossível até então (SOARES; McKENNA, 2012).

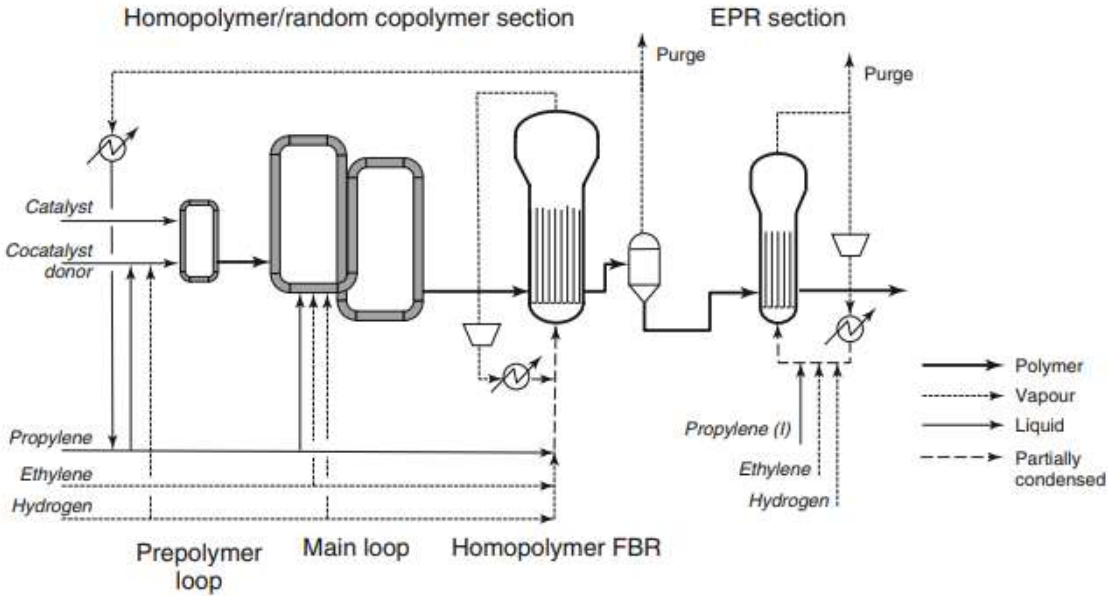
O equilíbrio de pressão entre as duas zonas é o que mantem a circulação contínua no reator, incluindo partículas de polímero ainda em crescimento. A repetida circulação dessas partículas em zonas com condições distintas, permite que sejam construídas

camadas de diferentes composições conforme circula por cada zona, tornando as cadeias mais interligadas e proporcionando características morfológicas únicas. Além dessas propriedades, o reator multizona possibilita ótimo controle de tempo de residência, o que também beneficia o controle morfológico e homogeneidade das partículas (SOARES; McKENNA, 2012).

4.2.7 Processo Borstar

O processo Borstar PP foi a solução multireator criada pela Borealis em 2000 (PAULIK et al., 2021) para a produção de diferentes tipos de polipropileno. Utilizando uma combinação já conhecida, de reatores duplos reatores *loop* e reatores de leito fluidizado, porém com a possível adição de mais reatores fase gás, conforme Figura 11. Essa tecnologia foi projetada para produzir homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos de alta performa.

Figura 11 – Processo Borstar



Fonte: SOARES; Mckenna, 2012.

O processo inicia com um pequeno *loop* de pré-polimerização que pode ser alimentado por catalisador seco ou suspenso em óleo, que opera entre 10 e 45°C (BERGSTRA et al., 2022), seguido por um *loop* principal que atinge temperaturas elevadas (até 95°C), com pressões que variam de 30 a 70 bar, possibilitando operar em condições que podem ser subcríticas ou supercríticas, com a última aumentando a solubilidade do hidrogênio e etileno no propileno líquido, evitando a formação de bolhas

de gás que poderiam prejudicar a transferência de calor, o que também reduz a chance de incrustações nas paredes do reator (SOARES; McKENNA, 2012). Essa eficiente remoção de calor traz alta produtividade e entrega um produto com estreita distribuição de peso molecular e baixo teor de cinzas (resíduos inorgânicos provenientes do catalisador ou contaminantes), que podem afetar negativamente a processabilidade e propriedades mecânicas e ópticas da resina. Diferente do processo Spheripol, que constrói a matriz do polímero nos reatores *loops* em fase líquida e utiliza o reator fase gás apenas para a produção de HECOs, o Borstar utiliza esse reator também para a produção de homopolímeros e copolímeros randômicos (WANG; HAN; XU, 2019). O uso de um leito fluidizado na produção de homopolímeros e copolímeros randômico permite a produção de RACOs mais "pegajosos", ou com maior adesividade do que seria possível em apenas um reator loop (SOARES; McKENNA, 2012).

Para o polipropileno de impacto, o processo utiliza um segundo ou até mesmo terceiro reator fase gás, onde a fase borracha de EPR é adicionada no polímero antes produzido. Esses reatores são menores que os utilizados na etapa anterior devido as maiores taxas de reação e menor tempo de residência requerido (SOARES; McKENNA, 2012).

O processo Borstar possui dois grandes destaques que fazem ser uma tecnologia única: a possibilidade de criar uma matriz trimodal (3 diferentes pesos moleculares) com o uso reator fase gás na primeira etapa de polimerização, o que entrega HECOs mais rígidos, sem perder a processabilidade (BERGSTRA et al., 2022); e a produção de bimodalidade de fases amorfas, onde cada reator fase gás opera em condições diferentes de copolimerização resultando em EPRs de propriedades distintas, onde podem até ser miscíveis. Essa nova possibilidade traz benefícios nas propriedades mecânicas e ópticas devido a estabilidade morfológica e otimização da adesão interfacial entre matriz e fases dispersas, trazendo melhor distribuição de tensão e maior durabilidade ao material (GAHLEITNER; TRANNINGER; DOSHEV, 2013).

5 CONCLUSÃO

As pesquisas contínuas em busca de propriedades aprimoradas e processos de produção mais eficientes, trouxeram avanços importantes para as tecnologias de polimerização do PP de impacto. As seis gerações de catalisadores Ziegler-Natta, o

desenvolvimento da polimerização em duas etapas combinando diferentes tipos de reatores e a concepção de novos equipamentos e condições de processo, possibilitaram grande evolução nas propriedades desse polímero.

A implementação de suportes de $MgCl_2$ e doadores de elétrons na terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta trouxe alta produtividade e estereoespecifidades, onde o uso de catalisadores com partículas esféricas e porosas, permitiu a produção de polímeros mais uniformes e com maior incorporação máxima de elastômeros. Já na geração seguinte, o desenvolvimento da tecnologia de granulação do reator, que permitia amplo controle na morfologia catalítica, trouxe melhor distribuição de comonômeros, além de melhor operabilidade dos processos. Em sua quinta geração trouxe doadores de elétrons mais eficazes, possibilitando distribuição de peso molecular mais amplas na fase amorfa, equilibrando rigidez e tenacidade. A sexta e atual geração trouxe novas possibilidades, onde o uso de diferentes *donors* para cada etapa de polimerização permite combinar características não usuais para formar produtos inovadores.

O desenvolvimento de processos multireatores marcaram uma nova fase das tecnologias de polimerização. As tecnologias Spheripol e Hypol combinam reatores *loop* em fase líquida, que mantém boa produtividade e uniformidade das partículas, com reatores fase gás, que permitem maior concentração de etileno e hidrogênio e geram alta incorporação de comonômeros na matriz do polímero. O processo Borstar apresenta uma versão semelhante, porém aprimorada, utilizando um reator fase gás em conjunto dos *loops* para a primeira etapa de polimerização, possibilitando a produção de polímeros trimodais e a geração de HECOs mais rígidos, mantendo boa processabilidade. A criação de reatores multizona também trouxe grandes avanços, mantendo a partícula em circulação por duas diferentes condições de polimerização, gera polímeros bimodais com características morfológicas inéditas.

Algumas das limitações observadas durante essa pesquisa incluíram o acesso restrito a determinadas fontes ou artigos pagos, o que pode ter restringido a abrangência da revisão bibliográfica. Além disso, as constantes pesquisas e inovações da área petroquímica podem ter resultados recentes ainda não amplamente documentados, deixando uma possível lacuna nas informações analisadas.

Dessa forma, percebemos que os avanços nas tecnologias de polimerização do PP de impacto foram impulsionados pelas sucessivas gerações de catalisadores Ziegler-Natta

e pelo contínuo aprimoramento de processos multireatores e *design* de novos reatores, tendo trazido não apenas maior controle e qualidade às propriedades dos polímeros, mas expandindo suas aplicações e atendendo às demandas de indústrias exigentes como a automotiva, de embalagens, materiais isolantes e produtos médicos.

Referências:

BERGSTRA, Michiel F.; DENIFL, Peter; GAHLEITNER, Markus; JEREMIC, Dusan; KANELLOPOULOS, Vasileios; MILEVA, Daniela; SHUTOV, Pavel; TOULOUPIDIS, Vasileios; TRANNINGER, Cornelia. **Polymerization in the Borstar Polypropylene Hybrid Process: Combining Technology and Catalyst for Optimized Product Performance**. *Polymers*, v. 14, n. 4763, 2022.

CAVALCANTE, L. T. C.; OLIVEIRA, A. A. S. **Métodos de revisão bibliográfica nos estudos científicos**. Psicologia em Revista, 26(1), 83-102, 2020. Disponível em: https://pepsic.bvsalud.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1677-11682020000100006. Acesso em 09 out. 2024.

GAHLEITNER, Markus; TRANNINGER, Cornelia; DOSHEV, Petar. **Designing Polymer Properties**. 2014.

GAHLEITNER, Markus; TRANNINGER, Cornelia; DOSHEV, Petar. **Heterophasic Copolymers of Polypropylene: Development, Design Principles, and Future Challenges**. Borealis Polyolefine GmbH, Innovation Headquarters, Sankt Peterstrasse 25, 4021, Linz, Austria. 2013.

HOSSAIN, Md. Tanvir; SHAHID, Md. Abdus; MAHMUD, Nadim; HABIB, Ahasan; RANA, Md. Masud; KHAN, Shadman Ahmed; HOSSAIN, Md. Delwar. **Research and Application of Polypropylene: A Review**. 2023

KETIN, Sonja; ANDREJIĆ, Marko; LUTOVAC, Mitar; BIOČANIN, Rade. **Future of technology of polymerization production (Polypropylene)**. In: **Савремени материјали 2019**, Бања Лука, 1-3. септембар 2019.

MADDAH, Hisham A. **Polypropylene as a Promising Plastic: A Review**. American Journal of Polymer Science, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2016.

MITSUI CHEMICALS INC. **Hypol-II for Licensed PP Technology**. License Division Mitsui Chemicals Inc., 2018. Disponível em:

https://jp.mitsuichemicals.com/content/dam/mitsuichemicals/sites/mci/documents/en/techno/license/pdf/pp_process.pdf.coredownload.inline.pdf. Acesso em 25 out. 2024.

PAULIK, Christian; TRANNINGER, Cornelia; WANG, Jingbo; SHUTOV, Pavel; MILEVA, Daniela; GAHLEITNER, Markus. **Catalyst Type Effects on Structure/Property Relations of Polypropylene Random Copolymers**. Macromolecular Chemistry and Physics, 2021.

SBAAEI, Eslam S.; FOUAD, Mai M. Kamal; AHMED, Tamer S. **Dynamic Modeling and Analysis of Process Constraints for Improvement for an Industrial Unipol® Polypropylene Fluidized Bed Reactor**. Arabian Journal for Science and Engineering, v. 47, p. 6135-6154, 2022.

SOARES, João B. P.; McKENNA, Timothy F. L. **Polyolefin Reaction Engineering**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.

WANG, Xiong; HAN, Xiaoyu; XU, Renwei. **Versatile Propylene-Based Polyolefins with Tunable Molecular Structure through Tailor-Made Catalysts and Polymerization Process**. 2019.

WANG, Xiong; XU, Renwei; KANG, Wenqian; FAN, Jie; HAN, Xiaoyu; XU, Yunbo. **Versatile Polypropylene Copolymers from a Pilot-Scale Spheripol II Process**. Lanzhou Petrochemical Research Center, Petrochemical Research Institute, PetroChina, Lanzhou, China, 2020.

YANG, Kai et al. **Enhanced Morphology-Dependent Tensile Property and Breakdown Strength of Impact Polypropylene Copolymer for Cable Insulation**. *Materials*, v. 13, n. 3935, p. 1-13, 2020.